

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**USO DE CARBONIZADOS DE HUESOS DE PECES PLECO
PARA LA REMOCIÓN DE FLUORUROS EN SOLUCIONES
ACUOSAS**

T E S I S

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA Y GESTIÓN DEL AGUA

Presenta:

ING. SERGIO ARMANDO CRUZ BRIANO

Asesor:

DR. NAHÚM ANDRÉS MEDELLÍN CASTILLO

San Luis Potosí, S. L. P.

Febrero de 2018



AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de conservar a toda mi familia para compartir este logro con ellos.

A mis padres María del Carmen Briano Olvera y Miguel Cruz Fraga con todo mi amor por enseñarme los buenos valores y por brindarme su apoyo para alcanzar cada uno de mis objetivos.

A mis hermanos por su afecto, apoyo y por estar a cada momento conmigo.

A mi tía Catalina Briano Olvera por su apoyo incondicional. Siendo un ejemplo a seguir.

A mis amigos, por la amistad que nos ha unido por contar siempre con ustedes.

A mi asesor Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo por apoyarme y guiarme en esta etapa de mi desarrollo académico.

A cada uno de mis profesores por las experiencias y conocimiento compartidos.

A quienes ocupan un lugar en mi vida y que han contribuido a la culminación de esta meta.

AGRADECIMIENTOS DE APOYO TÉCNICO

AL Dr. Roberto Leyva Ramos por su apoyo en la obtención de los análisis por TGA, titulaciones potenciométricas, fisisorción de nitrógeno, espectroscopia de absorción atómica y la caracterización del agua de pozo y por permitirme hacer uso de sus equipos de laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas para realizar diversas pruebas de caracterización del material.

A la Q.F.B. Jovita Mendoza Barrón y a la Q.F.B. Alma Guadalupe de Lira Santillán, por su apoyo en el análisis de muestras de agua de pozo y por la capacitación en diversas técnicas de análisis que se emplearon en este trabajo de tesis.

A la M.C. Diana Villela Martínez, M.C. Damarys Haidee Carrales Alvarado y al M.C. Pedro Coronado Oyervide por su apoyo en la determinación de la concentración de los sitios activos, así como en los análisis termogravimétricos y los análisis por fisisorción de nitrógeno de los adsorbentes en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas.

A la L.Q. Laura Guadalupe Hernández de la Rosa y a la L.Q. Gloria Korina Loredo Martínez por su apoyo en el análisis por espectroscopía de absorción atómica de flama y emisión de plasma, también por la determinación de TOC en diversas muestras.

Al Dr. Antonio Aragón Piña y a la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado por su cooperación tanto en la interpretación como en la realización de los análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

A la Dra. Erika Padilla Ortega por su ayuda en el análisis e interpretación de las pruebas de espectroscopia Raman y difracción de rayos X.

Al Ing. Francisco Galindo Murillo por su apoyo en el análisis de difracción de rayos X.

Al Dr. Arturo Torres Dosal por su gran apoyo durante la estancia realizada en el Colegio de la Frontera Sur, y por brindar gran parte de su tiempo en el recorrido realizado para la recolección de los peces, en mostrarme como sacrificar a los peces, así como facilitarme el uso de los equipos utilizados en la síntesis de los carbonizados de huesos obtenidos.

Al Dr. Juan Carlos Moreno Piraján y a la Dra. Jenny Paola Rodríguez Estupiñán y su grupo de investigación por haberme permitido colaborar con ellos durante la estancia de investigación realizada en la Universidad de los Andes. Gracias por todo su apoyo y haberme hecho sentir como en casa.

AGRADECIMIENTOS A LAS SIGUIENTES INSTITUCIONES:

Atención a Problemas Nacionales PDCPN-2016

No. 3947 “APROVECHAMIENTO DE PECES DIABLO (LORICARIIDAE) PARA SU USO EN LA
REMOCIÓN DE CONTAMINANTES DE SOLUCIONES ACUOSAS”

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Facultad de Ingeniería

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Beca No. 713585

Beca Mixta No. 713585

Espacio Común de Educación Superior (ECOES)

Programa Nacional de Movilidad Estudiantil

Universidad de la Frontera Sur, Campus San Cristóbal de las Casas

Universidad de Los Andes, Bogotá, Colombia

Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría

Departamento de Química

Universidad de Los Andes, Bogotá, Colombia

ÍNDICE

	Página
Agradecimientos	i
Índice de tablas	ix
Índice de figuras	x
Resumen	xiii
INTRODUCCIÓN	1
1 ANTECEDENTES SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS, USOS DE CARBONIZADOS DE HUESO Y LOS PECES PLECO	5
1.1 Importancia del agua	5
1.2 Fluoruros	6
1.2.1 Propiedades químicas	6
1.2.2 Presencia de fluoruros en agua	7
1.2.3 Usos y fuentes de contaminación	8
1.2.4 Normativas de control de fluoruros	9
1.2.5 Efectos adversos de los fluoruros a la salud	10
1.3 Métodos de remoción de fluoruros	11
1.4 Proceso de adsorción	15
1.5 Isotermas de adsorción	17
1.5.1 Isoterma de Langmuir	18
1.5.2 Isoterma de Freundlich	18
1.5.3 Isoterma de Prausnitz-Radke	19
1.5.4 Isotermas de adsorción multicomponente	19
1.6 Adsorción de fluoruros	24
1.6.1 Materiales adsorbentes de fluoruros	24
1.6.2 Estudios de adsorción de fluoruros	25
1.7 Carbonizado de hueso	29

1.7.1	Uso de carbonizados de hueso para la remoción de diversos contaminantes	30
1.7.2	Adsorción de fluoruros sobre carbonizado de hueso	32
1.8	Peces pleco o diablo	35
	OBJETIVOS	39
	Objetivo general	39
	Objetivos específicos	39
2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE LAS SÍNTESIS DE LOS CARBONIZADOS Y LA DETERMINACIÓN DE SUS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y DE TEXTURA ASÍ COMO LA EVALUACIÓN EN PROCESOS DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS	41
2.1	Síntesis de carbonizados de hueso de peces pleco	41
2.1.1	Pirólisis en horno tubular con flujo de N ₂	41
2.1.2	Carbonización en mufla	42
2.2	Porcentaje de rendimiento de la síntesis de los carbonizados de hueso	45
2.3	Pre-tratamiento de los carbonizados de hueso	45
2.4	Determinación de propiedades de textura y fisicoquímicas	46
2.4.1	Análisis por fisisorción de Nitrógeno	46
2.4.2	Determinación del punto de carga cero (PCC)	48
2.4.3	Determinación de sitios activos	48
2.4.4	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	49
2.4.5	Caracterización por espectroscopia infrarroja (IR)	50
2.4.6	Análisis termogravimétrico (TGA)	51
2.4.7	Análisis por difracción de rayos X (DRX)	51
2.4.8	Análisis por espectroscopia Raman	52
2.4.9	Entalpía de inmersión	53
2.5	Equilibrio de adsorción de fluoruros sobre carbonizados de hueso de peces pleco.	54
2.5.1	Método de análisis de fluoruro en solución acuosa	54
2.5.2	Método para la obtención de datos experimentales de las isotermas de adsorción de fluoruros	56

2.5.3	Método para la obtención de datos experimentales de las isotermas de desorción de fluoruro	57
2.6	Sistema binario de adsorción de fluoruros y Cd(II) sobre carbonizado de hueso	58
2.7	Remoción de fluoruros en agua de pozo por medio de carbonizado de hueso	59
2.7.1	Cantidad de materia orgánica contenida en el agua de pozo	60
2.7.1.1	Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	60
2.7.1.2	Determinación del Carbono Orgánico Total (TOC)	62
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL USO DE CARBONIZADOS DE HUESO DE PECES PLECO PARA LA REMOCIÓN DE FLUORUROS EN SOLUCIONES ACUOSAS	63
3.1	Rendimiento en la síntesis de carbonizados de huesos	63
3.2	Efecto de la temperatura de síntesis de los carbonizados de hueso sobre la capacidad de adsorción de fluoruros	64
3.3	Propiedades de textura y fisicoquímicas	67
3.3.1	Propiedades de textura	67
3.3.2	Punto de carga cero de los diferentes carbonizados de hueso	71
3.3.3	Sitios activos	72
3.3.4	Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido	73
3.3.5	Análisis por espectroscopia infrarroja	80
3.3.6	Análisis termogravimétrico	84
3.3.7	Difracción de rayos X	88
3.3.8	Análisis por espectroscopía Raman	91
3.3.9	Entalpía de inmersión	92
3.4	Isotermas de adsorción de fluoruros	99
3.4.1	Efecto del pH	101
3.4.2	Efecto de la temperatura	103
3.5	Reversibilidad del proceso de adsorción de fluoruros	105
3.6	Isotermas multicomponente de adsorción de F ⁻ -Cd(II) en solución acuosa	106
3.7	Remoción de fluoruros en agua de consumo humano	112

3.8 Mecanismo de adsorción de fluoruros y Cd(II) sobre carbonizados de hueso de peces pleco	117
CONCLUSIONES	119
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Ventajas y desventajas de los métodos de remoción de fluoruros en solución acuosa	14
Tabla 2. Preparación de la curva de calibración con la solución de biftalato de potasio (BP) de 1000 mg DQO/L	61
Tabla 3. Porcentaje de rendimiento de la síntesis de los carbonizados de hueso	63
Tabla 4. Propiedades de textura de los huesos y carbonizados de huesos de peces pleco	71
Tabla 5. Sitios activos de los huesos y carbonizados de huesos de peces pleco	73
Tabla 6. Entalpía de inmersión de los líquidos de mojado: Benceno, hexano, ciclohexano y alfa pineno	94
Tabla 7. Diámetro y estructura de los líquidos de mojado	96
Tabla 8. Factor hidrofílico y entalpía de inmersión con líquidos polares	96
Tabla 9. Parámetros de los modelos de las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke con CH500	100
Tabla 10. Parámetros de los modelos de las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke con CHA	100
Tabla 11. Parámetros de los modelos de isotermas multicomponente de la adsorción binaria de F ⁻ -Cd(II) en CHA	109
Tabla 12. Parámetros fisicoquímicos del agua recolectada en la comunidad La Laborcilla	113
Tabla 13. Pruebas de remoción de fluoruros y concentración de parámetros fisicoquímicos en agua de pozo empleando CH500 a T= 25 °C y sin control de pH	115
Tabla 14. Masa de fluoruro adsorbida, DQO y TOC para diferentes dosis de adsorbente	116

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Horno tubular marca Carbolite, modelo CTF-1200°C, empleado para la pirólisis de los huesos de peces pleco.	41
Figura 2. Captura de peces pleco en el Río Usumacinta, Tabasco.	42
Figura 3. Aletas y colas de peces pleco.	43
Figura 4. Huesos de pez pleco en ebullición en solución de 6:1 de agua desionizada y peróxido de hidrógeno.	43
Figura 5. Huesos obtenidos con la solución de peróxido de hidrógeno.	43
Figura 6. Secado de huesos en estufa Thelco model 6M a 50 °C.	44
Figura 7. Acondicionamiento de huesos en el desecador.	44
Figura 8. Carbonización de huesos a 500 °C en mufla marca Felisa modelo FE-363.	44
Figura 9. Acondicionamiento de los carbonizados de huesos en el desecador.	45
Figura 10. Pre-tratamiento de los carbonizados de hueso de pez pleco.	45
Figura 11. Técnica calorimétrica empleada para caracterizar los sólidos.	54
Figura 12. Efecto de la temperatura de pirólisis sobre la capacidad de adsorción de fluoruros.	65
Figura 13. Efecto de la temperatura de carbonización sobre la capacidad de adsorción de fluoruros de HA, HC, CHA y CHC.	66
Figura 14. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K de: (a) H; (b) CH400; (c) CH500; (d) CH600; (e) CH700; (f) CH800; (g) HA; (h) HC; (i) CHA; (j) CHC.	68
Figura 15. Fotomicrografías de H. (a) 2000x y (b) 5000x.	74
Figura 16. Fotomicrografías de CH400. (a) 25x y (b) 2000x.	74
Figura 17. Fotomicrografías de CH500. (a) 200x y (b) 2000x.	75
Figura 18. Fotomicrografías de CH600. (a) 110x y (b) 2000x.	75
Figura 19. Fotomicrografías de CH700. (a) 200x y (b) 2000x.	76
Figura 20. Fotomicrografías de CH800. (a) 200x y (b) 2000x.	76
Figura 21. Fotomicrografías de CHCF (a) 300x y (b) 2000x.	77
Figura 22. Fotomicrografías de (a) CHA, (b) CHAF, (c) CHACd y (d) CHAF-Cd a 1000x.	78
Figura 23. Microanálisis por EDS correspondiente al análisis puntual en una partícula de: (a) CHA; (b) CHAF; (c) CHACd y (d) CHAF-Cd.	79
Figura 24. Espectros infrarrojos de H y de los carbonizados sintetizados a diferentes temperaturas.	81

Figura 25.	Espectros infrarrojos de HA, HC, CHA y CHC.	81
Figura 26.	Espectros infrarrojos de H, CH500 y CHCF.	83
Figura 27.	Espectros infrarrojos de CHA, CHAF, CHACd y CHAF-Cd.	84
Figura 28.	Curvas del análisis termogravimétrico de las muestras CH400, CH500, CH600, CH700 y CH800. (a) % de pérdida de peso. (b) Velocidad de pérdida de peso.	85
Figura 29.	Termograma de H, CH500 y CHCF.	87
Figura 30.	Termogramas de CHA, CHF, CHACd y CHAF-Cd.	88
Figura 31.	Difractogramas de los carbonizados sintetizados a distintas temperaturas.	89
Figura 32.	Difractogramas de H, CH500 y CHCF.	90
Figura 33.	Difractogramas de CHA, CHAF, CHACd y CHAF-Cd.	91
Figura 34.	Espectro Raman de HA.	92
Figura 35.	Relación entre las entalpías de inmersión de Benceno, hexano, ciclohexano y alfa pineno con los parámetros texturales evaluados por fisiorción de N ₂ . a) Área específica, b) volumen de poro y c) diámetro de poro.	95
Figura 36.	Correlación entre el factor hidrofílico y la cantidad total de grupos superficiales.	97
Figura 37.	Relación entre la entalpía de inmersión de HNO ₃ y los sitios básicos.	98
Figura 38.	Relación entre la entalpía de inmersión de NaOH y los sitios ácidos.	98
Figura 39.	Efecto del pH en la capacidad de adsorción de fluoruros en a) CH500; b) CHA.	101
Figura 40.	Efecto de la Temperatura en la capacidad de adsorción de fluoruros en CH500.	103
Figura 41.	Isoterma de adsorción-desorción de fluoruro sobre CH500 a diferentes valores de pH y T=25 °C.	106
Figura 42.	Isoterma de adsorción de a) F ⁻ a diferentes isoconcentraciones de Cd(II) y b) Cd(II) a diferentes isoconcentraciones de F ⁻ sobre CHA a pH=5 y T=25°C.	107
Figura 43.	Isoterma de adsorción a) de F ⁻ en presencia de Cd(II) y b) de Cd(II) en presencia de F ⁻ sobre CHA a pH=5 y T=25°C. Las superficies representan la ecuación EFMI.	110
Figura 44.	Relación de capacidades de adsorción (Rq) y la concentración inicial en el sistema binario para la eliminación de (a) fluoruro y (b) Cd(II).	111
Figura 45.	Adsorción de fluoruros en agua de pozo variando la masa de CH500	116



RESUMEN

En este trabajo se estudió la adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbonizados de hueso preparado a partir de huesos de peces pleco. Los huesos fueron sintetizados por pirólisis con flujo de N₂ a distintas temperaturas (400 a 800 °C) y por carbonización en mufla a 500 °C. Se obtuvieron las propiedades fisicoquímicas para cada uno de los carbonizados obtenidos y se investigó su capacidad para adsorber fluoruro en solución acuosa. El carbonizado de hueso sintetizado por pirólisis a 500 °C fue el que tuvo la mayor eficiencia en la remoción de fluoruros. Para este carbonizado, se estudiaron los efectos del pH y temperatura. También, se estudió la reversibilidad del proceso de adsorción de fluoruros sobre dicho carbonizado. Por otro lado, para el carbonizado de hueso carbonizado en la mufla se evaluó su capacidad de adsorción de fluoruro en agua de pozo, variando la dosis del adsorbente. Además, se realizaron pruebas de adsorción multicomponente de Cd (II) y fluoruro sobre este material.

En la caracterización de los carbonizados de hueso por microscopía electrónica se pudo observar que la topografía no es uniforme y que superficie de las partículas de los adsorbentes presenta fracturas y rugosidades. El análisis infrarrojo mostró que los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbonizados de hueso son los grupos PO₄⁻³, CO₃²⁻ y OH⁻. El análisis de difracción de rayos X detectó la fase cristalina presente en los carbonizados de hueso y mostró que está constituido esencialmente de hidroxiapatita [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂].

Los análisis termogravimétricos del precursor y los carbonizados revelaron el contenido de humedad, la descomposición de la matriz orgánica y carbonatos, la deshidroxilación de la hidroxiapatita y la estabilidad térmica de las muestras.

La capacidad del carbonizado de hueso para adsorber fluoruro es considerablemente dependiente del pH de la solución, disminuyendo al aumentar el pH. La máxima capacidad de adsorción ocurre a un pH de 5 y disminuye aproximadamente 5 veces al aumentar el pH de 5 a 9. El efecto del pH se explicó en base a las interacciones electrostáticas entre la superficie de los adsorbentes y el ion fluoruro. A pH menores que el PCC la superficie del adsorbente está cargada positivamente y los aniones fluoruro son atraídos a la superficie.

En caso contrario, a pH mayores que el PCC la superficie se carga negativamente y los iones fluoruro son repelidos ocasionando que la capacidad de adsorción disminuya al aumentar el pH.

En el proceso de desorción, se encontró que el fluoruro se desorbe del carbonizado de hueso pero el equilibrio de adsorción no es completamente reversible y el pH juega un papel muy importante, ya que al aumentar el pH se desorbe mayor cantidad de fluoruro.

En la remoción de fluoruro del carbonizado de hueso en agua de pozo se observó que el porcentaje de adsorción aumentó de 69.03 a 98.7 % al incrementar la dosis del adsorbente de 0.05 a 8 g.

La adsorción multicomponente mostró que existe una disminución de la capacidad de adsorción de fluoruro al aumentar la concentración de Cd (II). Por otro lado, la capacidad de adsorción de Cd (II) no se vio afectada al aumentar la concentración de fluoruro.

La adsorción de fluoruro sobre carbonizado de hueso ocurre por atracción electrostática, intercambio iónico y quimisorción.

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos naturales más importantes en el planeta debido a su utilidad, por lo cual existe una preocupación mundial de primer orden con respecto a su disponibilidad, conservación y preservación.

El total del agua del planeta está distribuida en un 97.5 % como agua salada y sólo el 2.5 % es agua dulce. De la cantidad de agua dulce, casi el 70 % no está disponible para consumo humano debido a que se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo y del agua que técnicamente está disponible para consumo humano, sólo una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración (CONAGUA, 2011).

La composición química natural de las aguas puede verse alterada por actividades humanas tales como agrícolas, ganaderas e industriales. La consecuencia de este cambio se da por la incorporación de sustancias de diferente naturaleza a través de vertidos de aguas residuales o debido al paso de las aguas por terrenos tratados con productos agroquímicos o contaminados.

Entre los compuestos más comunes que se pueden encontrar en las aguas dulces se encuentran los carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, cloruros, nitratos, fosfatos, silicatos y fluoruros, metales pesados y gases disueltos como oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono.

Los fluoruros son compuestos binarios, es decir, sales de flúor y otro elemento, comunes en el agua debido a su electronegatividad y su polaridad. Estos son necesarios para prevenir enfermedades dentales, pero en exceso en el agua de consumo humano pueden provocar enfermedades graves como la fluorosis dental y esquelética, daño reproductivo y daño neurológico. El fluoruro está presente naturalmente en sistemas de agua públicos como resultado de la esorrentía de la erosión de rocas y suelos que contienen flúor y la lixiviación del suelo a las aguas subterráneas. También, se encuentra en algunos comestibles y en el aire principalmente proveniente de la producción de fertilizantes de fosfato o de la combustión de sustancias inflamables que lo contengan. La deposición atmosférica de las emisiones que contienen flúor de las centrales eléctricas de carbón y

otras fuentes industriales también contribuye a las cantidades que se encuentran en el agua. Los fluoruros son ampliamente utilizados en muchos procesos manufactureros y está presente en grandes cantidades en los efluentes de la manufactura de vidrio, operaciones de electroplateado, aluminio, producción de acero y la manufactura de componentes electrónicos.

Los países del mundo con mayor contaminación por fluoruros en agua son Canadá, Estados Unidos, México, Brasil, China, Pakistán, Japón, España, India, Uganda, Sudáfrica, Kenia, Tanzania, entre otros. En México, en diversos estados tales como Aguascalientes, Chihuahua, Coahuila, Durango, Guanajuato, Sonora, Zacatecas, San Luis Potosí y Jalisco se puede encontrar agua de uso y consumo humano contaminada con niveles de fluoruros superiores a 1.5 mg/L los cuales exceden el límite máximo permisible de este contaminante en el agua.

Existen diversos métodos para la remoción de fluoruros de soluciones acuosas siendo los más utilizados la precipitación y/o coagulación química con sales de calcio y aluminio, uso de resinas poliméricas de intercambio iónico, la adsorción, ósmosis inversa y electrodiálisis. La adsorción es un proceso por la cual las moléculas de un soluto (adsorbato) pasan desde la fase acuosa hasta la superficie de un sólido que actúa como sorbente (adsorbente). De esta forma, el contaminante se acumula en la superficie del adsorbente y se reduce la concentración del contaminante en la solución. La adsorción es uno de los métodos para la remoción de fluoruros más eficiente debido a su bajo costo, gran capacidad de remoción, disponibilidad de los adsorbentes, con menor impacto al medio ambiente y facilidad de operación. Las técnicas de adsorción son capaces de eliminar el fluoruro hasta un 90 %.

Diversos materiales se han empleado en la adsorción de fluoruros de soluciones acuosas entre los que se encuentran el hueso de caracol, alúmina activada, carbón activado, bauxita activada, resinas de intercambio iónico, zeolitas sintéticas y otros minerales, carbonizado de hueso e hidroxiapatita. Los carbonizados de hueso han resultado ser prometedores adsorbentes en la remoción de fluoruros debido a sus propiedades físicas, químicas y estructurales. Estos materiales se consideran un adsorbente mixto constituido

por fosfato de carbono y calcio en forma de hidroxiapatita. La capacidad de adsorción de los carbonizados de hueso se le atribuye a la presencia de la hidroxiapatita cuya fórmula química es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Para la preparación de los carbonizados se han empleado huesos de ganado vacuno, pollo, res y peces y se ha demostrado su potencial para la remoción de fluoruros. Las ventajas del carbonizado de hueso es que proviene de un material de desecho, presenta alta disponibilidad, bajo costo y la capacidad de adsorber diferentes contaminantes.

Los peces pleco (Loricariidae) son originarios de la cuenca del Amazonas en Sudamérica, pero actualmente se encuentran en México como una especie exótica, se localizan en el río Mezcala, en la cuenca del río Balsas; en Tecpatán, Chiapas, en la cuenca del río Grijalva, en varias localidades cercanas a Villahermosa, Tabasco, principalmente en el río Usumacinta y sus vertientes, así como en la presa Infiernillo y el río Balsas.

En los últimos años ésta especie se ha expandido rápidamente debido a su alta tasa de dispersión y significativa proliferación de sus poblaciones. Al ser una especie invasora, ha propiciado impactos negativos en los ecosistemas y en la economía de las comunidades pesqueras al desplazar a las especies nativas y se destaca que por ser una especie exótica no cuenta con depredadores naturales, lo que ha incrementado su potencial invasor. Actualmente, los peces pleco se utilizan como alimento humano, para la preparación de harina de pescado, fertilizante, alimento para ganado y/o abono orgánico. Debido a la falta de aprovechamiento de este pez y a sus impactos ambientales negativos tanto en los ecosistemas como para la sociedad pesquera, se han buscado usos alternativos a este pez para controlar o erradicar su población. Es por ello que se busca aprovechar los huesos de estos peces para la preparación de adsorbentes en forma de carbonizados para la remoción de contaminantes del agua.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es evaluar el uso potencial del pez pleco en la preparación de carbonizados de hueso como una alternativa para la remoción de fluoruros de soluciones acuosas. Además, se estudiará el equilibrio de adsorción de este contaminante sobre los carbonizados de hueso y se evaluarán sus propiedades fisicoquímicas para relacionarlas con el mecanismo de adsorción.

1. ANTECEDENTES SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS, USOS DE CARBONIZADOS DE HUESO Y LOS PECES PLECO

1.1 Importancia del Agua

Dada la importancia del agua para la vida de todos los seres vivos, y debido al aumento de las necesidades de ella por el continuo desarrollo de la humanidad, la contaminación causada por las industrias, uso ineficiente del agua, uso excesivo de agroquímicos, falta de plantas de tratamiento de aguas negras y residuales industriales y erosión de suelos por la deforestación, han obligado al hombre a proteger este recurso y evitar toda influencia nociva sobre las fuentes de este recurso (Medellín-Castillo, 2009).

Los océanos constituyen aproximadamente el 97 % del agua de la Tierra. La mayoría del agua restante está en forma de hielo o nieve sólida en ambos polos. Por lo que solo el 3 % del agua de la Tierra se encuentra como vapor de agua y nubes en la atmósfera, en la superficie de lagos, arroyos, depósitos y acuíferos subterráneos (Vázquez-Guerrero, 2014). Por otro lado, en el mundo, la mayoría de los países obtiene el agua para uso y consumo humano de fuente subterráneas, solo en países donde su precipitación es muy abundante, la mayor contribución proviene de agua superficial (Acosta-Herrera, 2014).

La disponibilidad de agua, determina el desarrollo de los países en el transcurso del tiempo, gran parte del mundo padece una escasez crónica del agua, debido a la falta de este recurso y su mal uso en diversas actividades (Vázquez-Guerrero, 2014).

Las actividades humanas contaminan o consumen una gran cantidad de agua. A escala mundial, la mayoría del uso del agua se da en el sector agrícola, pero también hay grandes volúmenes de agua consumida y contaminada en los sectores industrial y doméstico. (WWAP, 2009).

La contaminación natural y antropogénica de las fuentes de agua conlleva consecuencias graves a la salud humana y desarrollo económico. Por esta razón, es prioritario que se investiguen nuevas tecnologías para la prevención de la contaminación y tratamiento de agua potable y residual.

1.2 Fluoruros

1.2.1 Propiedades químicas

De todos los elementos químicos en la tabla periódica, el flúor es el más electronegativo y reactivo (Camargo, 2003; Tovar-García, 2014), es un elemento que pertenece a la familia de los halógenos; es un gas amarillo pálido tóxico; no se encuentra en estado libre en la naturaleza debido a su alta reactividad (Barbier et al., 2010; Habuda-Stanić et al., 2014), la cual, es atribuida a la baja energía del enlace F-F (38 kcal/mol o 159 kJ/mol) comparada con la alta energía de enlace que tiene el flúor con otros átomos (Barbier et al., 2010).

El flúor es un ión abundante en la corteza terrestre; comúnmente se encuentra asociado y forma fluoruros en rocas (Trejo-Vázquez et al., 1997; Galicia-Chacón et al., 2011). El flúor suele combinarse con metales para producir fluoruros tales como el fluoruro de sodio y de calcio, ambos sólidos de color blanco y también se combina con hidrógeno para producir fluoruro de hidrógeno, un gas incoloro (ATSDR, 2004). El mineral de fluoruro más común en la corteza terrestre es el espato flúor, que contiene fluorita o fluoruro de calcio, criolita y apatita; generalmente es un compuesto de calcio, carbonatos y sulfatos (Trejo-Vázquez et al., 1997; Galicia-Chacón et al., 2011).

El fluoruro (F^-) es un anión de flúor caracterizado por un pequeño radio, gran tendencia a comportarse como ligando y una gran facilidad para formar un gran número de diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos en suelo, rocas, aire, plantas y animales. Algunos de estos compuestos son bastante solubles en agua, por lo que el fluoruro está presente en las aguas superficiales y subterráneas (Habuda-Stanić et al., 2014).

El ion fluoruro, como ligando fuerte en agua, forma una serie de complejos solubles con iones metálicos polivalentes tales como Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} y Ca^{2+} debido al pH del medio. También, puede formar complejos en forma de hidróxido con el boro $[BF_n(OH)_{4-n}]^-$, sílice (SiF_4 y SiF_6^{2-}) y otros complejos fuertes con berilio, uranio, vanadio y otros elementos de la Tierra (Sivasankar, 2016). Algunos de los iones complejos que forma son AlF^{+2} , AlF_2^+ , AlF_3^0 , AlF_4^- , AlF_6^{-3} , SiF_6^{-2} , MnF_3^- , ZrF_6^{-2} , ThF_6^{-2} (Usunoff, 1996).

1.2.2 Presencia de fluoruros en agua

La contaminación de agua destinada al consumo humano por fluoruros es un problema relevante a nivel mundial (Xiaoli et al., 2010; Galicia-Chacón et al., 2011; Mutchimadilok et al., 2014; Zendehtdel et al., 2017) que se presenta en varias regiones del Norte de África, China, México y Asia (Zendehtdel et al., 2017). Dado que el fluoruro está presente en varios minerales naturales y depósitos geoquímicos, puede ser lixiviado por el agua de lluvia (PaliShahjee et al., 2013). Los minerales que contribuyen al fluoruro en las aguas subterráneas incluyen feldespatos (albita), biotita, hornblenda, riebeckita, aegirina, esfeno, epidota, muscovita y apatita (Sivasankar, 2016). El agua al estar en contacto con los suelos, disuelve estos compuestos y minerales, lo que resulta en la presencia de fluoruro en los acuíferos, cuyas concentraciones se incrementan en presencia de cesio, litio, cloro, bromo (Galicia-Chacón et al., 2011; Tovar-García, 2014) contaminando así el agua subterránea y superficial (PaliShahjee et al., 2013).

Todas las aguas contienen fluoruros en concentraciones variables debido a la presencia universal del flúor en la corteza terrestre. El agua del mar contiene cantidades de fluoruros que varían entre 0.8 y 1.4 mg/L. La proporción de fluoruros que ingresa en los recursos hídricos procedente del mar o por la contaminación atmosférica es extremadamente pequeña en comparación con la procedente de rocas y suelos. Las aguas dulces presentan diversas concentraciones que provienen de los fluoruros alcalinos (Tovar-García, 2014).

La contaminación por fluoruro se ha observado en sistemas naturales de agua en grandes áreas en Asia, África, América, Europa, en donde la concentración de fluoruro puede variar de 0.01 a 3 mg/L en agua dulce y entre 1 a 35 mg/L en agua subterránea (Swarupa-Tripathy et al., 2006). Las aguas de mayor contenido de fluoruros, corresponden a los 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 (Tovar-García, 2014).

La eliminación de fluoruro del agua es importante debido a los efectos nocivos que provoca (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012), por lo que existe una necesidad

urgente de tratar el agua potable contaminada con flúor para que sea segura para el consumo humano (Swarupa-Tripathy et al., 2006).

1.2.3 Usos y fuentes de contaminación

Las fuentes de contaminación de fluoruro en el agua son las descargas industriales de las industrias de aluminio, fosfatos, carbón (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012), cobre, níquel, fertilizantes, ladrillos, azulejos (Sivasankar, 2016), cerámica, zinc, acero, berilio, petróleo, células solares fotovoltaicas, vidrio, semiconductores de alta tecnología basada en silicio, incineración de residuos municipales a través de las emisiones de HF causadas por la incineración de plástico fluorados, textiles fluorados o descomposición de CaF_2 en los lodos de desecho (Habuda-Stanić et al., 2014), grafito de alta pureza, electrólisis de alúmina (Swarupa-Tripathy et al., 2006), agua, alimentos, aire, medicamentos y cosméticos (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012). También, por procesos de combustión en las industrias se puede liberar fluoruro de hidrógeno al aire, que acaba depositándose en el suelo o en el agua como iones fluoruro (ATSDR, 2004).

Aunque las fuentes antropogénicas desempeñan un papel importante en la contaminación por fluoruro de las aguas subterráneas, la aparición del fluoruro es principalmente por origen geogénico, es decir, producto de las interacciones agua-roca que provocan la lixiviación de minerales que contienen este contaminante, lo que da como resultado su concentración en las aguas subterráneas (Sivasankar, 2016). Entre estos minerales está la fluorita o fluoruro de calcio, la criolita (Trejo-Vázquez et al., 1997; Galicia-Chacón et al., 2011), espato flúor, fluorapatita e hidroxilapatita (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012; Zendejdel et al., 2017). Los iones fluoruro son liberados al ambiente a través de la meteorización y disolución de los minerales en rocas y suelos, de las emisiones volcánicas y del aerosol marino (Velázquez-Peña, 2014; Kanrar et al., 2016). El contenido de fluoruro en el agua subterránea es una función de muchos factores, como la disponibilidad y solubilidad de los minerales de fluoruro, la velocidad del agua que fluye, el pH, la temperatura, la concentración de iones de calcio y bicarbonato en el agua (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012; Zendejdel et al., 2017), el total de sólidos

disueltos, la alcalinidad, la dureza y la composición geoquímica de los acuíferos (Habuda-Stanić et al., 2014).

El fluoruro se encuentra 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 y en múltiples productos utilizados para la higiene bucal (Galicia-Chacón et al., 2011). El fluoruro en cantidades diminutas es un componente esencial de la mineralización normal de los huesos y la formación del esmalte dental (Shrivastava y Sharma 2012).

1.2.4 Normativas de control de fluoruros

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda el valor de referencia para el fluoruro en el agua potable de 1.5 mg/L (WHO 2006; Kanyora et al., 2015; Dhanasekaran et al., 2017; Mourabet et al., 2017; Muller-Nigri et al., 2017; Zendejdel et al., 2017).

El departamento de Salud y Servicios Humanos (HHS) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos en el 2011 anunciaron medidas importantes para garantizar que las normas y directrices en materia de fluoruros en agua potable continuaran proporcionando la máxima protección a sus ciudadanos. El HHS propuso que el nivel recomendado de fluoruro en el agua potable se pudo establecer en el extremo más bajo del rango óptimo en ese año para evitar la caries dental. La propuesta de recomendación del HHS fue de 0.7 mg/L y sustituyó al intervalo recomendado de 0.7 a 1.2 mg/L. Esta recomendación se basó en la actualización de la EPA y las evaluaciones científicas del HHS para equilibrar los beneficios de la prevención de la caries dental y limitar los efectos no deseados de la salud. (EPA, 2011).

En México, la Modificación a la Norma Oficial Mexicana “NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y Consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización” establece que el límite permisible de fluoruros en agua para uso y consumo humano es de 1.5 mg/L (Valenzuela et al., 2011). La Norma Oficial Mexicana “NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias”,

establecen que el límite máximo permisible de fluoruros en agua para uso y consumo humano y para aguas minerales naturales es de 0.7 y 1.5 mg/L, respectivamente (Diario Oficial de la Federación, 2015).

1.2.5 Efectos adversos de los fluoruros a la salud

El fluoruro es un elemento altamente electronegativo que tiene una tendencia extraordinaria a ser atraído por iones cargados positivamente como el calcio. Por lo tanto, el efecto del fluoruro en los tejidos mineralizados como el hueso y los dientes que conducen a alteraciones del desarrollo es de importancia clínica, ya que tienen la mayor cantidad de calcio, por lo tanto, atraer la máxima cantidad de fluoruro que se deposita como cristales de calcio fluoroapatita. Alrededor del 95% de fluoruro en el cuerpo se deposita en tejidos duros y continúa para ser depositado en la estructura calcificada incluso después de otros componentes óseos (Ca, P, Mg, carbonatos y citrato) que han alcanzado el estado estacionario. Debido a tal deposición, ocurre la deformación de huesos lo que provoca daños irreversibles (Shrivastava y Sharma, 2012).

El fluoruro es un elemento esencial para humanos y animales y su presencia en el agua en niveles desde 0.5 a 1.0 mg/L previene de enfermedades a los huesos y dientes (Ma et al. 2008). Los estudios epidemiológicos revelan que el agua potable es la principal fuente de ingesta diaria de fluoruro (Habuda-Stanić et al., 2014) y la ingesta continua de agua con concentraciones de fluoruro superiores a 1.5 mg/L puede causar fluorosis dental o fluorosis esquelética, (Fan et al., 2003; Swarupa-Tripathy et al., 2006; Elumalai y Dodlaty, 2007; Ma et al. 2008; Xiaoli et al., 2010; Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012; PaliShahjee et al, 2013; Rugayah et al., 2014; Mutchimadilok et al., 2014; Medellín-Castillo et al., 2016; Kanrar et al., 2016; Dhanasekaran et al., 2017; Dhillon et al., 2017; Muller-Nigri et al., 2017; Zendehtel et al., 2017), ablandamientos de huesos y daños neurológicos en casos poco severos (Ma et al. 2008; Dhanasekaran et al., 2017). También, provoca daño hepático y renal, y se ha encontrado en varones adolescentes una correlación entre un alto consumo de fluoruro y cáncer de hueso llamado osteosarcoma (Rugayah et al., 2014; Muller-Nigri et al., 2017). Otros problemas que se presentan debido a la ingesta excesiva de

fluoruro son la lesión de las glándulas endocrinas, la tiroides, el hígado (Swarupa-Tripathy et al., 2006; Zendehtel et al., 2017), la degeneración de las fibras, bajos niveles de hemoglobina, sed excesiva, dolor de cabeza, erupciones cutáneas, nerviosismo, manifestación neurológica, depresión, problemas gastrointestinales, mal funcionamiento del tracto urinario, náuseas, dedos de las manos y de los pies, abortos repetidos, esterilidad masculina, etc. De igual forma se le considera responsable de la destrucción de unas 60 enzimas (Shrivastava y Sharma, 2012). Además del agua potable, el fluoruro también puede entrar en el cuerpo humano a través de alimentos, exposición industrial, drogas, cosméticos, etc. (Habuda-Stanić et al., 2014).

1.3 Métodos de remoción de fluoruros

La remoción de fluoruros del agua potable es uno de los problemas ambientales más importantes en el mundo. Como elemento diluido necesario en el cuerpo humano, el fluoruro en el agua potable puede ser beneficioso o perjudicial dependiendo de su concentración (Ma et al., 2008).

La concentración de fluoruro en agua de consumo humano se puede reducir usando los métodos siguientes: precipitación y coagulación química, intercambio iónico, adsorción, ósmosis inversa y electrodiálisis (Swarupa-Tripathy et al., 2006; Ma et al. 2008; Medellín-Castillo, 2009; Xiaoli et al., 2010; PaliShahjee et al, 2013; Mutchimadilok et al., 2014; Habuda-Stanić et al., 2014; Medellín-Castillo et al., 2014; Kanrar et al., 2016; Dhillon et al., 2017; Liang et al., 2017; Muller-Nigri et al., 2017; Zendehtel et al., 2017).

Para seleccionar un método de defluoración adecuado, se deben considerar los siguientes criterios (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012):

- Capacidad de eliminación de flúor.
- Diseño simple.
- Disponibilidad de los materiales y productos químicos requeridos.
- Aceptabilidad del método por parte de los usuarios con respecto al gusto y al costo.

Los procesos de coagulación consisten en la precipitación o coprecipitación de iones fluoruro empleando reactivos adecuados, como la cal (óxido de calcio), sales de calcio y magnesio, cloruro de calcio polivinílico y alumbre (sulfato doble de aluminio y potasio) (Teutli, 2011). Son sencillos y económicos, y se usan principalmente para el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de flúor (normalmente superior a 10 mg/L^{-1}) (Xiaoli et al., 2010). Tiene la desventaja de formar una gran cantidad de lodos que son difíciles de manejar y las concentraciones de las sales precipitantes se incrementan en el agua tratada además el agua que es tratada puede adquirir un mal sabor y los costos de mantenimiento son muy altos (Medellín-Castillo, 2009).

Además, los fluoruros se pueden remover del agua por medio de ósmosis inversa y electrodiálisis, éstos son procesos de separación basados en membranas. La ósmosis inversa es una técnica separativa que permite la retención y concentración de las sustancias de pequeño tamaño, a través del paso del agua por una membrana semipermeable. Se produce mediante un gradiente de presión osmótica del efluente a tratar (Hurga-Peréz, 2005). La electrodiálisis es una tecnología que permite, bajo la influencia de un campo eléctrico continuo, extraer sustancias orgánicas e inorgánicas ionizadas disueltas en una disolución acuosa, a través de membranas selectivas de intercambio iónico (Medina-Roa, 2007). Las ventajas que presenta la electrodiálisis frente a la ósmosis inversa es el poco pre-tratamiento que requiere en la corriente de alimentación a los módulos de electrodiálisis, ya que los niveles de ensuciamiento de las membranas son menores gracias a la inversión de las polaridades de la pila de membranas, lo que permite que la vida útil de las membranas sea mayor y no presenta limitaciones de presión osmótica. La desventaja que tiene la electrodiálisis respecto a la ósmosis inversa, es que tiene una menor eliminación de microorganismos y/o contaminantes orgánicos (Martínez-Martínez, 2012).

El intercambio iónico es adecuado y eficiente para la remoción de fluoruros. Este método consiste en hacer pasar el agua a través de una columna que contiene resinas intercambiadoras de cationes en forma de hidrógeno y posteriormente por otra intercambiadora de aniones hidrófilos. Los cationes y aniones del agua se fijan en

determinados grupos activos, provocando la liberación de iones y de esta forma, el agua queda sin sales disueltas (Aliota et al., 2008). Debido a su alto costo comparado con otros materiales adsorbentes, las resinas poliméricas aniónicas sintéticas no se emplean usualmente. Una de las desventajas de las resinas es que no son selectivas y remueven indistintamente todo tipo de aniones presentes (Medellín-Castillo, 2009).

El proporcionar instalaciones de tratamiento adecuadas para todas las fuentes contaminantes es difícil y costosa, por lo que existe una demanda urgente de tecnologías innovadoras que sean de bajo costo, requieran un mínimo mantenimiento y sean eficientes energéticamente (Agarwal y Kumar-Gupta, 2015).

La adsorción es una de las técnicas más versátiles debido a sus bajos costos de instalación, operación y mantenimiento, impacto ambiental y simplicidad en su aplicación y utilización (PaliShahjee et al., 2013; Medellín-Castillo et al., 2013; Mutchimadilok et al., 2014; Habuda-Stanić et al., 2014; Kanrar et al., 2016; Dhanasekaran et al., 2017; Mourabet et al., 2017; Muller-Nigri et al., 2017; Wang et al., 2017; Zendehtel et al., 2017).

Los procesos de adsorción pueden aplicarse a soluciones concentradas o diluidas pero resulta más económico tratar agua con bajo contenido de fluoruro. En diversos estudios se ha concluido que la adsorción es una tecnología muy versátil, económica y eficiente para tratar agua potable, y es considerada como una de las técnicas más importantes y prometedoras para la remoción de fluoruro (Fan et al., 2003; Ma et al. 2008; Medellín-Castillo, 2009; Habuda-Stanić et al., 2014; Tovar-García, 2014; Muller-Nigri et al., 2017). Dentro de los materiales adsorbentes que poseen la capacidad para remover el fluoruro en el agua destacan la alúmina activada y el carbonizado de hueso (Medellín-Castillo, 2009).

En la Tabla 1 se muestran las ventajas y desventajas de algunos métodos que han sido reportados para la remoción de fluoruros.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los métodos de remoción de fluoruros en solución acuosa

Método	Ventajas	Desventajas	Referencia
Ósmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia. • Genera aguas de alta calidad • Es capaz de remover todo tipo de contaminante. • Puede tratar grandes volúmenes de agua. • Bajos costos de operación 	<ul style="list-style-type: none"> • Pre-tratamiento del agua. • Gran consumo de energía. • Alto costo de producción de agua • Cambio de membrana cada cuatro membrana • Disposición final de agua de rechazo 	Teutli-Sequeira (2011)
Electrodíálisis	<ul style="list-style-type: none"> • Operación simple. • Pocos requisitos de mantenimiento y funcionamiento. • Puede utilizar diferentes fuentes de energía eléctrica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere gran cantidad de energía. • Necesita purificación previa • No se puede usar para aguas de dureza superior a 1ppm. 	Teutli-Sequeira (2011)
Ablandamiento con cal	<ul style="list-style-type: none"> • Método sencillo • Bajo costo • Productos químicos fáciles de obtener 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesidad de incrementar el pH a un valor mayor de 7 • Disposición del lodo 	ENOHSA (2009)
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica selectiva de iones • Operación de acuerdo a la demanda • Alta eficiencia 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto costo de tratamiento. • Regeneración. • Disposición final del residuo. 	ENOHSA (2009); Habuda-Stanic (2014)
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Especial para remoción de mal olor, sabor o color desagradable. • Remoción de hasta el 90 %. • Tratamiento de bajo costo • Fáciles de operar y mantener. • Su uso es ampliamente usado. • Disponibilidad de una amplia gama de adsorbentes 	<ul style="list-style-type: none"> • El proceso es altamente dependiente del pH • No destruye los contaminantes • Presencia de sulfato, carbonato y fosfato resultado de la competencia iónica 	Goswami (2013); Razbe et al. (2013)

1.4 Proceso de adsorción

La adsorción es la acumulación preferencial de una sustancia sobre la superficie de un sólido normalmente poroso. Se le llama adsorbato a la sustancia que adsorbe, puede ser un ión o una molécula. El sólido sobre el cual ocurre la adsorción se le llama adsorbente. La adsorción a diferencia de la absorción es un fenómeno superficial, el adsorbato se acumula en la superficie del sólido debido a las interacciones existentes entre la superficie y el adsorbato (Acosta-Herrera, 2014).

Teniendo en cuenta la naturaleza de las fuerzas de adhesión, la adsorción puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción). La adsorción física es originada por fuerzas de dispersión débiles del tipo Van der Waals entre los complejos de la superficie del adsorbente y las moléculas del adsorbato. Esta adsorción ocurre a bajas temperaturas y de manera espontánea, en la cual las moléculas adsorbidas pueden formar más de una monocapa. Es reversible y no específica, y el calor de adsorción es relativamente bajo en el intervalo de 1 a 8 Kcal/mol. Por otro lado, la adsorción química es altamente específica, lenta e irreversible y el calor de adsorción es elevado de 8 a 200 Kcal/mol. Este tipo de adsorción se efectúa mediante una interacción química entre los sitios activos del adsorbente y las moléculas del adsorbato y la capacidad de adsorción corresponde a la formación de una monocapa (Smith, 1989; Aguilar-Armenta, 2004). Los factores que influyen en la adsorción son el pH del agua (Swarupa-Tripathy et al., 2006) área específica, naturaleza del adsorbente, naturaleza del adsorbato y temperatura (García-Asenjo, 2014; Michelangeli-Ortiz, 2016). Estos se describen a continuación:

- **pH.** El pH de la fase líquida afecta tanto al sólido adsorbente como al adsorbato. Por una parte, los iones hidroxonio e hidronio se adsorben fuertemente sobre algunos adsorbentes, estableciéndose una competencia con la retención del adsorbato. Por otra parte, el pH determina también el grado de disociación del adsorbato, de manera que se puede aumentar la solubilidad en la fase líquida (especies en forma iónica) o su retención en la fase sólida (especies en forma neutra). No obstante, este factor no afecta por igual a todos los sistemas adsorbato-adsorbente, por lo que debe determinarse experimentalmente (García-Asenjo, 2014).

- **Área específica.** Dado que la adsorción es un fenómeno superficial, cuanto mayor sea la superficie del adsorbente, mayor será la retención del adsorbato. Por ello, los sólidos que se emplean mayoritariamente son sólidos porosos (carbón activado, zeolitas, etc.) y el cálculo de la superficie específica de los materiales adsorbentes es una de las características texturales más importantes a determinar (García-Asenjo, 2014).
- **Naturaleza del adsorbente.** En la adsorción en fase líquida pueden ser tan importantes las propiedades químicas superficiales del adsorbente como sus características estructurales. Por un lado, la naturaleza química de la superficie del adsorbente influirá en los enlaces que se formen entre éste y el adsorbato y, por otro, sus propiedades texturales, como son la superficie específica, el volumen de poros y tamaño de partícula, influirán tanto en la cantidad total de adsorbato retenida en el equilibrio, como en la cinética del proceso (García-Asenjo, 2014; Michelangeli-Ortiz, 2016).
- **Naturaleza del adsorbato.** Factores como la solubilidad del adsorbato, su estructura química, o su naturaleza iónica son parámetros a tener en cuenta en el proceso de adsorción. Así, cuanto mayor sea la solubilidad del mismo, menor será el grado de adsorción (regla de Lundelius). La presencia de grupos funcionales es también de gran importancia ya que pueden interactuar con otros grupos polares del adsorbente dando lugar a una adsorción específica. Por otro lado, la carga superficial asociada a algunos adsorbentes (carbones activados, zeolitas) puede asimismo determinar la capacidad de retención en función del grado de ionización del adsorbato (García-Asenjo, 2014).
- **Temperatura.** La isoterma de adsorción representa el equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en solución y por esta razón, es dependiente de la temperatura. La temperatura afecta el equilibrio porque las interacciones entre la superficie y las moléculas en solución dependen de la temperatura. En la literatura sobre adsorción en fase líquida se ha reportado que la temperatura puede afectar el equilibrio de adsorción de las tres formas siguientes: i) El equilibrio de adsorción se

favorece disminuyendo la temperatura, ii) El equilibrio de adsorción se favorece aumentando la temperatura y iii) El equilibrio de adsorción es independiente de la temperatura (Leyva-Ramos, 2007).

El efecto de la temperatura en K permite calcular el calor de intercambio, ΔH_{in} , por medio de la ecuación siguiente:

$$K = K_0 e^{-\Delta H_{in}/RT}$$

El signo positivo del calor de adsorción indica que el proceso es endotérmico. Es bien sabido que en una reacción endotérmica, la constante de equilibrio aumenta cuando se incrementa la temperatura.

El proceso de adsorción es exotérmico por naturaleza, es decir, se desprende energía al ocurrir la adsorción. En el caso de adsorción física, el calor de adsorción es de la misma magnitud que el calor de condensación.

1.5 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es un modelo matemático que relaciona en el equilibrio, la cantidad de una sustancia adsorbida con la presión, si el adsorbato es un gas, o con la concentración, si el adsorbato se encuentra disuelto a temperatura constante (Tovar-García, 2014).

En el campo de la adsorción y remoción de contaminantes son ampliamente utilizados los modelos de isotermas de adsorción y la determinación del parámetro “ q ”, que expresa la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente (expresado en mg/g del adsorbente) y el parámetro “ C ” expresa la cantidad de adsorbato en la solución después de haber llegado al equilibrio en el proceso de adsorción (Lazo et al., 2008).

Existen diversas isotermas de adsorción utilizadas en estudios de adsorción de adsorbatos en fase líquida sobre diversos materiales adsorbentes. Las más utilizadas son las isotermas de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke (Danilo-Húmpola, 2013).

1.5.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo se basa en la hipótesis de que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato (Lazo et al., 2008). La isoterma está representada por la ecuación:

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e}$$

donde:

- q = Masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mg/g
- q_m = Masa de soluto adsorbido cuando se ha formado la monocapa, mg/g
- C_e = Concentración del soluto en el equilibrio, mg/L
- K = Constante de la isoterma de Langmuir relacionada con la entalpía de adsorción, L/mg

1.5.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que sólo se adsorbe una monocapa (Lazo et al., 2008). Se define por la ecuación:

$$q = k C^{1/n}$$

donde:

- k = Constante de la isoterma de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción, mg^{1-1/n} L^{1/n}/g
- 1/n = Constante de la isoterma de Freundlich que representa la intensidad de adsorción

1.5.3 Isotherma de Prausnitz-Radke

Este modelo se ha propuesto para interpretar los datos de adsorción de varios compuestos orgánicos en solución acuosa sobre carbón activado granular. La isoterma de Prausnitz-Radke es un modelo matemático que tiene tres constantes de ajuste mientras que las de Langmuir y Freundlich tienen dos. Por esta razón, algunas veces la isoterma de Prausnitz-Radke ajusta mucho mejor los datos que las otras isotermas. Este modelo se representa matemáticamente como (Moreno-Piraján, 2007):

$$q = \frac{aC_e}{1 + bC_e^\beta}$$

donde:

- a = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L/g
- b = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, (L/mg)^β
- β = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke

1.5.4 Isotermas de adsorción multicomponente

Al considerar la adsorción de diversos elementos en soluciones con diversos componentes, puede presentarse una competencia entre dichos componentes por los sitios de adsorción; por lo que es importante utilizar modelos para sistemas multicomponentes que describen de forma adecuada la adsorción de dos o más componentes. En un sistema multicomponente, generalmente la adsorción de uno de estos es influenciada por la presencia de uno o más componentes, debido a esta influencia es importante utilizar isotermas modificadas que permiten una mejor descripción del proceso de adsorción en sistemas múltiples (Salgado-Gómez, 2011).

Las isotermas de adsorción de componentes múltiples se obtienen normalmente extendiendo las isotermas de adsorción de componentes únicas anteriores y se pueden clasificar según la isoterma de adsorción única que originó la isoterma multicomponente (Padilla-Ortega et al., 2013). Estos modelos se emplean para interpretar el equilibrio de adsorción binario y multicomponente. Las isotermas de adsorción multicomponentes son:

a) Isotherma de Langmuir multicomponente no modificada (NLMI):

La ampliación de la isoterma individual de Langmuir a un sistema de adsorción de N componentes se expresa de la manera siguiente:

$$q_i = \frac{q_{m,i}K_iC_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_jC_j}$$

El modelo de Langmuir multicomponente no modificado supone que la competencia entre los diferentes compuestos sólo depende de la relación entre las concentraciones en el equilibrio de éstos. Este modelo, se aplica para predecir el comportamiento de un adsorbente en la adsorción multicomponente utilizando los parámetros de las isothermas de adsorción individual (Padilla-Ortega, 2013).

b) Isotherma de Langmuir multicomponente extendida (ELMI)

El modelo extendido de Langmuir fue propuesto por Yang (1987), este modelo asume que los sitios de la superficie del adsorbente son uniformes, por lo tanto los iones en solución (adsorbatos) compiten por los mismos sitios de adsorción que son energéticamente iguales. El modelo se describe con la ecuación siguiente:

$$q_i = \frac{q_{\max}K_{E,i}C_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_{E,j}C_j}$$

c) Isotherma de Langmuir multicomponente modificada con un factor de interacción ni (MLMI)

En virtud de que las constantes de las isothermas individuales no describen las interacciones presentes en la adsorción competitiva, es necesario agregar un factor de interacción η_i . Este factor corrige el modelo de Langmuir incorporando efectos competitivos. Además, es característico de cada especie y depende de la concentración de los otros componentes (Srivastava et al., 2006). La ecuación que representa este modelo se muestra a continuación:

$$q_i = \frac{q_{m,i} K_i \left(\frac{C_i}{\eta_i}\right)}{1 + \sum_{j=1}^N K_j \left(\frac{C_j}{\eta_j}\right)}$$

El valor del factor de interacción permite identificar cuál de los iones presenta un mayor efecto competitivo, ya que entre más grande sea el valor de η menor es la afinidad de la superficie del adsorbente por el ion en solución en un sistema multicomponente.

d) Isotherma de Redlich-Peterson multicomponente no modificada (NRPMI)

El modelo de Redlich Peterson competitivo no modificado, al igual que con los otros modelos, es una ampliación del modelo de la isoterma individual de Redlich-Peterson, este modelo se describe con la ecuación siguiente:

$$q_i = \frac{a_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_j^{\beta_j}}$$

e) Isotherma de Redlich-Peterson multicomponente modificada (MRPMI)

El modelo de Redlich-Peterson competitivo se modifica agregándole un factor de interacción η_i a la expansión del modelo de la isoterma individual. El modelo se representa por la ecuación siguiente:

$$q_i = \frac{a_i \left(\frac{C_i}{\eta_i}\right)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \left(\frac{C_j}{\eta_j}\right)^{\beta_j}}$$

f) Isotherma de Freundlich multicomponente extendida (EFMI)

En vista de que el modelo de Freundlich no interpreta correctamente la adsorción multicomponente, se propuso una extensión de este modelo para que se pueda describir la adsorción binaria. La expresión del modelo de Freundlich extendido para la adsorción binaria es la siguiente:

$$q_1 = \frac{k_1 C_1 \left(\frac{1}{\eta_1}\right)^{+x_1}}{C_1^{x_1} + y_1 C_2^{z_1}} \quad q_2 = \frac{k_2 C_2 \left(\frac{1}{\eta_2}\right)^{+x_2}}{C_2^{x_2} + y_2 C_1^{z_2}}$$

g) Isotherma de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRSI)

La isoterma de Freundlich ampliada para la adsorción multicomponente se conoce como la ecuación Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) (Sheindorf et al., 1981). La ecuación se expresa de la forma siguiente:

$$q_i = k_i C_i \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_j \right)^{\left(\frac{1}{\eta_i}\right)-1}$$

donde $a_{ii} = a_{jj} = 1$

h) Isotherma de Langmuir de doble sitio (ILDS)

Este modelo fue desarrollado por Nguyen y Do (2000), con la consideración que los microporos de tamices moleculares de carbono tenían forma de tinteros, con un poro abierto que era comparable al tamaño molecular de las moléculas a separar. Los autores asumen que la adsorción sobre estos tamices debería ser dividida en una adsorción selectiva y otra no selectiva, donde la adsorción selectiva, ocurriría en los microporos, los cuales excluyen ciertos adsorbatos, mientras que la no selectiva comprende la adsorción en todos los demás sitios, como en los súper microporos y las paredes de los macro-mesoporos, donde la adsorción ocurre antes de que las moléculas penetren en el tamiz de los microporos.

El modelo se representa por la ecuación siguiente:

$$q = \frac{q_{m1} k_1 C}{1 + k_1 C} + \frac{q_{m2} k_2 C}{1 + k_2 C}$$

Las constantes de los modelos de las isothermas multicomponentes que se describieron anteriormente se definen a continuación:

a_i	Constante de la isoterma de Redlich-Peterson para el adsorbato i , L/g	N	Número de adsorbatos en solución
a_{ij}	Coefficiente de la competencia del componente i por el componente j	N_m	Número de datos experimentales
b_i	Constante de la isoterma de Redlich-Peterson para el adsorbato i , (L/meq) ^{β_1}	n_i	Constante de la isoterma de Freundlich para el adsorbato i
C_i	Concentración del adsorbato i en el equilibrio en solución acuosa, meq/L	q_i	Adsorción del adsorbato i adsorbida por masa de adsorbente, meq/g
$C_{i,exp}$	Concentración experimental del adsorbato i , meq/L	$q_{i,F1}$	Adsorción del adsorbato i adsorbida por masa de adsorbente en el primer equilibrio de los experimentos de desplazamiento, meq/g
$C_{i,F}$	Concentración final del adsorbato i en el equilibrio en solución acuosa, meq/L	$q_{i,j,cal}$	Adsorción del adsorbato i correspondiente al número de datos j calculado con la isoterma de adsorción multicomponente, meq/g
$C_{i,F1}$	Concentración final del adsorbato i en el primer equilibrio de los experimentos de desplazamiento, meq/L	$q_{i,j,exp}$	Adsorción experimental del adsorbato i correspondiente al número de datos j , meq/g
$C_{i,F2}$	Concentración final del adsorbato i en el segundo equilibrio de los experimentos de desplazamiento, meq/L	$q_{m,i}$	Constante de la isoterma de Langmuir para el adsorbato i , meq/g
$C_{i,0}$	Concentración inicial del adsorbato i en solución acuosa, meq/L	q_{m1}	Constante de la isoterma de Langmuir para el adsorbato 1
K_i	Constante de la isoterma de Langmuir del adsorbato i , meq/L	q_{m2}	Constante de la isoterma de Langmuir para el adsorbato 2
$K_{E,i}$	Constante de la isoterma multicomponente extendida de Langmuir para el componente i , meq/L	q_{max}	Constante de la isoterma multicomponente extendida de Langmuir para el adsorbato i , meq/g
k_i	Constante de la isoterma de Freundlich del adsorbato i , meq ^($1-1/n$) L ^($1/n$) /g	V_0	Volumen inicial de la solución, L
k_1	Constante de la isoterma de adsorción individual de Langmuir del adsorbato 1	x_i, y_i, z_i	Constantes de la isoterma multicomponente extendida de Freundlich para el componente i
k_2	Constante de la isoterma de adsorción individual de Langmuir del adsorbato 2	β_i	Constante de la isoterma Redlich-Peterson
m	Masa del adsorbente, g	η_i	Factor de interacción para el adsorbato i

1.6 Adsorción de fluoruros

La adsorción se ha considerado como una tecnología práctica y prometedora en áreas endémicas de fluoruros de muchos países en desarrollo. El uso de adsorbentes en el sistema de filtración asegura una serie de ventajas de ingeniería de procesos como la simplicidad de las operaciones, alto rendimiento en el proceso de purificación, automatización en el tratamiento y fácil escalamiento del laboratorio a la industria (Tovar-García, 2014).

La adsorción de fluoruro sobre el adsorbente sólido se ha reportado que ocurre por tres posibles mecanismos (Habuda-Stanić et al., 2014, Tovar-García, 2014; Muller-Nigri et al., 2017; Zendejdel et al., 2017):

- 1) La difusión o el transporte de iones fluoruro hacía la superficie y al interior del material sólido poroso, desde el seno del líquido, a través de la capa límite que rodea la partícula adsorbente; denominada transferencia externa de masa.
- 2) La adsorción de iones fluoruro sobre las superficies de las partículas.
- 3) Los iones flúor adsorbidos probablemente se intercambian con elementos estructurales de las partículas adsorbentes, en función de la química de los sólidos, o los iones fluoruros adsorbidos se transfieren a las superficies internas de los materiales porosos (difusión intraparticular).

1.6.1 Materiales adsorbentes de fluoruros

Diversos materiales han sido utilizados como adsorbentes para la remoción del exceso de fluoruro de soluciones acuosas entre las que se pueden mencionar polvo de raji, barro rojo, arcilla calcinada, hormigón, polvo de cáscara de manzana de pino, polvo de tiza, polvo de cáscara de naranja, cáscara de arroz, baya de ganso, gel de sílice, polvo de sierra activado, carbón activado de la cáscara de coco, cáscara del café, sorbente de tierra activado, bauxita, magnetita, serpentina, alúmina activada (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012), montmorillonita, caolinita, óxido de titanio (TiO_2) (Liang et al., 2017), carbones activados, el carbón negro (Abe et al., 2004), los carbonizados de hueso (Abe et

al., 2004, Dhanasekaran et al., 2017; Mourabet et al., 2017), tubos de nano carbono (Zendehtdel et al., 2017), zeolitas (Acosta-Herrera, 2014; Habuda-Stanic, 2014), la corteza de los árboles, polvo de sierra, cáscara de arroz y de nuez (Swarupa-Tripathy et al., 2006), hidróxido doble laminar (Dhillon et al., 2017), cenizas, lodos de alumbre, perlas de quitosano, calcita cemento hidratado, entre otros. Pero los usos generalizados de algunos de estos adsorbentes se limitan debido a su alto costo y la dificultad de preparación (Tovar-García, 2014).

1.6.2 Estudios de adsorción de fluoruros

La eliminación de fluoruro por métodos de adsorción ha sido ampliamente estudiada en los últimos años (Habuda-Stanic, 2014) utilizando una amplia variedad de adsorbentes.

El uso de la alúmina activada para reducir la concentración de fluoruro en agua de consumo humano a niveles adecuados ha sido ampliamente estudiado y varios trabajos se pueden consultar en la literatura (Ayoob y Gupta, 2007; Medellín-Castillo, 2009). Wen-Xin et al. (2012) estudiaron la adsorción de fluoruros sobre alúmina activada preparadas a distintas condiciones de pH y temperatura. Estos autores encontraron que con una alúmina preparada a pH 5 y temperatura de 60 °C se obtiene la mayor capacidad de adsorción de fluoruros de 102 mg/g, cuando la concentración inicial es de 150 mg/L a pH 6 y temperatura de solución de 45°C.

En algunos estudios se ha modificado la capacidad de adsorción de la alúmina activada por algún tratamiento químico. Por ejemplo, Swarupa-Tripathy et al. (2006) estudiaron la capacidad de adsorción de fluoruro en agua de una alúmina activada impregnada con alumbre (AIAA) en sistemas de lote, variando el tiempo de contacto, pH de la solución, dosis del adsorbente y concentración inicial de fluoruro. Los autores encontraron que la eliminación de fluoruro se incrementó con el aumento del tiempo de contacto y pH, alcanzando un porcentaje de remoción de 92.48 % a las 3 h y 92.6 % a pH 6.5. La cantidad de fluoruro eliminado tuvo una ligera disminución en el intervalo de pH ácido (pH 2-6), debido a la formación de ácido fluorhídrico débil o efecto combinado de la interacción tanto química como electrostática entre la superficie del óxido y el ión fluoruro. Por otro

lado, a un pH superior a 6.5, la eliminación de fluoruro disminuyó bruscamente debido a una mayor competición con iones hidróxido sobre la superficie adsorbente. También, se mostró que la eliminación de fluoruro se incrementó con un aumento de la dosis de adsorbente y se alcanzó un máximo de 92 % en 3 h, por lo cual, no hubo ninguna eliminación adicional de fluoruro aumentando la dosis de adsorbente.

Shrivastava y Sharma (2012) modificaron una alúmina activada sometiénola a un pretratamiento con sulfato de aluminio para remover fluoruros en agua, realizando ensayos en lote y encontraron que a medida que el pH de la solución se incrementa de 3 a 7, la eliminación de fluoruro se mantiene casi constante alrededor de 90 a 95%, pero este porcentaje se reduce drásticamente al 70% cuando el pH de la solución es de 9. Estos autores atribuyeron una mayor eliminación a valores de pH inferior debido a reacciones superficiales del tipo de intercambio iónico y/o hidrólisis. Por otro lado, la adsorción de fluoruro aumentó con el incremento de la dosis de alúmina activada de 2.5 a 20 g/L. Esto es debido a que en la dosis más alta de adsorbente, más superficie de sorbente está disponible para la adsorción y esto resulta en una mayor eliminación.

Los materiales carbonosos tales como el grafeno atómico delgado bidimensional (2-D) y su precursor, óxido de grafito o óxido de grafeno (GO) han ganado especial atención desde la última década a la comunidad científica por sus propiedades únicas. GO, el precursor del grafeno se asocia con un buen número de grupos -COOH, -C=O y -OH en las superficies. Estos grupos funcionales superficiales de GO indican la alta capacidad de eliminar solutos polares o iónicos de fases acuosas. Existen diversos estudios en donde se ha empleado este material adsorbente entre ellos se encuentra el realizado por Li et al. (2011) quienes utilizaron grafeno como adsorbente de fluoruros en solución acuosa en lote obteniendo capacidades de adsorción de hasta 17.65 mg/g, por lo que se consideró como un potencial adsorbente de fluoruro. Por otro lado, Kanrar et al. (2016) utilizaron un composito de óxido de grafeno incorporado con óxido mixto de hierro-aluminio (HIAGO) para la remoción de fluoruros en agua. La adsorción de fluoruro por HIAGO fue mayor a pH por debajo del punto de carga cero (pH_{PCC} 6.0) del material debido a las interacciones electrostáticas entre ion fluoruro y carga superficial positiva del material. En este estudio

se atribuyó que el ligero incremento en la adsorción de fluoruro sobre HIAGO a un pH más alto se debe a un mecanismo de intercambio iónico. El modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir describió mejor los datos de equilibrio con capacidades de adsorción de 22.13, 22.90 y 27.75 mg/g a 288, 308 y 318 K, respectivamente, lo que indicó la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción.

En la actualidad se están desarrollando nuevos materiales adsorbentes para remover el fluoruro del agua potable. Estos materiales tendrán que ser competitivos en la capacidad de remoción y económicamente viables que los adsorbentes convencionales. Dhillon et al. (2017) estudiaron la remoción de fluoruro en solución acuosa mediante carbonato cálcico básico de zinc (BCZC), el cual cuenta con numerosos grupos hidroxilo y carbonato en su superficie. Los resultados indicaron que la máxima capacidad de adsorción de fluoruros de BCZC es de 210 mg/g a pH 7. Por otro lado, el estudio del potencial zeta de BCZC en agua (pH 7) fue de 36.4 mV, lo que significa que la superficie de BCZC está cargada positivamente en sistemas acuosos neutros, por lo que la atracción electrostática de la superficie adsorbente hacia iones fluoruro fue la fuerza impulsora inicial para la unión de fluoruro a la superficie. Además, la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) confirmaron la participación de los grupos hidroxilo y carbonato en el intercambio con los iones flúor de la solución.

Liang et al. (2017) sintetizaron nuevos compositos utilizando SiO_2 y Fe_3O_4 soportado en TiO_2 , los adsorbentes resultantes fueron $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$, y fueron evaluados en la remoción de fluoruro en agua. Las áreas específicas de estos materiales fueron de 239.41, 17.442 y 22.541 m^2/g para $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$, respectivamente. Los datos experimentales fueron interpretados adecuadamente por los modelos de Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir describió ligeramente mejor la isoterma experimental, lo que sugiere que la adsorción de fluoruro sobre los tres compuestos basados en TiO_2 podría ser controlada por el proceso de adsorción física monocapa. La capacidad de adsorción máxima de Langmuir indicó que $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ fue el mejor entre los tres adsorbentes (152.2 mg/g), debido a que el área superficial afecta fuertemente al proceso de adsorción física. Finalmente, se concluyó que los materiales

compuestos a base de TiO_2 tienen un gran potencial para ser usados como adsorbentes de alta eficiencia para la eliminación del fluoruro del agua.

En algunos trabajos se ha evaluado la capacidad de la hidroxiapatita para adsorber fluoruro en solución acuosa. Junyong et al. (2016) estudiaron la adsorción de fluoruro sobre nuevos nanohilos ultralargos de hidroxiapatita (HAP) y concluyeron que el mecanismo de adsorción del fluoruro se debe principalmente al intercambio de aniones y la interacción electrostática sobre HAP. Este material presentó capacidades de adsorción de hasta 40.65 mg/g a pH 7.0 cuando la concentración de fluoruro fue de 200 mg/L. También, observaron que la superficie de este material está cargada positivamente a pH bajos y que por lo tanto, la adsorción de fluoruro se favoreció por las atracciones electrostáticas entre la superficie y los iones fluoruro en solución. Además, se observó que al aumentar el pH de la solución disminuye la capacidad de adsorción de fluoruro de la hidroxiapatita y este efecto se atribuyó a la carga negativa de la hidroxiapatita que se incrementa al aumentar el pH de la solución. Liang et al. (2016) estudiaron la capacidad de adsorción de fluoruro de hidroxiapatita dopada con sulfato (SHAP). La capacidad de remoción de fluoruro de este material es de 28.3 mg/g a pH 7. La eficiencia de adsorción de fluoruro en HAP aumentó aproximadamente 23% a medida que la temperatura cambió de 25 a 45 °C. Este fenómeno indicó que la adsorción de fluoruro sobre SHAP fue de naturaleza endotérmica. El estudio del mecanismo de adsorción sugirió que los grupos hidroxilo y los grupos sulfato aumentaron cooperativamente la eliminación de fluoruro por intercambio iónico.

Zendehdel et al. (2017) estudiaron la adsorción de fluoruros sobre un nanocompuesto de NaP-Hidroxiapatita (NaP:HAp) y encontraron que la máxima eliminación de fluoruro ocurre entre pH 5-8 con un porcentaje de eliminación del 96.34%. A pH alcalino puede ocurrir la competencia de iones hidroxilo y fluoruro por lo cual hay una disminución en la cantidad de fluoruros adsorbidos. También, observaron que el porcentaje de fluoruro eliminado aumenta con el aumento de la temperatura de la solución de 25 a 55 °C, lo que indica que la adsorción es un proceso endotérmico. Se encontró que la capacidad máxima de

adsorción fue de 66.66 mg/g y se indicó que el nanocompuesto NaP:HAp se puede usar como un adsorbente eficaz para defluoración.

1.7 Carbonizado de hueso

El carbonizado de hueso es un material adsorbente, el cual se prepara a partir de la carbonización de residuos de huesos de animales (Medellín-Castillo et al., 2014). La preparación del carbonizado de hueso es primordial para obtener un producto que tenga altas capacidades de adsorción y que no proporcione olor ni sabor al agua.

Los tratamientos que suelen utilizarse para el tratamiento del hueso son los siguientes (Rivera-Huerta y Martín-Domínguez, 2011):

- Alcalino

Se aconseja primero desengrasar, cubriendo el hueso con hidróxido de sodio en una concentración del 20 al 30%, calentando a una temperatura no mayor de 50 °C durante 30 minutos. Posteriormente se debe lavar y neutralizar con ácido clorhídrico diluido. Esta operación se repite si aún permanece alto el contenido de grasa. En este procedimiento suele perderse hasta un 70% del material, además de requerir un gran volumen de solución de hidróxido de sodio.

- Térmico

La temperatura de síntesis es una condición operativa crítica para la síntesis de carbonizado de hueso porque desempeña un papel clave en la cristalinidad, la superficie y las características químicas del material (Rojas-Mayorga et al., 2015; Medellín-Castillo et al., 2016). En este procedimiento el hueso se somete a la incineración por la pirólisis en un intervalo de temperatura de 300 a 800 °C en una atmósfera inerte (Medellín-Castillo, 2006), o también pueden ser sintetizados bajo CO₂ (Rojas-Mayorga et al., 2016). Al realizar la síntesis con temperaturas mayores se puede llegar a modificar la estructura fisicoquímica perdiendo los grupos activos, transformándolo en un material totalmente inactivo e irreversible (Rivera-Huerta y Martín-Domínguez, 2011).

El carbonizado que se obtiene por el proceso de carbonización está compuesto esencialmente por un 70 a 76 % en peso de hidroxiapatita, 9 a 11 % en carbón y de 7 a 9 % de carbonato de calcio (Medellín-Castillo, 2009). La hidroxiapatita (HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ es el principal componente inorgánico del carbonizado de hueso (Fan et al., 2003; Piccirillo et al., 2017; Zendejdel et al., 2017; Zuñiga-Muro, 2017). La estructura y capacidad de intercambio iónico y su capacidad para unirse a moléculas orgánicas de diferentes tamaños han atraído mucha atención en las últimas dos décadas. La adsorción de metales pesados, Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y Cd^{2+} , a partir de soluciones acuosas sobre HAP se ha atribuido al intercambio iónico de Ca^{2+} en el HAP por el metal en solución (Medellín-Castillo et al., 2014; Piccirillo et al., 2017). También, es capaz de adsorber aniones, incluida la eliminación del fluoruro (Zuñiga-Muro, 2017) y se ha encontrado que el mecanismo de adsorción de fluoruro sobre la hidroxiapatita se debe a las atracciones electrostáticas y los procesos de intercambio iónico (Medellín-Castillo et al., 2014).

1.7.1 Uso de carbonizados de hueso para la remoción de diversos contaminantes

En los últimos años, los carbonizados de hueso han sido estudiados como un adsorbente eficaz en la eliminación de cationes, aniones y compuestos orgánicos del agua. Los estudios sobre el uso de carbonizados de hueso han ido en aumento. Moreno et al. (2010) estudiaron la capacidad de adsorción del carbonizado de hueso de vaca (CBC), sintetizado a 800 °C en una atmósfera inerte, para la eliminación de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} en solución acuosa. La máxima remoción de los metales empleando CBC fue de entre 75% a 98%, siendo las cantidades adsorbidas de 29.56, 31.43, 32.54 y 35.44 mg/g para Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} , respectivamente. Estos autores observaron que a pH de 5.1 se obtiene la mayor capacidad de adsorción para estos metales pesados y se sugirió que el mecanismo por el cual se lleva a cabo la eliminación de fluoruro es por medio de intercambio iónico.

Por otro lado, Moreno-Piraján et al. (2011), estudiaron la adsorción de Ni^{2+} y Cu^{2+} sobre carbonizados de hueso bovino, obtenidos en atmósfera de aire (CHUOX) a 600 °C y de nitrógeno (CHUN) a 800 °C. Los resultados indicaron que el tratamiento térmico que se realiza en el hueso bovino produce sólidos con un área superficial de 170 m²/g bajo una

atmósfera de nitrógeno, mayor que cuando se emplea aire (130 m²/g). Se encontró una mayor retención de ambos iones en CHUN, con valores entre 28.57 y 67.56 mg/g, la cual se relacionó con el área superficial.

Murillo-Acevedo et al. (2012), sintetizaron carbonizados de hueso de pollo y de porcino bajo atmósfera de N₂ y CO₂ a 800 °C para evaluarlos en la remoción de 2,4-dinitrofenol (DNP). Estos autores encontraron que las capacidades máximas de adsorción aumentaron en el siguiente orden: Pollo N₂ (11.76 mg/g) < Porcino N₂ (12.02 mg/g) < Porcino CO₂ (16.10 mg/g) < Pollo CO₂ (17.95 mg/g), lo cual indicó que el tratamiento térmico con CO₂ para ambos precursores mejora la adsorción de DNP y esto se correlacionó con el aumento en el volumen de poros.

Agarwal y Kumar-Gupta (2015), utilizaron carbonizado de hueso animal (ABC) como adsorbente para separar Cr (VI) de solución acuosa. Los resultados mostraron que a pH 2 se adsorbió el 92% de Cr (IV). Por otro lado, se observó que a medida que la concentración inicial de Cr (VI) aumentó de 100 mg/L a 200 mg/L, la cantidad adsorbida aumentó de 9.2 mg/g a 14.72 mg/g y el porcentaje de eliminación de Cr (VI) disminuyó con un aumento de la concentración inicial de Cr (VI). Esto, puede deberse a un aumento en el número de iones Cr (VI) para la cantidad de ABC. Por lo que, una concentración inicial más alta proporciona una fuerza motriz importante para superar todas las resistencias de transferencia de masa del contaminante entre las fases acuosa y sólida, aumentando así la adsorción.

Piccirillo et al. (2017) estudiaron la capacidad de adsorción de fluoxetina (FXT), diclofenaco (DCF) y Pb(II) sobre carbonizados de huesos obtenidos a partir de huesos de bacalao. Los huesos fueron sintetizados con atmósfera de N₂ a temperaturas de entre 200 y 1000 °C. Estos autores encontraron que este material tiene un excelente desempeño en la adsorción tanto de contaminantes orgánicos persistentes (DCF y FXT) como de metales pesados (Pb(II)). El material pirolizado a temperaturas más altas (1000 °C) mostró el mejor rendimiento para los orgánicos con porcentajes de remoción de 50 y 60 % para DCF y FXT, respectivamente, mientras que una temperatura más baja (600 °C) condujo al mejor material para la adsorción de Pb (II) con porcentajes de remoción del 100%. Esta

diferencia significa que los mecanismos implicados en la adsorción de los diferentes tipos de contaminantes son diferentes que involucran las interacciones electrostáticas y la difusión controlada.

1.7.2 Adsorción de fluoruros sobre carbonizado de hueso

Desde hace tiempo, el carbonizado de hueso ha sido considerado como un potencial adsorbente para eliminar el exceso de fluoruro en el agua (Medellín-Castillo et al., 2007; Leyva-Ramos et al., 2010). También, se ha reportado que el uso de carbonizado de hueso animal es un medio eficaz para la reducción del fluoruro. El carbonizado de hueso contiene una estructura de carbono mientras soporta una matriz porosa de hidroxiapatita (un hidróxido de fosfato cálcico en forma cristalina que es rica en iones superficiales que pueden reemplazarse fácilmente por iones fluoruro). La regeneración de este material se puede lograr mediante un enjuague con dos por ciento de hidróxido de sodio y un ciclo de lavado a contracorriente. La reducción del fluoruro usando este material es algo dependiente del pH; el pH del agua debe ser inferior a 6.5 para suprimir cualquier competencia de iones (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012).

Generalmente, se ha reportado que la capacidad de adsorción de fluoruros de este material varía entre 1.33 y 11.9 mg/g y que depende de la concentración inicial de fluoruro en solución y del tipo de carbonizado de hueso empleado, aunque en algunos estudios no se indica el tipo de carbonizado de hueso que se utiliza. (Abe et al., 2004; Medellin-Castillo et al., 2007; Leyva-Ramos et al., 2010; Medellín-Castillo et al., 2016; Muller-Nigri et al., 2017).

Abe et al. (2004) estudiaron la capacidad de adsorción de fluoruros en solución acuosa del carbón activado (CA) y carbonizado de hueso (CH). Los resultados revelaron que el mayor porcentaje de remoción fue de 82 y 13 % para CH y CA, respectivamente. La alta eficiencia de remoción de fluoruros de CH se le atribuyó a la hidroxiapatita y no a los otros componentes del carbonizado de hueso. Por otro lado, se evaluó la concentración del ion fosfato en presencia del fluoruro y se observó que la concentración de fosfato en la solución aumentó con la adsorción de fluoruro en el carbonizado. Este resultado indicó

que el fosfato en el carbonizado se intercambi6 por un ion fluoruro, por lo cual el fosfato de calcio cambi6 a fluoruro de calcio. Por lo anterior, se concluy6 que el mecanismo de adsorci6n del ion fluoruro sobre el carbonizado de hueso fue el intercambio i6nico.

Ma et al. (2008) estudiaron la adsorci6n de fluoruros en carbonizado de hueso, tourmalina y 6lmina activada, y encontraron que la capacidad de adsorci6n de los tres materiales increment6 con el aumento de la concentraci6n de fluoruros. La capacidad de adsorci6n en el carbonizado de hueso (18.5 mg/g) fue mayor a la de la tourmalina (15 mg/g) y a la alumina activada (13 mg/g). Estos autores, infirieron que en la superficie del carbonizado de hueso, los sitios activos de calcio se pueden unir con iones fluoruro, adem6s, algunos aniones del adsorbente pueden funcionar como intercambio i6nico con iones fluoruro.

Kawasaki et al. (2009) prepararon carbonizados de hueso (BCs), a 800 °C y 1000 °C en atm6sfera de nitr6geno gaseoso, a partir de huesos de vaca (CB), cerdo (PB), pollo (BB) y pez (FB), para comparar su capacidad de remoci6n de fluoruros en soluci6n acuosa y observaron que la cantidad de fluoruro adsorbido en CB y PB fue mayor que en BB y FB. Por otro lado, la cantidad de fluoruro adsorbido en BCs producido a 800 °C fue mayor que los carbonizados a 1000 °C. Se consider6 que el ion fluoruro se adsorbe en BCs por el intercambio entre el i6n fluoruro y el ion fosfato en BC, por lo que, el fosfato de calcio contenido en BCs puede cambiar a fluoruro de calcio despu6s de la adsorci6n de iones fluoruro.

Valenzuela et al. (2011) compararon los porcentajes de remoci6n de fluoruros de la 6lmina activada, del hueso granular y de carbonizado de hueso y concluyeron que la adsorci6n sobre el carbonizado de hueso y la 6lmina activada fueron los procesos que mejor eliminaron fluoruro a nivel dom6stico. La 6lmina activada alcanz6 una remoci6n del 42% a los 10 min de tiempo de contacto con el agua a concentraciones de fluoruro de 8.7 mg/L, mientras que el carbonizado de hueso removió el 43% en 5 minutos, por lo que consideraron ambos materiales viables en la remoci6n de fluoruros a nivel dom6stico.

Medellín-Castillo et al. (2013) estudiaron la capacidad de adsorci6n de fluoruro en soluci6n acuosa, en relaci6n con el tipo de agua y el pH de la soluci6n, mediante carbonizado de hueso de pollo. Se determin6 que la capacidad de adsorci6n de fluoruro

del carbonizado de hueso en soluciones sintéticas a un pH 7 es menor que en agua de pozo. En el estudio del efecto del pH, se encontró que la capacidad de adsorción del carbonizado de hueso depende del pH de la solución ya que la adsorción aumentó 2.7 veces al disminuir el pH de 7 a 5.

Mutchimadilok et al. (2014) estudiaron la capacidad de adsorción de fluoruros sobre carbonizados de hueso de vaca, sintetizados a una temperatura de 500 a 600 °C por 8 h en un horno hecho en casa. La adsorción se realizó con diferentes tamaños de grano: > 0.841, 0.841-1.18, 1.19-2.37 y 2.38-4.74 mm. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción de fluoruro según el tamaño de partícula fue de 0.073, 0.062, 0.069 y 0.067 mg/g, respectivamente. La baja capacidad de adsorción comparada con otros trabajos, se le atribuyó a la calcinación en un horno manufacturado en casa ya que producía un carbonizado con una estructura menos homogénea.

Rugayah et al. (2014) compararon la capacidad de adsorción de fluoruros mediante carbonizado de hueso de ganado y de pollo, sintetizados a una temperatura de 600 °C. Se encontró que el porcentaje de adsorción del carbonizado de hueso de ganado fue de 77%, mientras que para el de pollo del 67%. Estos autores concluyeron que hay dos mecanismos de disminución de fluoruro en las aguas subterráneas; a través de una reacción química entre los compuestos contenidos en los carbonizados de hueso con el fluoruro en las aguas subterráneas y por el proceso de adsorción, donde se espera que el fluoruro se adsorba en los poros del material de hidroxiapatita de calcio que contienen ambos carbonizados.

Medellín-Castillo et al. (2016) estudiaron la capacidad de adsorción de fluoruros sobre carbonizados de hueso de vaca sintetizados a temperaturas de entre 400 a 800 °C en una mufla y encontraron que la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de la temperatura de síntesis debido a la disminución de la superficie y el volumen de poro. El estudio del pH mostró que la capacidad de adsorción sobre este material es dependiente del pH ya que la capacidad de adsorción aumentó al disminuir el pH de la solución de 9 a 5, debido a la atracción electrostática entre el fluoruro en solución y la carga de la superficie del carbonizado.

1.8 Peces pleco o diablo

Actualmente se considera que la invasión biológica es uno de los causantes más importantes de la destrucción de hábitats y la fragmentación del paisaje e incluso está considerada como un vector más del cambio global (Lorenzo-Márquez et al., 2016). Se denomina invasión de especies cuando organismos de origen externo adquieren un nuevo territorio y se propagan por él, alterando la estructura y el funcionamiento del ecosistema receptor y causando daños a nivel ecológico y socioeconómico (Cano-Salgado et al., 2012), La introducción de especies exóticas invasoras acuáticas es una de las amenazas más críticas a las que actualmente se enfrentan los hábitats acuáticos, las especies nativas y la biodiversidad en general. Las especies invasoras están asociadas con la extinción de 50% de las especies de fauna acuática dulce en el mundo (García-Martínez et al., 2014).

El creciente comercio mundial de peces de acuario ornamentales es una de las vías más importantes de la bioinvasión acuática con especies no autóctonas (Bijukumar et al., 2015). Otras vías son el vertido de organismos no deseados, el drenaje del agua que contiene organismos de tanques y acuarios públicos y el biocontrol. (Mendoza et al., 2015).

García-Martínez et al. (2014) señalan que la invasión de especies acuáticas, se debe a diversas vías de introducción que favorecen su ingreso hacia nuevos sitios como el transporte de las especies exóticas en las aguas de lastre; otras vías incluyen las actividades de acuicultura, como parte de las incrustaciones (fouling) en los cascos de los barcos y embarcaciones y el acuarismo.

En México, desde hace 20 años se ha desarrollado un problema de invasión biológica provocado por la familia Loricariidae conocida comúnmente como “pleco”, “plecos” o “pez diablo” (Mendoza et al., 2007). Esta familia es de las más diversas, con 716 especies descritas (Barba-Macías et al., 2014; Lorenzo-Márquez et al., 2016), son especies invasoras de peces dulceacuícolas endémica de Sudamérica, Costa Rica, Panamá y nativa de la cuenca del río Amazonas (Barba-Macías et al., 2014; Ríos-Muñoz, 2015). Su distribución natural va desde las pendientes del Pacífico de Costa Rica hasta Uruguay, y se ha establecido en varias regiones del mundo, como Singapur, Filipinas, Indonesia, Malasia y

Vietnam (Barba-Macías et al., 2014). Debido a sus cualidades detritívoras algunas especies han sido comercializadas como peces ornamentales y controladores de algas. Lo anterior ha promovido su introducción en ríos y lagos de regiones de clima cálido, ya sea de forma controlada o accidental (Barba-Macías et al., 2014; Lorenzo-Márquez et al., 2016).

En México se reportó el primer avistamiento en el año 1995 en el río Mezcala en el estado de Guerrero (Barba-Macías et al., 2014; Lorenzo-Márquez et al., 2016). En México, se han expandido con rapidez (Mendoza et al., 2007) y hasta el momento sólo dos especies del género *Pterygoplichthys* (*P. pardalis* y *P. disjunctivus*) son las que se han reportado para el sureste de México (Amador-del Ángel y Wakida-Kusunoki, 2014). Actualmente *Pterygoplichthys spp.* se encuentra distribuido en distintos puntos de México como en la presa El Infiernillo y el río Balsas en el estado de Michoacán. Resaltan los casos específicos reportados en el sureste del país: la cuenca alta del Grijalva en Tecpatán, Chiapas, la Laguna de las Ilusiones en Villahermosa, Tabasco, los ríos de la Sierra y los Pantanos de Centla, en el estado de Tabasco, la Laguna de Catazajá, Chiapas y los humedades de la Libertad, Palenque en la misma entidad, las Lagunas el Susil, Suñiná y el río San Pedro, en Balancán, Tabasco, así como el río Palizada en Campeche (Lorenzo-Márquez et al., 2016).

Los peces pleco invaden con éxito nuevos hábitats debido a diversas adaptaciones biológicas, como una alta fertilidad, una reproducción precoz así como tolerancia a aguas con condiciones variantes de calidad (Lorenzo-Márquez et al., 2016), y a bajas concentraciones de oxígeno o la desecación (hasta 20 horas) (Rueda-Jasso et al., 2013), su estrategia radica en que es capaz de respirar sin aire: ingiere y extrae el oxígeno a través de su recubrimiento intestinal, tolera, por tanto, condiciones de sequía en aguas estancadas o cavidades húmedas (Cano-Salgado et al., 2012), además, están protegidos por escamas modificadas y por fuertes espinas en las aletas (Rueda-Jasso et al., 2013). Por esto, los peces pleco tiene ventajas frente a las especies nativas por lo cual representa un riesgo biológico en donde se encuentre (Lorenzo-Márquez et al., 2016).

Los peces pleco desplazan a otras especies, algunas de ellas endémicas, de diversas formas entre las que destacan la ingestión incidental de sus huevos y la competencia por algas y detritus. Aunque es posible que también sean portadores de enfermedades y

parásitos. Por su poca movilidad, los individuos grandes resultan atractivos para algunas aves, pero su reacción defensiva, que consiste en levantar sus fuertes espinas dorsales, termina matándolas (Mendoza et al., 2007). Además, causan deterioro en la calidad del agua debido a la suspensión de sedimentos provocada por sus hábitos de anidación que consisten en cavar grandes galerías (Sandoval-Huerta y Domínguez-Domínguez, 2012).

Los usos que se le da es como alimento para las poblaciones en general, o bien, para obtener subproductos como fertilizantes, ensilado de pescado como complemento alimenticio para ganado, así como harina de pescado para alimento de peces (Cano-Salgado et al. 2012). El consumo humano como complemento alimenticio es posible, aunque se requiere un estudio más a fondo ya que ciertas especies de pez diablo, tienden a acumular metales pesados, lo que ha desalentado su consumo (Maldonado-Enríquez et al., 2015), aunque sin mucha aceptación por el momento y con poco valor comercial, por lo que debemos buscar opciones, desde la investigación aplicada, para su manejo e incluso su control, que lleve a erradicarlos (Mendoza et al., 2007). Existe un estudio reciente sobre el potencial riesgo a la salud por el consumo de peces pleco realizado por Lorenzo-Márquez et al. (2016), quienes estimaron el riesgo de exposición de metales pesados por consumo de peces pleco en infantes en las Subcuencas Grijalva y Usumacinta, México y encontraron que el Mn y el Cr fueron los metales con mayor presencia en el tejido muscular de los peces pleco, con concentraciones máximas de 3117.27 y 645.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para Mn y Cr, respectivamente. También, se midió la concentración máxima de Cd y Pb, obteniendo valores de 53.02 y 481.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectivamente. Por otro lado, se encontró que para el Cd, solo el 1.63 % de la población, en el área de estudio, estaría expuesta a niveles mayores que la dosis de referencia (0.0005 mg/kg/día) indicada para ese elemento, mientras que para el Mn, solo el 0.01 % y para el Cr, la probabilidad de que la población supere los límites de la exposición a este metal derivada de la ingesta de peces pleco es prácticamente nula. Finalmente, se estimó el porcentaje de niños de 36 a 60 meses de edad con probabilidad de tener niveles de Pb en sangre superiores a 5 y 10 $\mu\text{g}/\text{dL}$ derivados de la ingesta de estos peces. Para la subcuenca Grijalva se estima que un 2.79 % de la población infantil tendría concentraciones superiores a 5 $\mu\text{g Pb}/\text{dL}$ en sangre,

mientras que para la subcuenca Usumacinta 7.24 % de los infantes presentaría concentraciones que sobrepasen este mismo punto de corte. De la misma forma, en la subcuenca Grijalva la población infantil con concentraciones superiores a 10 µg Pb/dL de sangre sería de 0.035 % y para la subcuenca Usumacinta de 0.168 %, por lo que se debe tener especial cuidado ya que los niños son los más vulnerables a la exposición a Pb debido a que el sistema nervioso es el órgano blanco principal y no se ha establecido aún un nivel considerado como aceptable.

Actualmente no existen estudios reportados sobre el aprovechamiento de peces pleco como materia prima para preparar adsorbentes para remover contaminantes del agua. Es por eso la importancia de este trabajo en el cual se busca aprovechar los peces pleco, sometiendo sus huesos a un proceso de carbonización y estudiar su capacidad de remoción de fluoruros en solución acuosa.

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar el potencial uso del pez pleco en la preparación de carbonizados de hueso para la remoción de fluoruros de soluciones acuosas como una alternativa del control de la población de esta especie invasora en el país.

Objetivos específicos

- Capturar los peces pleco.
- Sacrificar los peces pleco y remover sus vísceras, órganos y carne.
- Preparar carbonizados de hueso a partir de huesos de peces pleco.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas y de textura del carbonizado de hueso.
- Determinar la capacidad de adsorción de fluoruro del carbonizado de hueso.
- Estudiar el efecto del pH y temperatura sobre la isoterma de adsorción.
- Evaluar la reversibilidad del proceso de adsorción de fluoruro sobre el carbonizado de hueso.
- Estudiar la adsorción de un sistema multicomponente de fluoruro y cadmio sobre el carbonizado de hueso.
- Determinar la capacidad de adsorción de fluoruros del carbonizado de hueso en agua de consumo humano.
- Elucidar el mecanismo de adsorción que ocurre en la remoción de fluoruro y cadmio en solución acuosa sobre carbonizado de hueso.



2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE LAS SÍNTESIS DE LOS CARBONIZADOS Y LA DETERMINACIÓN DE SUS PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS Y DE TEXTURA ASÍ COMO LA EVALUACIÓN EN PROCESOS DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS

2.1 Síntesis de carbonizados de hueso de peces pleco

2.1.1 Pirólisis en horno tubular con flujo de N₂

Los peces empleados fueron proporcionados por el Colegio de la Frontera Sur, San Cristóbal de las Casas, Chiapas, México. La materia orgánica contenida en los peces fue removida en dos etapas, la primera etapa consistió en poner los peces en agua en ebullición durante media hora, posteriormente, en la segunda etapa los huesos fueron colocados en ebullición durante 1 h en un volumen de 2 L de una solución preparada con una relación de 3:1 de agua desionizada y peróxido de hidrógeno. Transcurrido este tiempo, la mayor cantidad de materia orgánica fue removida de los huesos. Posteriormente, los huesos se dejaron enfriar en un recipiente de aluminio y enseguida se procedió a llevar a cabo la pirólisis de los huesos en un horno tubular de atmósfera controlada, marca Carbolite, modelo CTF-1200°C (Figura 1), a temperaturas de 400, 500, 600, 700 y 800 °C, con un flujo de nitrógeno de aproximadamente 100 mL/min, rampa de calentamiento de 10 °C/min y un tiempo de pirólisis de una hora a la temperatura de síntesis especificada.



Figura 1. Horno tubular marca Carbolite, modelo CTF-1200°C, empleado para la pirólisis de los huesos de peces pleco

2.1.2 Carbonización en mufla

Otro grupo de peces pleco fueron recolectados en el río Usumacinta (Figura 2), en el municipio de Tenosique en el Estado de Tabasco, México, en colaboración con el Colegio de la Frontera Sur campus San Cristóbal de las Casas, Chiapas, México. Los peces fueron colectados con ayuda de una atarraya que son redes de forma cónica que son lanzadas para que caigan sobre un área específica. La atarraya se construye de tal forma que la circunferencia de la parte abierta de la red es más grande que la circunferencia de la línea principal. De esta forma mientras se recupera la atarraya la red adicional forma un bolsillo donde quedan atrapados los peces.



Figura 2. Captura de peces pleco en el Río Usumacinta, Tabasco

Los peces pleco colectados fueron sacrificados de la siguiente manera: con un mazo se les dió un golpe contundente en la cabeza para aturdirlos, posteriormente, con un cuchillo se les hizo un corte en la parte abdominal que va desde el ano hasta el pecho para retirar los órganos y las vísceras. Después, con el cuchillo se cortaron las aletas inferiores, la aleta superior y la cola (Figura 3), una vez retiradas las aletas y la cola, la columna vertebral quedó expuesta, por lo que se retiró el músculo que la envuelve. En este procedimiento se separaron los huesos de aletas (HA) y de la columna vertebral (HC), para procesarse por separado.



Figura 3. Aletas y colas de peces pleco

Para ambos huesos, la materia orgánica contenida en ellos fue removida en dos etapas, la primera etapa consistió en poner los huesos de los peces en agua en ebullición durante media hora, posteriormente, en la segunda etapa los huesos fueron colocados en ebullición durante una hora en un volumen de 1.75 L de una solución preparada con una relación de 6:1 de agua desionizada y peróxido de hidrógeno al 30% grado técnico (Figura 4). Después de este tiempo, la materia orgánica fue removida de los huesos quedando completamente blancos (Figura 5) y obteniéndose una solución con los huesos en el fondo del recipiente. La solución se dejó enfriar y se decantó para obtener los huesos. Una vez que se obtuvieron los huesos se les dió varios enjuagues con agua desionizada para diluir por completo el peróxido de hidrógeno que aún pudieran contener.



Figura 4. Huesos de pez pleco en ebullición en solución de 6:1 de agua desionizada y peróxido de hidrógeno



Figura 5. Huesos obtenidos con la solución de peróxido de hidrógeno

Posteriormente, los huesos se secaron en una estufa marca Thelco model 6M a 50 °C por 3 días para quitar el exceso de humedad (Figura 6). Una vez transcurrido este tiempo, los huesos se colocaron en cápsulas de porcelana y se acondicionaron a temperatura ambiente en un desecador por 1 h (Figura 7). Enseguida, se llevó a cabo la carbonización en una mufla marca Felisa modelo FE-363, por 3 h a temperatura de 500 °C (Figura 8). Durante la carbonización se desprenden vapores con olores desagradables por lo cual es recomendable que el área donde se encuentre la mufla esté muy bien ventilada.



Figura 6. Secado de huesos en estufa Thelco model 6M a 50 °C



Figura 7. Acondicionamiento de huesos en el desecador



Figura 8. Carbonización de huesos a 500 °C en mufla marca Felisa modelo FE-363

Al concluir el tiempo de carbonización, la mufla se dejó enfriar hasta el día siguiente, retirando las cápsulas de porcelana con los carbonizados y colocándolos en desecadores por 1 h para acondicionarlos a temperatura ambiente (Figura 9).



Figura 9. Acondicionamiento de los carbonizados de huesos en el desecador

2.2 Porcentaje de rendimiento de la síntesis de los carbonizados de hueso

El porcentaje de rendimiento de la producción de los carbonizados de los huesos se determinó midiendo el peso de los materiales antes y después de la calcinación.

Para cada una de las pruebas de pirólisis a distintas temperaturas y de la carbonización en mufla se determinó el % de rendimiento el cual se definió como:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{masa de los huesos posterior a la calcinación}}{\text{masa de los huesos previo a la calcinación}} \times 100 \quad (2.1)$$

2.3 Pre-tratamiento de los carbonizados de hueso

Posterior a la síntesis, los carbonizados de hueso se tamizaron a un diámetro de partícula promedio de 2 nm que corresponden a las mallas 30-50. Enseguida, se lavaron con agua desionizada, para retirar el exceso de cenizas, y posteriormente se secaron en una estufa a 80 °C por 24 h y se dejaron enfriar a temperatura ambiente y finalmente se almacenaron en recipientes de plástico (Figura 10).



Figura 10. Pre-tratamiento de los carbonizados de hueso de pez pleco

2.4 Determinación de propiedades de textura y fisicoquímicas

2.4.1 Análisis por fisorción de Nitrógeno

Las propiedades de textura: área específica, volumen de los poros y el diámetro promedio de los poros, se determinaron por medio de un equipo de fisorción, Micromeritics, modelo ASAP 2020. El funcionamiento de este equipo se basa en el método de adsorción de Nitrógeno a temperatura cercana al punto de ebullición del N₂ (77 K). El análisis del área específica se fundamenta en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). En el equipo de fisorción se obtuvo el volumen del N₂ adsorbido (V) a diferentes presiones de N₂ en el equilibrio (P). Normalmente, el volumen del N₂ está referido a la temperatura y presión total estándares (0°C y 1 atm) y se graficó contra la presión de N₂. Los datos de la isoterma de adsorción de N₂ sobre el adsorbente, V vs. P, se interpretaron con la ecuación de la isoterma de BET linealizada, que se expresa de la forma siguiente (Sparks, 1995):

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \left(\frac{1}{V_{mc}c} \right) + \left[\left(\frac{c-1}{V_{mc}c} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (2.2)$$

$$c = \exp \left[\frac{|E_1 - E_2|}{RT} \right] \quad (2.3)$$

Donde:

- P = Presión del N₂ en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente, atm
- P₀ = Presión de saturación del N₂ a la temperatura del experimento, atm
- V = Volumen del N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales, m³
- V_{mc} = Volumen del N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m³
- E₁ = Calor de adsorción de la primera capa de N₂, cal/mol
- E₂ = Calor de licuefacción del N₂, cal/mol
- R = Constante de los gases ideales, cm³-atm/mol-K
- T = Temperatura absoluta, K

El área específica del adsorbente, S , se evaluó a partir de V_{mc} y el área ocupada por una molécula de nitrógeno a las condiciones a las cuales se determinó la isoterma de adsorción. El cálculo de S se efectuó con la ecuación siguiente:

$$S = \left(\frac{P_s V_{mc}}{RT_0} \right) N S_{N_2} \quad (2.4)$$

Donde:

N = Número de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol

P_s = Presión estándar, 1 atm

S = Área específica del adsorbente, m^2

S_{N_2} = Área proyectada que ocupa una molécula de N_2 , $16.2 \text{ nm}^2/\text{molécula}$

T_0 = Temperatura estándar, 273.15 K

Los datos experimentales se obtuvieron de acuerdo al procedimiento siguiente. Un tubo portamuestras limpio y seco, se tapó con un tapón de hule ó “sello filtrante” y enseguida, se colocó en el puerto de desgasificación y se aplicó vacío hasta alcanzar una presión menor de $100 \mu\text{m}$ de Hg. Después, al tubo portamuestras se le introdujo N_2 , se retiró del puerto de desgasificación y se pesó en una balanza analítica. Posteriormente, se retiró el tapón y el rodillo de relleno del tubo portamuestras y se le agregó la muestra de adsorbente previamente secada en una estufa a 110°C durante 24 h. Enseguida, al tubo se le colocó nuevamente el rodillo de relleno y el tapón o sello filtrante, se pesó con la muestra, se colocó en uno de los puertos de desgasificación y se calentó por medio de una canastilla de calentamiento a una temperatura de 150°C . Después se procedió con la desgasificación automática de la muestra hasta alcanzar un vacío menor a $100 \mu\text{m}$ de Hg, para lo cual se requieren entre 12 y 16 horas. El tubo portamuestras se desmontó del puerto de desgasificación, se pesó y por diferencia se calculó el peso de la muestra después de desgasificar. Finalmente, el tubo portamuestras se colocó en el puerto de adsorción de N_2 y se procedió a realizar el análisis automáticamente por medio del software del equipo de fisorción.

2.4.2 Determinación del punto de carga cero (PCC)

El punto de carga cero (PCC) es el valor requerido para proporcionar una carga superficial neta cero a una muestra determinada. Se mide así la tendencia de la superficie de una muestra a volverse negativa o positiva, según el pH.

El PCC se determinó poniendo en contacto una cantidad del adsorbente con un volumen de agua desionizada con agitación continua por 5 días hasta alcanzar el equilibrio. Una vez alcanzado éste, se mide el pH con un electrodo de vidrio convencional. El pH obtenido corresponde al PCC de la muestra. Este método ha sido empleado para la determinación de PCC de materiales adsorbentes.

2.4.3 Determinación de sitios activos

Los sitios activos de los huesos de peces pleco y de los carbonizados de hueso se determinaron por el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (1994). Los sitios ácidos y básicos totales se neutralizaron con soluciones de 0.01 N de NaOH y HNO₃, respectivamente. La determinación de los sitios activos se efectuó agregando 0.2 g del material a un vial de plástico, al cual se le agregaron 50 mL de la solución neutralizante. El vial se sumergió parcialmente en un baño a temperatura constante de 25 °C por 5 días hasta que se alcanzó el equilibrio; durante este período el vial se agitó manualmente 2 veces al día. Después, se tomó una muestra de 40 mL y se tituló con soluciones valoradas de HNO₃ ó NaOH, según fue el caso. Las titulaciones se realizaron utilizando un titulador automático marca EasyPlus, modelo Titrator Easy pH.

Las concentraciones de los sitios activos en la superficie de los materiales adsorbentes, se calcularon mediante la ecuación siguiente:

$$C_{sa} = \frac{V_{in}(C_{in}-C_{fn})1000}{m} \quad (2.5)$$

Donde:

C_{sa} = Concentración de los sitios activos, meq/g

C_{in} = Concentración inicial de la solución neutralizante, eq/L

C_{fn} = Concentración final de la solución neutralizante, eq/L

m = Masa del material adsorbente, g

V_{in} = Volumen inicial de la solución neutralizante, L

La concentración final de la solución neutralizante se estimó usando los datos de la titulación y la expresión siguiente:

$$C_{fn} = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (2.6)$$

Donde:

C_T = Concentración de la solución titulante, eq/L

V_T = Volumen utilizado de la solución titulante, mL

V_m = Volumen de la muestra de la solución neutralizante, mL

2.4.4 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La superficie y morfología de los materiales adsorbentes se analizó por medio de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610, equipado con un sistema de microanálisis EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) marca Oxford modelo 7279, que ofrece imágenes de gran resolución y profundidad de campo con una calidad tridimensional para efectuar un análisis cualitativo elemental de la superficie. Las micrografías se realizaron con el uso de un detector de electrones disperso a 10 kV, con una distancia de trabajo de 14 mm y el tamaño del diámetro del haz de electrones de 30.

Para el análisis, primeramente la muestra del material adsorbente se colocó uniformemente distribuida sobre una película de carbón (a doble cara) adherida a un portamuestras de aluminio. Enseguida, el portamuestras se llevó a una cámara en donde se recubrió con una delgada capa de oro u carbón volatilizado a vacío durante 3 ó 5 minutos, con un espesor del orden de 30 nm. El recubrimiento se realizó con oro a fin de obtener una calidad óptima de resolución de las imágenes, sobre todo a elevadas ampliificaciones. Este elemento es el de mayor conductividad eléctrica con respecto a otros elementos que se usan comúnmente, como el carbón. En algunos casos el

recubrimiento de las muestras de los materiales adsorbentes se realizó con carbón porque permite obtener análisis químicos cuantitativos más confiables. Esto se debe a que el oro produce interferencia al traslaparse los picos de sus energías características con los de otros elementos. El portamuestras se introdujo en el interior de la cámara del microscopio donde se incidió con un haz de electrones. Las señales emitidas por la superficie son colectadas por los detectores correspondientes. Los elementos presentes en la superficie se identificaron por medio de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersa (EDS) y gracias a las posiciones espectrales de sus picos característicos. De esta forma, se determinó la composición química elemental puntual de la superficie de las partículas de los adsorbentes. Además, se observaron los detalles superficiales de las partículas mediante el empleo de electrones secundarios. Los electrones retrodispersados se emplearon para visualizar contrastes de tonos de gris debido a las diferencias de composición química en la superficie de las partículas.

2.4.5 Caracterización por espectroscopia infrarroja (IR)

Para identificar los componentes orgánicos y grupos funcionales de la superficie de los huesos y carbonizados de hueso se realizó un análisis infrarrojo de las muestras, empleando un espectrofotómetro. El espectro infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía corresponde a un movimiento vibracional de los átomos en la molécula. El espectro de transmitancia o absorbancia que se obtiene por espectroscopia infrarroja muestra las longitudes de onda a las cuales la muestra absorbe la radiación infrarroja y permite identificar los enlaces presentes.

El análisis infrarrojo de las muestras de huesos y carbonizados de hueso, previamente secados y molidos, se realizó en un espectrofotómetro FTIR, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10. Se colocó una cantidad aproximada de 0.1 g de muestra completamente pulverizada dentro del equipo, el análisis comprendió 32 ciclos de lectura

en un intervalo de 520 a 4000 cm^{-1} para posteriormente generar el debido espectro para cada muestra de hueso y carbonizado de hueso.

2.4.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico permite evaluar la variación de la masa de un material cuando se calienta. Normalmente, un cambio de masa puede ser ocasionado por diversos cambios tales como la descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción y vaporización. Estos cambios pueden ser estudiados en un analizador termogravimétrico. En este análisis se evaluó la estabilidad térmica y el porcentaje de humedad de los huesos y carbonizados de hueso. El equipo que se utilizó para esta caracterización es un Analizador Termogravimétrico (TGA), Perkin Elmer, modelo Pyris Diamond TGA/DTA. El procedimiento que se siguió para este análisis es el siguiente:

- a) Se calibró el equipo con una muestra de Indio desde temperatura ambiente hasta 660 °C con incrementos de 10 °C/ min.
- b) Posteriormente se calibró con una muestra de oro desde temperatura ambiente hasta 1063 °C con incrementos de 10 °C/ min.
- c) Se colocó cierta masa del material en una cápsula de α -alúmina, y ésta a su vez en la balanza que se encuentra en la cámara de calentamiento del TGA.
- d) El intervalo de temperatura para el análisis de las muestras es de 20°C hasta aproximadamente 1000 °C, con incrementos de 10 °C/ min.

2.4.7 Análisis por difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas que consisten de fotones de longitud de onda corta del orden de 10^{-10} m y alta energía. Se producen al bombardear un metal con electrones de alta energía. El electrón se desacelera en la colisión y se produce un fotón de rayos X. En la difracción de rayos X, un haz monocromático es difractado por los planos de un cristal simple y los ángulos e intensidades del haz difractado son detectados y registrados. La intensidad del haz difractado sobre los planos se representa en un

difractograma. Los difractogramas son como las huellas dactilares de las sustancias cristalinas que permiten identificar sustancias puras ó componentes de una mezcla.

Esta técnica permite hacer la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina y es posible realizar un análisis cuantitativo dentro de ciertos límites de detección.

La identificación de las especies cristalinas presentes en las muestras de los huesos y carbonizados de hueso se efectuó con un difractómetro de rayos X, marca Bruker, modelo Da Vinci. Las muestras se molieron hasta un tamaño muy fino para preparar una película delgada sobre el portamuestras del equipo. El análisis cristalográfico se efectuó en un intervalo de 2θ que varía de 2 a 60 grados, a una velocidad de barrido de 1.8 grados/min, 20 mA, 30 KVA y radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15405$ nm).

Los difractogramas de las muestras se compararon con los patrones de difracción de distintas sustancias que se encuentran en la base de datos JCPD y de esta manera, se identificaron las diferentes especies cristalinas presentes en las muestras.

2.4.8 Análisis por espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersa por un material e incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz dispersa inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.

Los espectros Raman se obtuvieron en un microscopio *Olympus BX-41*. La longitud de onda del láser de excitación fue de 780 nm, utilizando el objetivo 20X. La potencia del láser sobre la muestra fue de 3 W, con apertura de 50 micras y un tiempo de exposición

de 30 segundos. Se tomaron medidas simples en una muestra en polvo, para el intervalo de longitudes de onda de 2000-400 cm^{-1} .

2.4.9 Entalpía de inmersión

Esta técnica consiste en determinar el calor involucrado en la interacción de un líquido con un sólido de cuya superficie se ha eliminado toda especie adsorbida. El calor está relacionado con la intensidad de la interacción y por lo tanto un estudio de este tipo, permite obtener información sobre la estructura porosa del sólido, la naturaleza química superficial y la capacidad de adsorción.

La entalpía de inmersión ΔH_{imm} se define como la transferencia de calor a presión y temperatura constante que se presenta cuando un sólido es sumergido en un líquido en el que no se disuelve ni reacciona. La entalpía de inmersión será proporcional a (Murillo-Acevedo, 2011):

- La magnitud de la superficie sólida: para un sistema sólido-líquido dado la entalpía de inmersión se incrementa con el área superficial disponible.
- La naturaleza química del líquido y de la superficie del sólido: las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido incrementan la entalpía de inmersión.
- La textura porosa del sólido: cuando el líquido tiene un tamaño molecular muy cercano a las dimensiones de los poros, la interacción forzada puede aumentar la entalpía de inmersión; además, moléculas más grandes que algunos poros no podrán acceder a determinadas superficies.

La determinación de la entalpía de inmersión de los carbonizados se llevó a cabo con diferentes líquidos de mojado: Agua, benceno, hexano, ciclohexano, alfa pineno, NaOH 0.01 N y HNO_3 0.01 N. Para esto se empleó un microcalorímetro de conducción de calor con una celda calorimétrica de acero inoxidable (Figura 11). Se adicionaron a la celda 10 mL del líquido de mojado y se pesaron aproximadamente 0.1 g de los huesos y carbonizados en una ampolleta de vidrio, la cual se ensambla al portamuestras del calorímetro, ubicándose dentro de la celda, se conecta el calorímetro a un multímetro de

precisión Agilent 3471A. Se deja estabilizar la temperatura del conjunto calorimétrico durante aproximadamente 1 hora o el tiempo necesario para la estabilización del y se inició el registro del potencial eléctrico por un periodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 2 segundos; se efectuó luego la inmersión del sólido en el líquido de mojado que genera un pico en el registro de potencial en función del tiempo y se registraron los cambios térmicos resultantes hasta que se estabilizó nuevamente la línea base, una vez transcurrido dicho tiempo se realizó la calibración eléctrica suministrando un trabajo eléctrico conocido a través de una resistencia eléctrica de calentamiento .

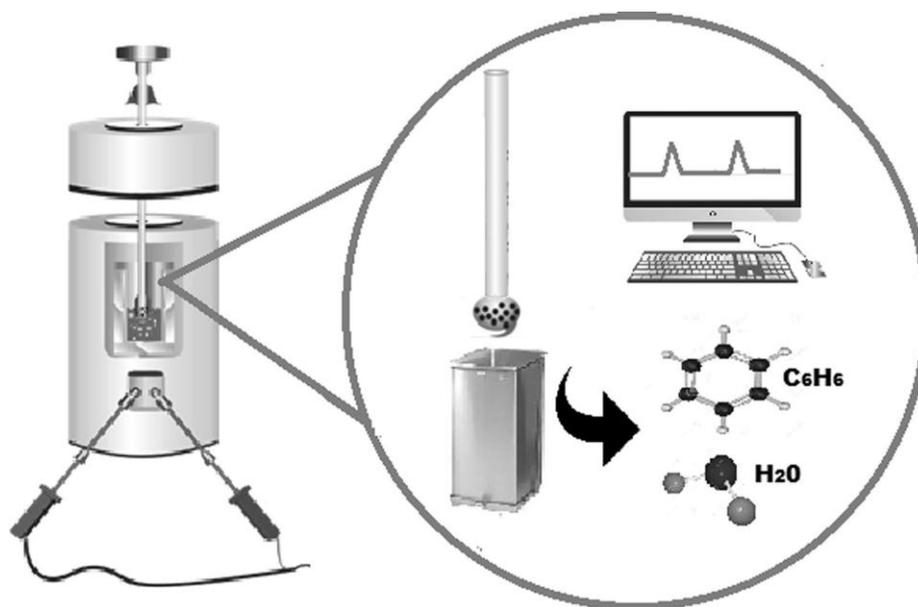


Figura 11. Técnica calorimétrica empleada para caracterizar los sólidos

2.5 Equilibrio de adsorción de fluoruros sobre carbonizados de hueso de peces pleco

2.5.1 Método de análisis de fluoruro en solución acuosa

La concentración de fluoruro en solución acuosa se determinó por un método electrométrico que se basa en la medición de la actividad del fluoruro mediante el uso de un electrodo selectivo al ión fluoruro. La actividad del fluoruro depende de la fuerza iónica total de la solución y del pH, así como de las especies iónicas acomplejantes de fluoruros. Es bien sabido, que el ion OH^- es el único anión que interfiere con el electrodo específico

del ion fluoruro. Los cationes que forman complejos con el ion fluoruro tales como H^+ , Al^{+3} , Fe^{+3} , La^{+3} , ZrO^{+2} y Be^{+2} pueden causar interferencia negativa en el análisis ya que el electrodo sólo responde al ion fluoruro libre. Los cationes interferentes más importantes son el Al^{+3} y Fe^{+3} . Estas interferencias se evitan adicionando una solución buffer apropiada (solución TISAB), la cual provee una fuerza iónica suficiente para ajustar el pH y romper los complejos. De esta manera el potencial que detecta el electrodo solo depende de la concentración del fluoruro.

La concentración del ión fluoruro en solución acuosa se determinó mediante una curva de calibración, concentración de fluoruro contra potencial. La curva de calibración se preparó con seis soluciones estándares de concentraciones entre 1 a 30 mg/L a partir de soluciones patrón de 10 y 100 mg/L de fluoruro. Las soluciones estándares se prepararon agregando un cierto volumen de una solución patrón a un matraz volumétrico de 50 mL y 25 mL de la solución TISAB, y aforando con agua desionizada. Inmediatamente después, las soluciones estándares se transfieren a vasos de precipitado de polipropileno para evitar que el fluoruro reaccione con el vidrio del matraz. A la solución estándar se le agregó una barra de agitación cubierta con Teflón y se midió el potencial mediante un potenciómetro, Orion, modelo SA 720. El potenciómetro se calibró previamente a 0 mV con la solución estándar de 2 mg/L. Los electrodos se lavaron con agua desionizada y se limpiaron y se secaron con papel tipo higiénico entre cada medición. Además, es recomendable que el potenciómetro se recalibre a cero mV con la solución estándar de 2 mg/L, después de cada dos mediciones.

Los datos de la curva de calibración se ajustaron por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Log}C = a(\text{mV}) + b \quad (2.7)$$

Donde:

a y b = Constantes de ajuste

C = Concentración de fluoruro, mg/L

mV = Potencial medido, mV

La ecuación anterior se le conoce como curva de calibración.

Para determinar la concentración de fluoruro en una muestra, primero se agregaron 10 mL de la muestra y 10 mL de TISAB en un vaso de precipitado de polipropileno, se le agregó una barra de agitación y se dejó agitando durante 10 minutos y posteriormente se midió el potencial. La concentración del fluoruro en la muestra se calculó por medio de la curva de calibración y se multiplicó la concentración obtenida por el factor de dilución.

2.5.2 Método para la obtención de datos experimentales de las isothermas de adsorción de fluoruros

Los datos del equilibrio de adsorción de fluoruros sobre los carbonizados de hueso Se obtuvieron en adsorbedores de lote de acuerdo a la siguiente metodología: En botes de polipropileno de aproximadamente 100 y 200 mL se agregó un volumen inicial (V_0) de 90 o 190 mL de una solución de fluoruro de concentración inicial (C_0) de 10 mg/L, enseguida, se adicionó una masa (m) de carbonizado de hueso de 0.2 g. Los recipientes se colocaron dentro de un baño a temperatura constante de 25 °C por 7 días hasta alcanzar el equilibrio. Transcurrido este tiempo, se determinó la concentración de fluoruro en el equilibrio (C_f) y se determinó la capacidad de adsorción de fluoruro del adsorbente. Estas pruebas se realizaron para determinar el carbonizado de hueso con la mayor capacidad de adsorción de fluoruros. El pH de la solución se monitoreó y se ajustó diariamente a un valor de 7, adicionando soluciones 0.01 y 0.1 N de HNO_3 ó NaOH , según fuese necesario. Los volúmenes de las soluciones de ajuste de pH se registraron para calcular el volumen total final de la solución en el equilibrio (V_f). La masa de fluoruro adsorbido, q , en los carbonizados de hueso se calculó por medio de un balance de masa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$q = \frac{V_0 C_0 - V_f C_f}{m} \quad (2.8)$$

$$V_f = V_0 + V_a \quad (2.9)$$

Donde:

- C_o = Concentración inicial del fluoruro, mg/L
 C_f = Concentración final del fluoruro, mg/L
 m = Masa del material adsorbente, g
 N = Número de muestras
 q = Masa de fluoruro adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mg/g
 V_o = Volumen inicial, L
 V_f = Volumen final, L
 V_a = Volumen total de las soluciones ácidas y básicas añadidas para ajustar el pH de la solución del adsorbedor, L

Para el efecto del pH y de la temperatura de la solución sobre la capacidad de adsorción de fluoruro, se trabajó con el carbonizado de hueso con mayor remoción de fluoruro con concentraciones de fluoruro que variaron entre 2 y 60 mg/L, y se siguió el procedimiento anteriormente mencionado. En el efecto del pH las pruebas se realizaron a pH de 5, 7 y 9, a 25 °C, en el cual se midió periódicamente el pH de la solución y se ajustó adicionando soluciones 0.01 y 0.1 de HNO₃ ó NaOH según fuese necesario. En el efecto de la temperatura se experimentó a 15, 25 y 35°C a pH 7. Cabe señalar que para temperatura de 25 °C se tomaron los datos experimentales del efecto de pH, correspondiente a pH 7.

2.5.3 Método para la obtención de datos experimentales de las isothermas de desorción de fluoruro

Los datos experimentales de la reversibilidad del proceso de adsorción de fluoruros sobre los carbonizados de hueso se obtuvieron realizando primero experimentos de adsorción, como se describió en la sección anterior a un pH de solución de 5 y al alcanzar el equilibrio de adsorción se procedió a efectuar la etapa de desorción o reversibilidad, a pH de 5 y 9 la cual se efectuó de la siguiente forma. Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, el carbonizado de hueso saturado con fluoruro se removió de la solución del adsorbedor de lote y enseguida, el adsorbente se lavó con agua desionizada para eliminar el exceso de solución de fluoruros que puede quedar en el adsorbente. Posteriormente, el material se

transfirió a una solución de agua desionizada libre de fluoruros y de pH definido y se dejó en contacto por 7 días hasta que se alcanzó un nuevo equilibrio. Este nuevo equilibrio es conocido como equilibrio de desorción. Si el proceso de adsorción es irreversible, ninguna cantidad de fluoruro que fue adsorbido se desorbe del adsorbente. Si el proceso de adsorción es parcialmente reversible, parte del fluoruro adsorbido se desorbe y se transfiere a la solución para alcanzar un nuevo equilibrio. Si la adsorción es completamente reversible, el nuevo equilibrio debe corresponder a la isoterma de adsorción.

La masa de fluoruro que permaneció adsorbido, se calculó efectuando un balance de masa que se representa mediante la ecuación siguiente:

$$q = \frac{V_o C_o + q_o m - V_f C_f - V_f C_i}{m} \quad (2.10)$$

Donde:

q_o = Masa de fluoruro adsorbido sobre el adsorbente al inicio de la etapa de desorción, mg/g

C_i = Concentración del fluoruro en la muestra número i, mg/L

2.6 Sistema binario de adsorción de fluoruros y Cd (II) sobre carbonizado de hueso

Los datos experimentales de equilibrio de adsorción para los sistemas de fluoruro o Cd (II) individuales y binarios se obtuvieron adsorbedores de lote a 25 °C y pH= 5.0. El adsorbedor de lote consistió de un frasco de polipropileno de aproximadamente 120 mL en donde se vertió un volumen de 90 mL de una solución de fluoruro o Cd (II) o combinados y 0.2 g de carbonizado de hueso. La concentración de las soluciones de fluoruro o Cd (II) variaron en el intervalo de 2 a 60 y 20 a 600 mg/L, respectivamente, y la solución se preparó a pH 5 mezclando volúmenes adecuados de soluciones de 0.1 y 0.01 M de HNO₃ y NaOH. El adsorbedor se colocó en un baño termostático, y la solución y el CH se dejaron en contacto hasta que se alcanzó el equilibrio. El pH de la solución se midió frecuentemente con un potenciómetro, Termo Electron Corporation, modelo Orion 420 A+, y se ajustó periódicamente añadiendo gotas de soluciones 0.1 y 0.01 M de HNO₃ y

NaOH, según fuese necesario. Las pruebas preliminares mostraron que 7 días fueron suficientes para alcanzar el equilibrio. Después de 7 días se extrajo una muestra de la solución y se determinó la concentración final de cada componente. La determinación de fluoruro se efectuó mediante el método descrito anteriormente.

Por otro lado, las concentraciones de Cd (II) en soluciones acuosas se cuantificaron mediante espectroscopia de absorción atómica. En este método, el metal que se determina es atomizado mediante una flama de acetileno-aire para formar el vapor atómico del metal en su estado basal. Estos átomos absorben la energía radiante emitida por una lámpara de cátodo hueco y la cantidad absorbida de luz es proporcional a la concentración de metal en la muestra. La absorbancia de una muestra se determinó usando un espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz, Varian, modelo SpectrAA-20, a una longitud de onda de 228.8 nm, flujo de aire 13.50 L/min, una flama de aire/acetileno y un flujo de acetileno de 2 L/min. La concentración del metal se calculó a partir de una curva de calibración preparada con soluciones estándar que variaron entre 0.5 y 700 mg/L.

Las masas adsorbidas de fluoruro o Cd(II) sobre los carbonizados de hueso se determinaron a partir de balances de masa de ambos adsorbatos en solución acuosa y cuyas ecuaciones son equivalentes a la 2.8.

2.7 Remoción de fluoruros en agua de pozo por medio de carbonizado de hueso

Se estudió la adsorción de fluoruro presente en el agua de un pozo de la comunidad La Laborcilla de San Luis Potosí que tenía una concentración inicial de fluoruro de 4.7 mg/L. Los datos experimentales del equilibrio de adsorción se obtuvieron empleando diversas masas de carbonizado de hueso que variaron de 0.05 a 8 g, y un volumen de 100 mL de agua de pozo tratada. La determinación de la cantidad de fluoruro adsorbido se describió anteriormente.

2.7.1 Cantidad de materia orgánica contenida en el agua de pozo

La medida de la cantidad de materia orgánica se puede establecer directamente a través del Carbono Orgánico Total (TOC), o bien indirectamente a partir de la capacidad reductora del carbono existente en la muestra mediante la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

2.7.1.1 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda de oxígeno es un parámetro importante para determinar la cantidad de contaminación orgánica en el agua. En la DQO se usa un oxidante químico fuerte en una solución ácida y calor para oxidar el carbono a CO_2 y H_2O . Por definición la demanda química de oxígeno es “una medida del equivalente de oxígeno del contenido de materia orgánica de una muestra que es susceptible a la oxidación por un oxidante químico fuerte”. La demanda de oxígeno se determina midiendo la cantidad de oxidante consumido usando métodos fotométricos o volumétricos. Los compuestos orgánicos e inorgánicos de la muestra son sujetos de oxidación, pero en la mayoría de los casos los componentes orgánicos predominan y son los de mayor interés.

El procedimiento para la determinación de DQO es el siguiente:

Curva de calibración

1. Se precalienta el digestor de DQO a 150°C .
2. Se realizan diluciones de biftalato de potasio con agua destilada, de acuerdo a lo que se indica en la Tabla 2 y se prepara un tubo blanco utilizando agua destilada.
3. Colocar con la cantidad correspondiente de biftalato de potasio (BP) y de agua desionizada en un tubo HACH con tapón de teflón.
4. Adicionar los volúmenes de reactivos indicados en la siguiente sección y seguir el mismo procedimiento de digestión que para las muestras.

Tabla 2. Preparación de la curva de calibración con la solución de biftalato de potasio (BP) de 1000 mg DQO/L

Tubo	mg DQO/L	mL de BP	mL de H ₂ O
1	1000	2	0
2	800	1.6	0.4
3	700	1.4	0.6
4	600	1.2	0.8
5	500	1.0	1.0
6	400	0.8	1.2
7	300	0.6	1.4
8	200	0.4	1.6
9	50	0.1	1.9
blanco	0	0	2.0

Preparación de la muestra

1. Tomar 2 mL de muestra previamente homogenizada y colocarlos en un tubo HACH con tapón de teflón.
2. Para cuantificar DQO soluble la muestra debe filtrarse o centrifugarse a 14 000 rpm por 10 minutos. Tomar el sobrenadante para realizar el análisis.
3. Tomar cuidadosamente 1.2 mL de solución de digestión y colocarlos en el tubo.
4. Cerrar herméticamente el tubo y agitar suavemente.
5. Añadir lentamente y con mucho cuidado 2.8 mL de la disolución de ácido sulfúrico. Tapar perfectamente el tubo y agitar suavemente para que se mezclen bien las soluciones.
6. Colocar todos los tubos en el digestor previamente calentado a 150°C y digerir por 2 horas.
7. Retirar los tubos del digestor y dejar que se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado sedimente.
8. Medir la absorbancia a 600 nm en el espectrofotómetro marca HACH modelo DRB200 (este debe encenderse 15 minutos antes de realizar las lecturas).

2.7.1.2 Determinación del Carbono Orgánico Total (TOC)

El TOC, a comparación de la DQO, es una medida más rápida, cuidadosa y directa del contenido orgánico ya que no depende del estado de oxidación inicial de la materia, ni mide otros enlaces orgánicos, como nitrógeno e hidrógeno, o inorgánicos que pueden contribuir en la demanda de oxígeno medida.

El TOC no determina qué compuestos concretos están presentes (la mayoría de las muestras son mezclas complejas que contienen miles de compuestos de carbono orgánico diferentes). En lugar de ello, el TOC informa al usuario de la suma de todo el carbono orgánico presente en la muestra.

El carbono orgánico se enlaza con hidrógeno u oxígeno para formar compuestos orgánicos. El carbono inorgánico (IC o TIC) es la base estructural de los compuestos inorgánicos tales como carbonatos del gas e iones de carbonato. Colectivamente, nos referimos a las dos formas de carbono como carbono orgánico total y la relación entre ellas es expresado como $TOC=TC-IC$.

Los métodos que determinan el TOC se basan en la oxidación del carbono de la materia orgánica a CO_2 , que se mide con un analizador de infrarrojos no dispersivo. Entre los métodos más utilizados están los de oxidación catalítica a alta temperatura (oxidación por combustión) y los de oxidación húmeda a baja temperatura (Berruga-Fernández, 1999).

El TOC presente en el sistema se determinó mediante un equipo Shimadzu V-CSH que se basa en el método de la oxidación catalítica a alta temperatura.

El método se basa en una oxidación a $680\text{ }^\circ\text{C}$. Como producto de la combustión se genera agua que se evapora y se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO_2 . Este dióxido de carbono se transporta empleando una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDRI). De esta forma se calcula el TC. El IC, que contempla básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso en el que se forma CO_2 y el cual es analizado por el NDIR. El TOC se establece por diferencia de los anteriores ($TC-IC$).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL USO DE CARBONIZADOS DE HUESO DE PECES PLECO PARA LA REMOCIÓN DE FLUORUROS EN SOLUCIONES ACUOSAS

3.1 Rendimiento en la síntesis de carbonizados de huesos

Durante la pirólisis de las muestras de los huesos de peces pleco (H), se pudo observar que el porcentaje de rendimiento obtenido disminuyó al incrementar la temperatura de síntesis de 400 a 800 °C (Tabla 3). Esta disminución es más notable entre las temperaturas de 400 y 500 °C ya que es donde ocurre la descomposición de la materia orgánica contenida en los huesos. Este mismo comportamiento lo observaron Rojas-Mayorga et al. (2015) donde obtuvieron el porcentaje de rendimiento de carbonizados de huesos sintetizados con atmósfera de CO₂ en un horno tubular a temperaturas de entre 650 a 1000 °C con rendimientos que van de 76.41 a 66.07 % y observaron que conforme aumenta la temperatura, disminuye el porcentaje de rendimiento.

Esto puede atribuirse a que conforme aumenta la temperatura de síntesis se van degradando ciertos componentes del carbonizado de hueso, por lo que pierde un mayor peso y por consecuencia disminuye el porcentaje de rendimiento.

Tabla 3. Porcentaje de rendimiento de la síntesis de los carbonizados de hueso

Muestra	Materia prima	Temperatura de síntesis (°C)	%Rendimiento
CH400	H	400	50.50
CH500	H	500	44.53
CH600	H	600	43.92
CH700	H	700	42.20
CH800	H	800	40.90
CHA	HA	500	62.94
CHC	HC	500	66.18

Por otro lado, el porcentaje de rendimiento de los huesos de peces plecos obtenidos de la carbonización en mufla a 500 °C, donde se distinguen los carbonizados de hueso obtenidos de las aletas (CHA) y de la columna vertebral (CHC), son muy similares. Estos materiales obtuvieron un mayor porcentaje de rendimiento que los huesos pirolizados a distintas temperaturas. Esto puede ser debido a las condiciones de síntesis, ya que en la mufla se puede generar un carbonizado con una estructura menos homogénea y con más impurezas que en el proceso de pirólisis.

3.2 Efecto de la temperatura de síntesis de los carbonizados de hueso sobre la capacidad de adsorción de fluoruros

Las capacidades de adsorción de fluoruro a pH 7, T = 25 °C, C₀ = 10 mg/L y 1 g de adsorbente de los carbonizados de hueso sintetizados a las diferentes temperaturas se compararon y los resultados se muestran en la Figura 12. Los resultados revelaron que a una concentración de 10 mg/L de fluoruros en solución, la muestra de H tiene una capacidad de adsorción de fluoruros de 5.05 mg/g y esta se incrementa cuando H es pirolizado a 400 y 500 °C, sin embargo, disminuye al aumentar la temperatura de pirólisis de 500 a 800 °C. Rojas-Mayorga et al. (2013) realizaron un estudio de optimización de las condiciones de pirólisis de carbonizados de hueso y encontraron que la temperatura de la pirólisis juega un papel muy importante sobre la capacidad de adsorción de estos materiales y la mayor capacidad de adsorción se da con materiales pirolizados a 700 °C ya que cuando la temperatura se incrementa ocurre la deshidroxilación de la hidroxiapatita contenida en los huesos y disminuye la capacidad de adsorción. Sin embargo, en el estudio reportado por Rojas-Mayorga et al. (2013) no se realizó la pirólisis a las temperaturas inferiores a 650 °C, las rampas de calentamiento se variaron entre 5 y 10 °C/min y el tiempo de residencia fue de 2 y 4 h. Por otro lado, los resultados obtenidos para este estudio coinciden con lo que se ha reportado por otros autores. Por ejemplo, Kaseva (2006) reportó que las temperaturas superiores a 600 °C pueden dañar la estructura de la apatita de los huesos afectando la capacidad de adsorción de fluoruros, esto puede explicar la disminución de la capacidad de adsorción de fluoruro de los

carbonizados de hueso sintetizados a temperaturas de 500 a 800 °C encontrada en este trabajo, mientras que los tratamientos con temperaturas inferiores a 400 °C producen materiales no higiénicamente aceptables para el tratamiento de agua ya que pueden producir malos olores y sabores. Además, se ha sugerido que los procesos térmicos con restricciones de aire entre 500 y 600 °C son los más comúnmente empleados para las síntesis de carbonizados de huesos para la defluoración del agua (Bhatnagar et al., 2011). Por lo que se puede considerar que las condiciones empleadas en este estudio para llevar a cabo la pirólisis de los huesos fueron adecuadas.

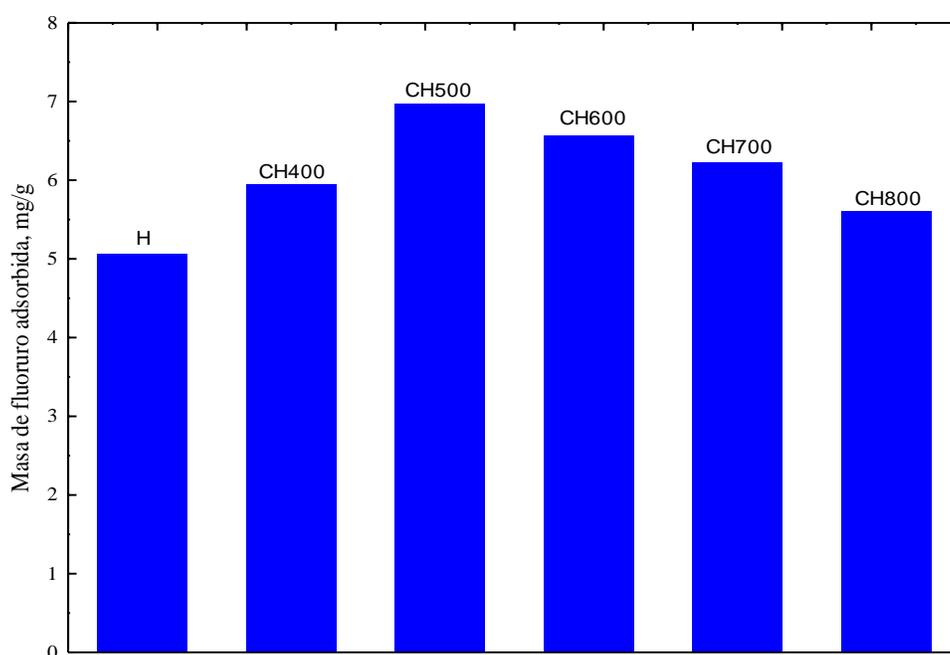


Figura 12. Efecto de la temperatura de pirólisis sobre la capacidad de adsorción de fluoruros

Las capacidades de adsorción de HA, HC, CHA y CHC se compararon determinando la masa de fluoruro adsorbida en cada material a pH 7, $T = 25\text{ °C}$, $C_0 = 10\text{ mg/L}$ y 0.3 g de adsorbente en 200 mL de solución. La masa de fluoruro adsorbida en estas muestras se representa en la Figura 13. En esta Figura se puede observar que la capacidad de remoción de fluoruros de HA aumentó un 4 % cuando fue sometido al proceso de carbonización (CHA). El mismo comportamiento ocurre con HC, su capacidad de adsorción aumenta el 16 % al ser carbonizado (CHC). Lo anterior se puede explicar con lo reportado

por Medellín-Castillo et al. (2016), quienes indicaron que la temperatura de carbonización favorece la formación de varias fases cristalinas en el carbonizado de hueso que pueden influir significativamente en su capacidad para adsorber fluoruro de soluciones acuosas. Por lo que la variación de las capacidades de adsorción de los distintos carbonizados de hueso puede ser debido a la temperatura y al proceso de síntesis empleado, lo cual provocaría la variación en la formación de las fases cristalinas en cada carbonizado.

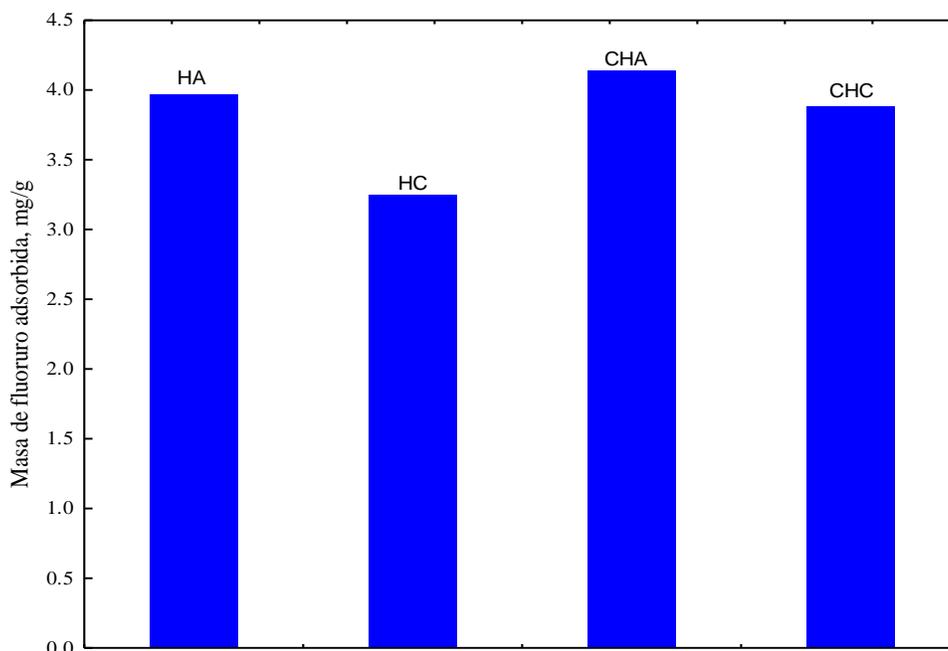


Figura 13. Efecto de la temperatura de carbonización sobre la capacidad de adsorción de fluoruros de HA, HC, CHA y CHC

Los carbonizados de hueso obtenidos a partir del proceso de pirólisis presentaron una mayor capacidad de remoción de fluoruros que los carbonizados en la mufla. Estos resultados coinciden con lo reportado por Rojas-Mayorga et al. (2015) quienes compararon la capacidad de adsorción de carbonizados de hueso sintetizados con CO_2 y obtenidos a partir de pirólisis bajo N_2 a 700°C . Los mejores valores de capacidad de adsorción de fluoruro fueron de 7.32 y 5.92 mg/g reportados por estos autores correspondieron a las muestras de pirólisis bajo N_2 y el que se sintetizó a 700°C con CO_2 , respectivamente.

3.3 Propiedades de textura y fisicoquímicas

En esta sección se presentan los resultados de las propiedades de textura y fisicoquímicas para cada uno de los huesos y carbonizados de huesos empleados en este estudio con la finalidad de relacionarlas con el proceso de adsorción de fluoruros en solución acuosa.

3.3.1 Propiedades de textura

Las propiedades de textura de los huesos de peces pleco y de los carbonizados de hueso, las cuales incluyen el área específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro determinadas en este estudio se discuten a continuación.

La isoterma de adsorción de N_2 permite conocer el tipo de poro predominante en el material adsorbente. Para este estudio las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los huesos y los carbonizados de hueso sintetizados a diferentes temperaturas y condiciones de síntesis se muestran en la Figura 14 (a-j).

Para el caso de H (Figura 14 (a)) se demostró que la isoterma de adsorción de N_2 es del tipo IIb, que es típico de agregados no-rígidos, cementos, pigmentos. Además presenta un bucle H3 normalmente consecuencia de condensación interparticular (Thommes et al., 2015). Sin embargo, las muestras HA y HC mostraron una isoterma inusual (Figura 14 (g) y (h)) ya que los lazos de histéresis no se completaron y se pudo deber a las condiciones del equipo pero las isotermas tienen una tendencia tipo IIb. Por otro lado, las isotermas de adsorción para todos los carbonizados de hueso son características de sólidos mesoporosos y corresponden a isoterma de tipo IVA (Thommes et al., 2015). Estos resultados concuerdan con lo reportado por Medellín-Castillo et al. (2014) donde obtuvieron la isoterma de adsorción de N_2 para un carbonizado de hueso comercial y fue característica de sólidos mesoporosos correspondiente a una isoterma de tipo IV. Bedin et al. (2017) obtuvieron el mismo tipo de isoterma para un carbonizado de hueso bovino tratado con atmósfera de CO_2 .

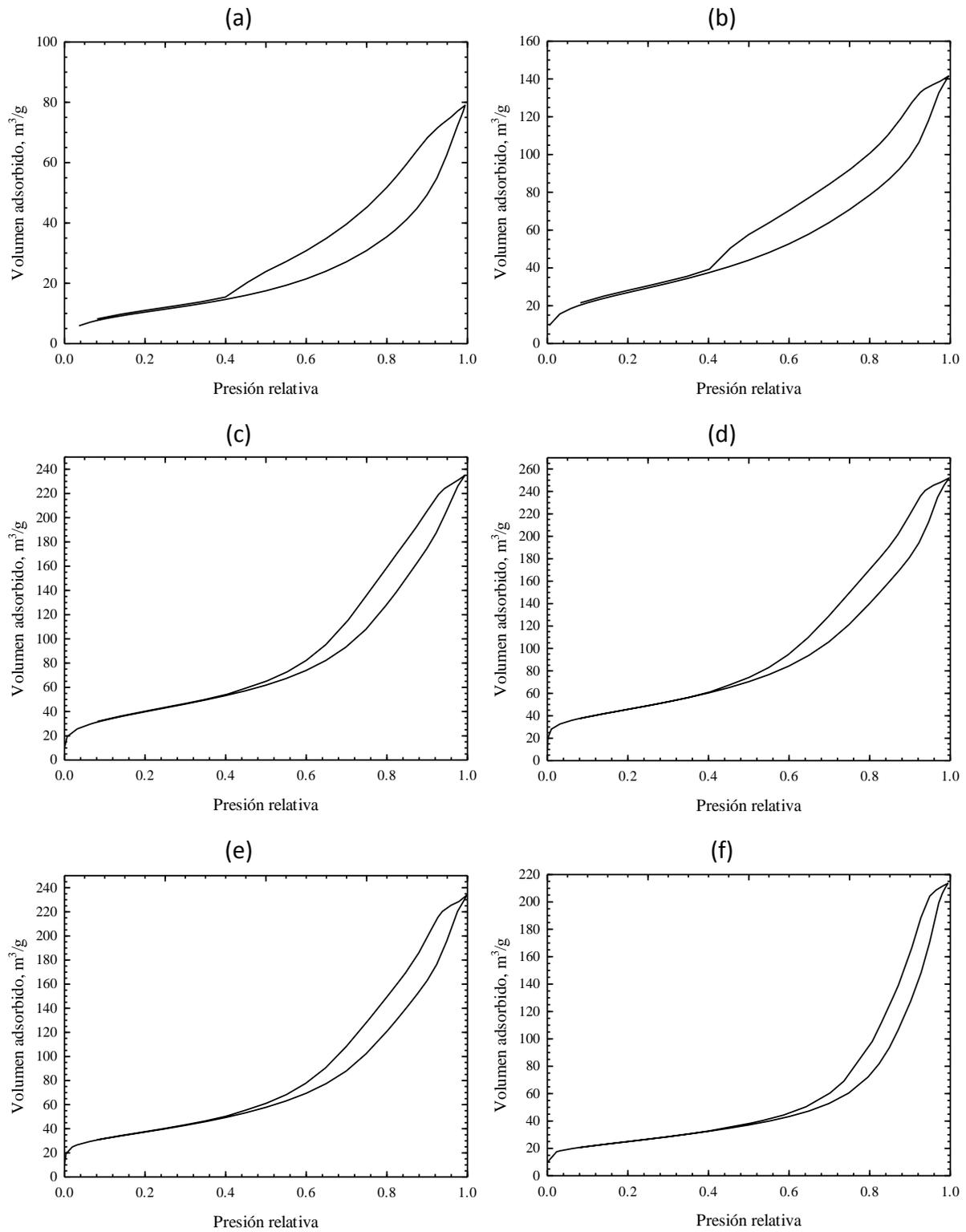


Figura 14. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de: (a) H; (b) CH400; (c) CH500; (d) CH600; (e) CH700; (f) CH800; (g) HA; (h) HC; (i) CHA; (j) CHC

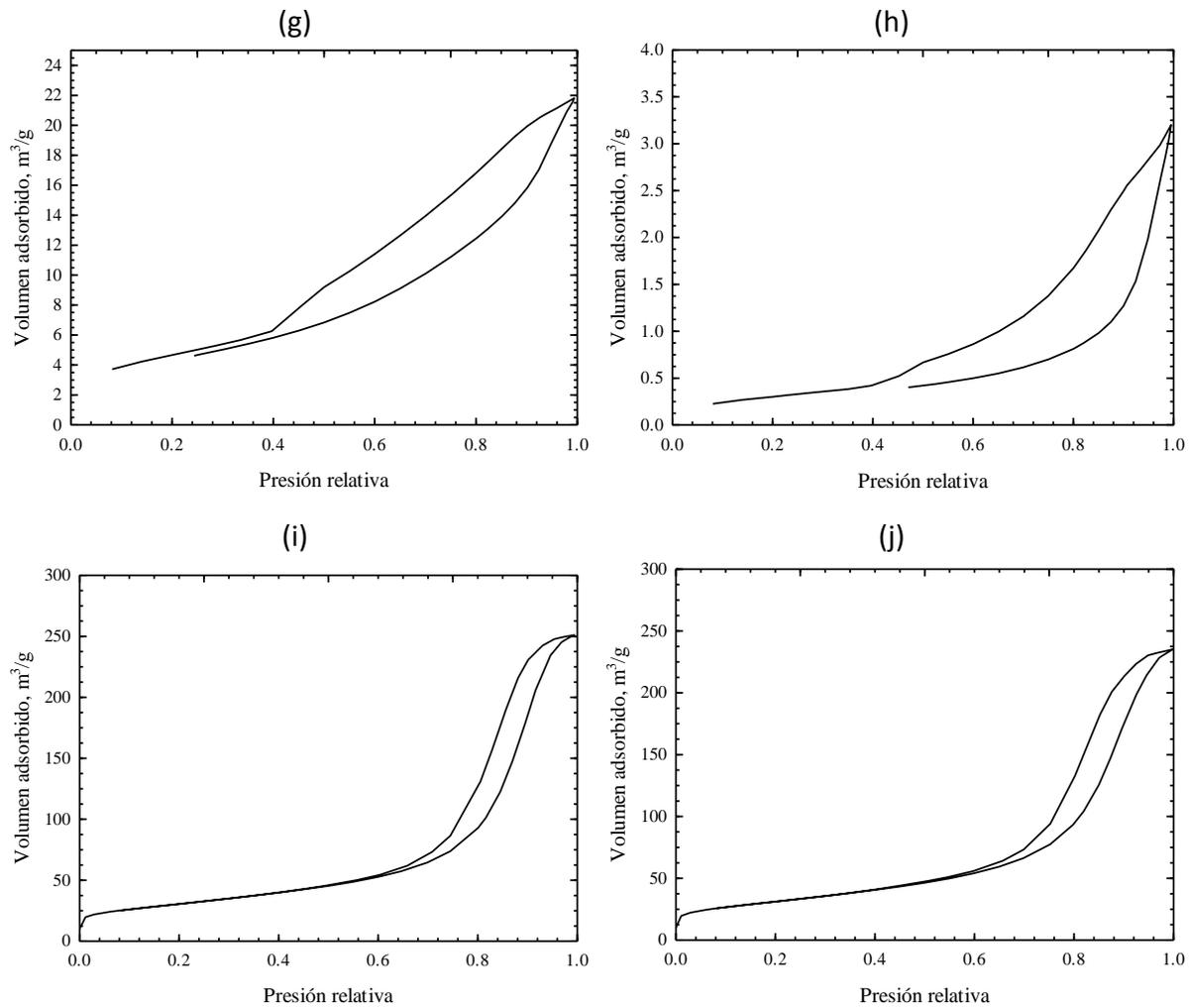


Figura 14. Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K de: (a) H; (b) CH400; (c) CH500; (d) CH600; (e) CH700; (f) CH800; (g) HA; (h) HC; (i) CHA; (j) CHC

En la Tabla 4 se muestran las propiedades de textura de los carbonizados de hueso obtenidos y de sus precursores, también se incluyen las propiedades de textura de hueso y carbonizados de hueso reportadas en estudios previos. Estos resultados revelan que el área específica y el volumen de poros de las muestras CH400, CH500, CH600, CH700 y CH800 aumenta al incrementar la temperatura de pirólisis de 400 a 600 °C y después disminuye incrementando la temperatura de 600 a 800 °C. El CH600 presentó el área superficial más alta de 163 m²/g y un volumen de poro de 0.40 cm³/g, mientras que el CH800 presentó el área superficial más baja de 88.46 m²/g con un volumen de poro de 0.34 cm³/g. De esta forma, para este estudio se observó que la pirólisis a 500 y 600 °C favoreció el aumento en el área específica mientras que se presentó una disminución a las

temperaturas de 600 a 800 °C que se atribuye a la deshidroxilación de la hidroxiapatita (Figuereido et al., 1999). También, se observa que el área específica de H, 40.35 m²/g, es aproximadamente la mitad del valor del hueso de res según lo reportado por Rojas-Mayorga et al. (2013), esto puede ser atribuido a la naturaleza de cada material. Por otro lado, el área específica de HA y HC indica que son materiales sin porosidad, pero al ser sometidos al proceso de carbonización a 500 °C alcanzaron un área específica parecida al CH400.

Al comparar las propiedades texturales de los huesos y sus respectivos carbonizados, se reveló que la estructura porosa de los huesos se desarrolló significativamente durante la síntesis. Por lo tanto, la síntesis a 500 °C mejoró drásticamente la formación de poros y, en consecuencia, aumentó el área superficial. Este resultado puede atribuirse a la descomposición del material orgánico mediante el tratamiento térmico y la exposición de los poros en la estructura de la hidroxiapatita (Krzyszowska y Majewska, 2015; Medellín-Castillo et al., 2016).

Los valores del volumen de poro y diámetro de poro para cada uno de los carbonizados de hueso, se encuentran dentro del intervalo reportado por otros autores para carbonizados de hueso (Leyva-Ramos et al., 2015; Murillo et al., 2012). De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, todos los carbonizados, incluyendo los precursores, son materiales mesoporosos (2 nm < diámetro de poro < 50 nm) ya que el diámetro promedio de poros varió en el intervalo de 7.36 a 19.8 nm.

Tabla 4. Propiedades de textura de los huesos y carbonizados de hueso de peces pleco

MUESTRA	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)	PCC
H	40.35	0.1202	9.65	7.01
CH400	102.5	0.24	7.36	6.74
CH500	146.1	0.38	8.52	6.93
CH600	163.0	0.40	8.34	7.75
CH700	132.7	0.37	9.23	8.25
CH800	88.46	0.34	13.1	8.46
HA	13.72	0.0358	8.11	6.67
HC	0.605	0.0053	19.8	6.68
CHA	107.2	0.39	12.1	8.16
CHC	109.4	0.37	11.3	8.06
Hueso de res (Rojas-Mayorga et al., 2013)	85	0.24	11.02	7.8
Carbonizado de hueso (Leyva-Ramos et al., 2015)	69-117	0.225-0.64	11.1-11.2	8.4
Carbonizado de hueso de pollo (Murillo et al., 2012)	127	0.270	3.6	7.7

3.3.2 Punto de carga cero de los diferentes carbonizados de hueso

El PCC se ha definido como el pH, al cual la carga neta de la superficie de un adsorbente en solución acuosa es neutra (Leyva-Ramos et al., 2015). A este valor, los grupos activos ácidos o básicos ya no contribuyen al pH de la solución (Rezaee et al., 2011). La carga superficial del adsorbente es positiva para pH de la solución menores al PCC, neutra cuando el pH es igual al PCC y negativa para pH mayores al PCC (Medellín-Castillo, 2009). Los valores del PCC de los distintos carbonizados de hueso y sus precursores se muestran en la Tabla 4. Se puede observar que la superficie de H es casi neutra, mientras que para los carbonizados presentaron el siguiente orden CH400 < CH500 < CH600 < CH700 < CH800. Dimovic et al. (2009) reportaron que al sintetizar los huesos de entre 400 y 600 °C su PCC incrementa poco al variar la temperatura mientras que por encima de estos

valores el PCC se incrementa drásticamente debido a la presencia de CaO y MgO. Medellín-Castillo et al. (2016) observaron el mismo comportamiento, sin embargo, los valores encontrados por estos autores no concuerdan con los valores obtenidos en este trabajo, ya que el PCC que obtuvieron varió de entre 8.0 a 10.8 para carbonizados de huesos pirolizados de entre 400 a 800 °C. La diferencia de valores del PCC con respecto a los reportados por otros autores se debe al origen del precursor, condiciones de preparación e impurezas de cada carbonizado de hueso. El valor del PCC encontrado por Murillo et al. (2012) y Leyva-Ramos et al. (2015) para un carbonizado de hueso, es parecido al valor del PCC de CH600 y CH800 obtenido en este trabajo, respectivamente. También, se puede observar que el PCC de HA y HC es ligeramente ácido, similar al valor de CH400, y al ser sometidos al proceso de carbonización se generó un CH más básico que CH500. Esto puede ser atribuido al proceso de síntesis al que fueron sometidos ya que, a esta temperatura ocurre la degradación térmica de las sustancias orgánicas como las proteínas, el colágeno y las grasas (Ooi et al., 2007; Bedin et al., 2017), las cuales pueden variar entre los huesos obtenidos.

3.3.3 Sitios activos

La concentración de los sitios activos de los carbonizados de hueso se exhibe en la Tabla 5 y se observa que la concentración de sitios ácidos de los huesos es mayor que la de los sitios básicos, y disminuyen al someterlos al proceso de síntesis, aumentando la concentración de sitios básicos. Esto se debe a la descomposición de ciertos componentes de los huesos, como la materia orgánica y los carbonatos (Rogers y Daniels, 2002; Sofronia et al., 2014) lo cual favorece la formación de sitios básicos.

La muestra de CH500 tiene la mayor cantidad de sitios básicos y en estos sitios es donde se adsorben los aniones. Esto puede explicar por qué CH500 tuvo la mayor capacidad de adsorción de fluoruros. Por otro lado, el CHC presentó una mayor concentración de sitios básicos comparada con CHA, pero una menor capacidad de adsorción de fluoruros. Esto puede deberse a la variación de la hidroxiapatita presente en los huesos que se

obtuvieron en distintas partes de los peces pleco, la cual es la responsable de la capacidad de adsorción de fluoruros (Medellín-Castillo, 2009).

La concentración de sitios ácidos y básicos obtenidos en este trabajo concuerdan con los valores que se han obtenido por otros autores (Medellín-Castillo, 2006; Murillo et al. 2012), para un carbonizado de hueso. A pesar de que los huesos empleados por estos autores para la síntesis fueron de res y pollo, los valores coinciden ya que los huesos están constituidos principalmente por hidroxiapatita, 70 %, además, 25 % de materia orgánica y 5 % de agua (Kini y Nandeesh, 2012).

Tabla 5. Sitios activos de los huesos y carbonizados de hueso de peces pleco

Muestra	Sitios activos	
	Sitios básicos (meq/g)	Sitios ácidos (meq/g)
CH400	0.40	0.62
CH500	1.64	0.18
CH600	0.40	0.06
CH700	1.02	0.06
CH800	1.03	0
HA	0.53	0.83
HC	0.62	0.76
CHA	0.81	0.05
CHC	0.97	0.06

3.3.4 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido

La superficie y morfología de las partículas de los diferentes carbonizados de hueso y su precursor se observaron por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido.

En las Figuras 15 (a) y (b) se exhiben las fotomicrografías de las partículas de H, en estas se aprecia que las partículas presentan superficies de tipo irregular y ligeramente rugosas, además es posible observar una aglomeración de partículas más pequeñas sobre la superficie del material.

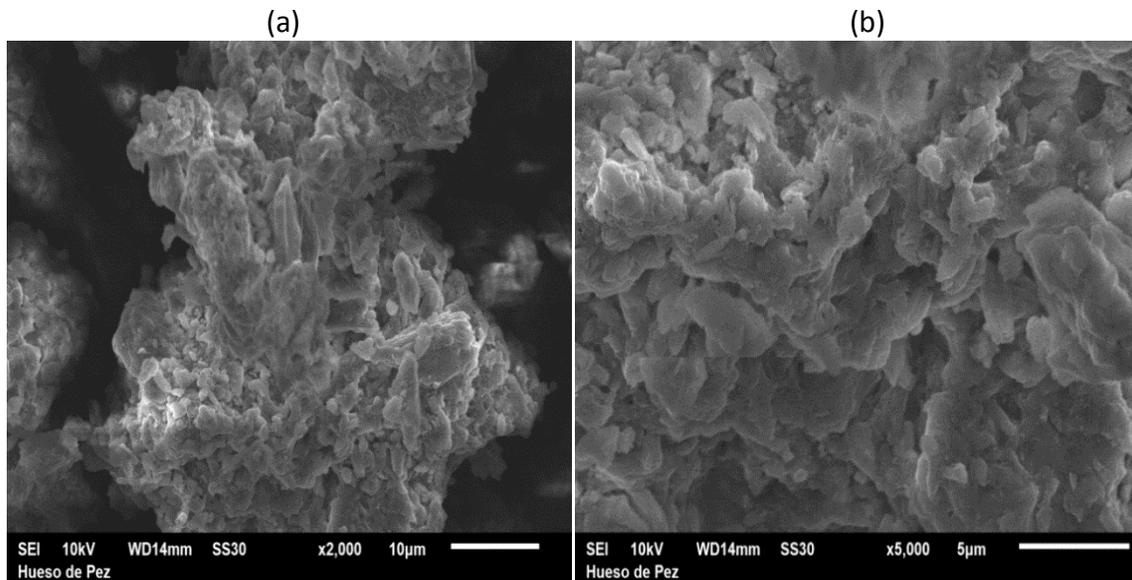


Figura 15. Fotomicrografías de H. (a) 2000x y (b) 5000x.

En las Figuras 16 a 20 se exhiben las fotomicrografías de las partículas de CH400, CH500, CH600, CH700 y CH800, respectivamente y se aprecia que las partículas presentan una superficie porosa e irregular. El tamaño y forma de las partículas son irregulares. Además, en la Figura 17, correspondiente al CH500, se observa una superficie rugosa con pequeñas partículas cristalinas en su superficie. Por otro lado, las muestras de CH600, CH700 y CH800 (Figuras 18, 19 y 20) presentan pequeñas fracturas en su superficie que quizás se debieron a la deshidroxilación de la hidroxiapatita (Figuereido et al., 1999).

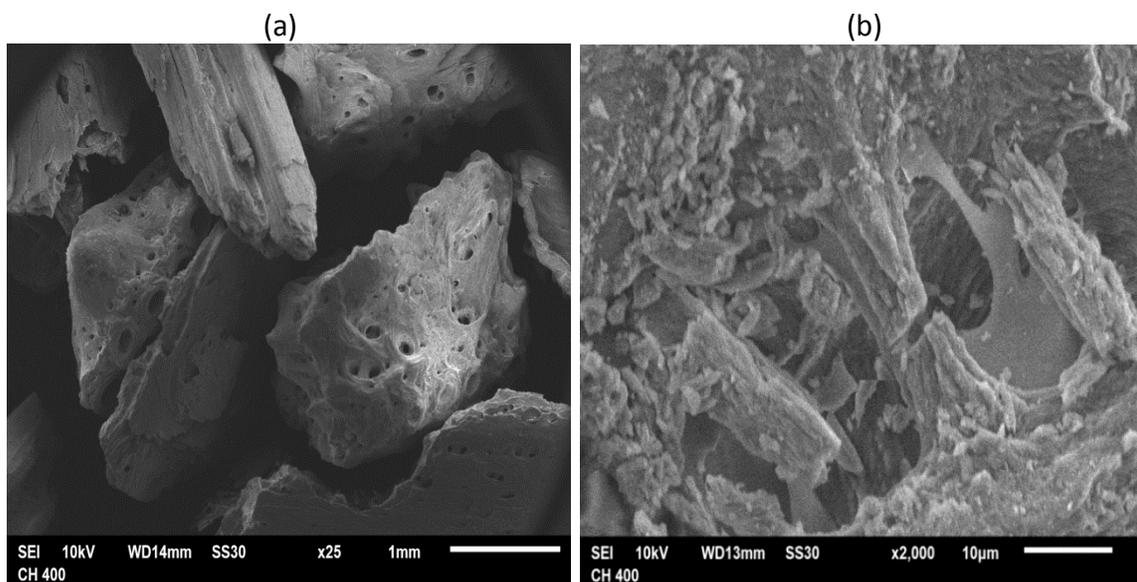


Figura 16. Fotomicrografías de CH400. (a) 25x y (b) 2000x.

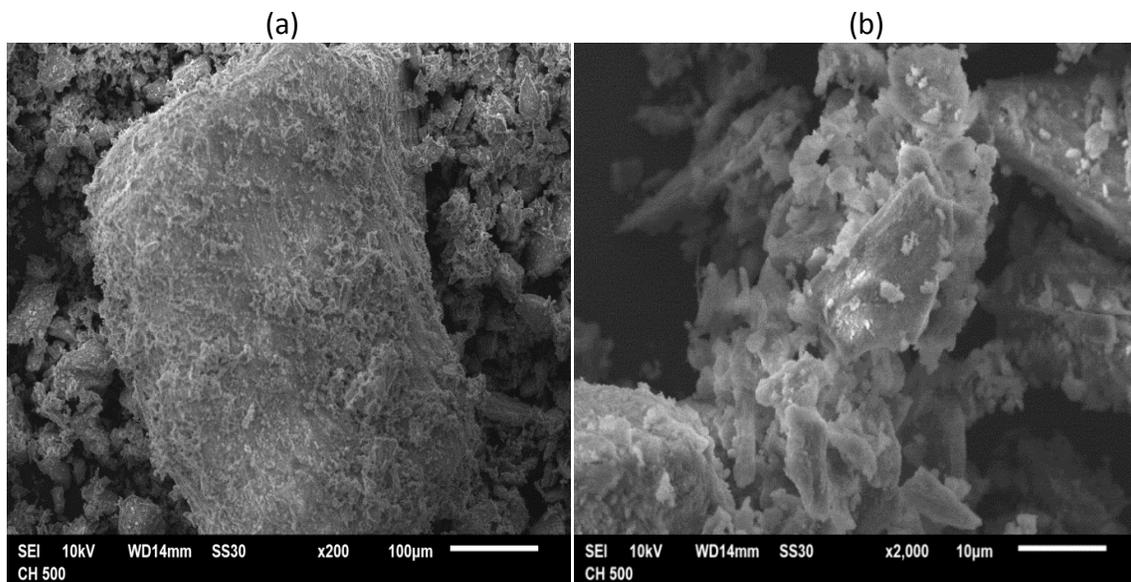


Figura 17. Fotomicrografías de CH500. (a) 200x y (b) 2000x.

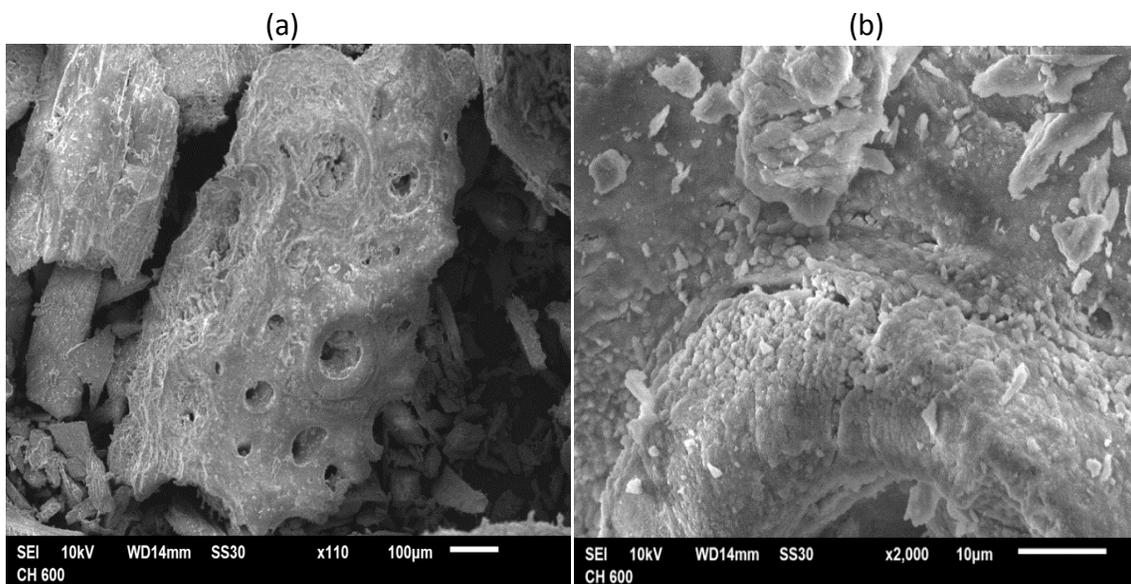


Figura 18. Fotomicrografías de CH600. (a) 110x y (b) 2000x.

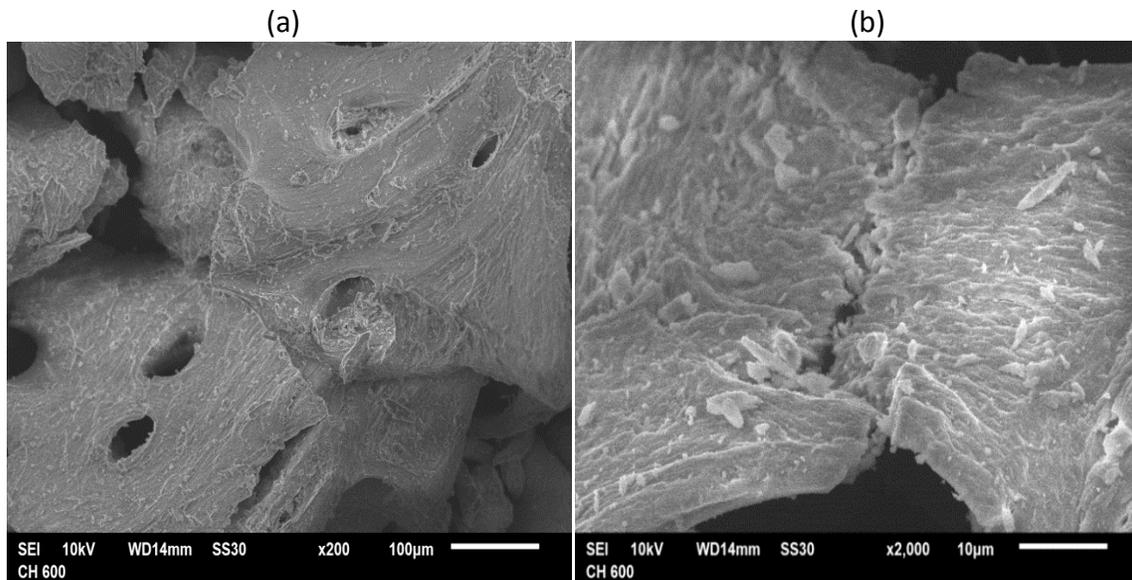


Figura 19. Fotomicrografías de CH700. (a) 200x y (b) 2000x.

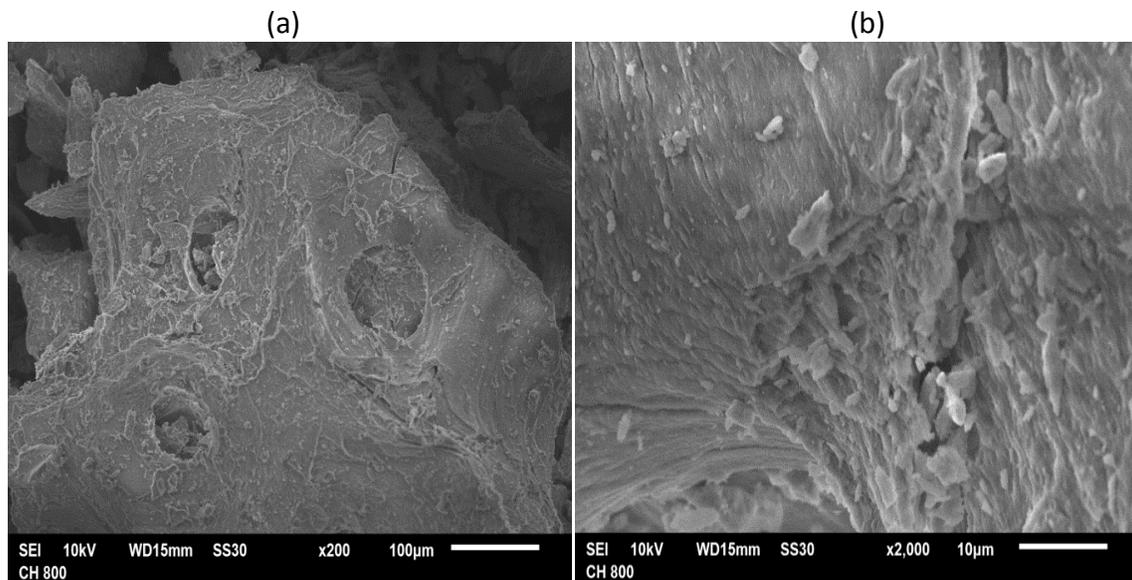


Figura 20. Fotomicrografías de CH800. (a) 200x y (b) 2000x.

En las Figuras 21 (a) y (b) se observan las fotomicrografías de las partículas del carbonizado de hueso saturado de fluoruro (CHCF). Esta Figura no muestra las partículas cristalinas que se observaron en CH500, esto puede ser debido a la adsorción de fluoruro sobre la superficie.

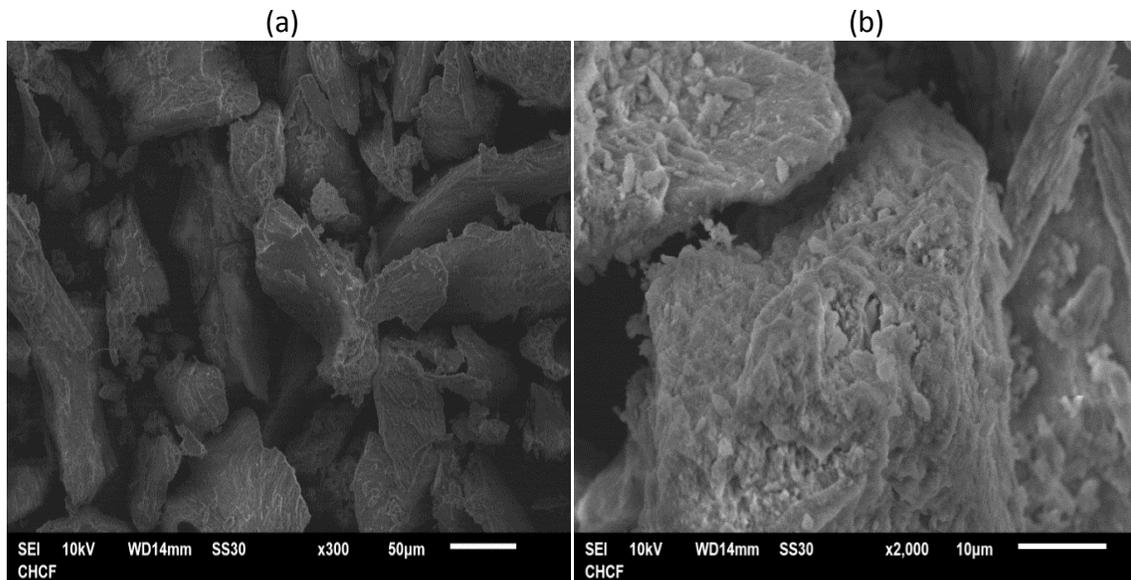


Figura 21. Fotomicrografías de CHCF (a) 300x y (b) 2000x.

En las Figuras 22 (a-d) se muestran las fotomicrografías de las partículas del carbonizado de hueso de aleta (CHA) y CHA saturado con: fluoruro (CHAF), cadmio (CHACd) y fluoruro-cadmio (CHAF-Cd), respectivamente. Se puede observar que los tamaños y formas de las partículas son muy irregulares. La distribución de los tamaños de partícula no es uniforme. La Figura 22 (b) muestra la partícula de CHAF, en la cual se puede apreciar que cuenta con pequeñas aglomeraciones en la superficie, las cuales no se observan en CHA (Figura 22 (a)). Esto puede ser debido a la presencia de fluoruro que se adsorbe en los poros de la hidroxiapatita del carbonizado de hueso. La Figura 22 (c) muestra la partícula de CHACd, se observa que la superficie cuenta con pequeños puntos blancos, lo que puede indicar la presencia de Cd(II) en CHA. La Figura 22 (d) exhibe la partícula de CHAF-Cd, en la cual se puede apreciar que presenta pequeñas partículas en la superficie y estas a su vez son de un color más claro que el resto de la partícula. Además, en algunas partes se muestran pequeñas aglomeraciones como en CHAF.

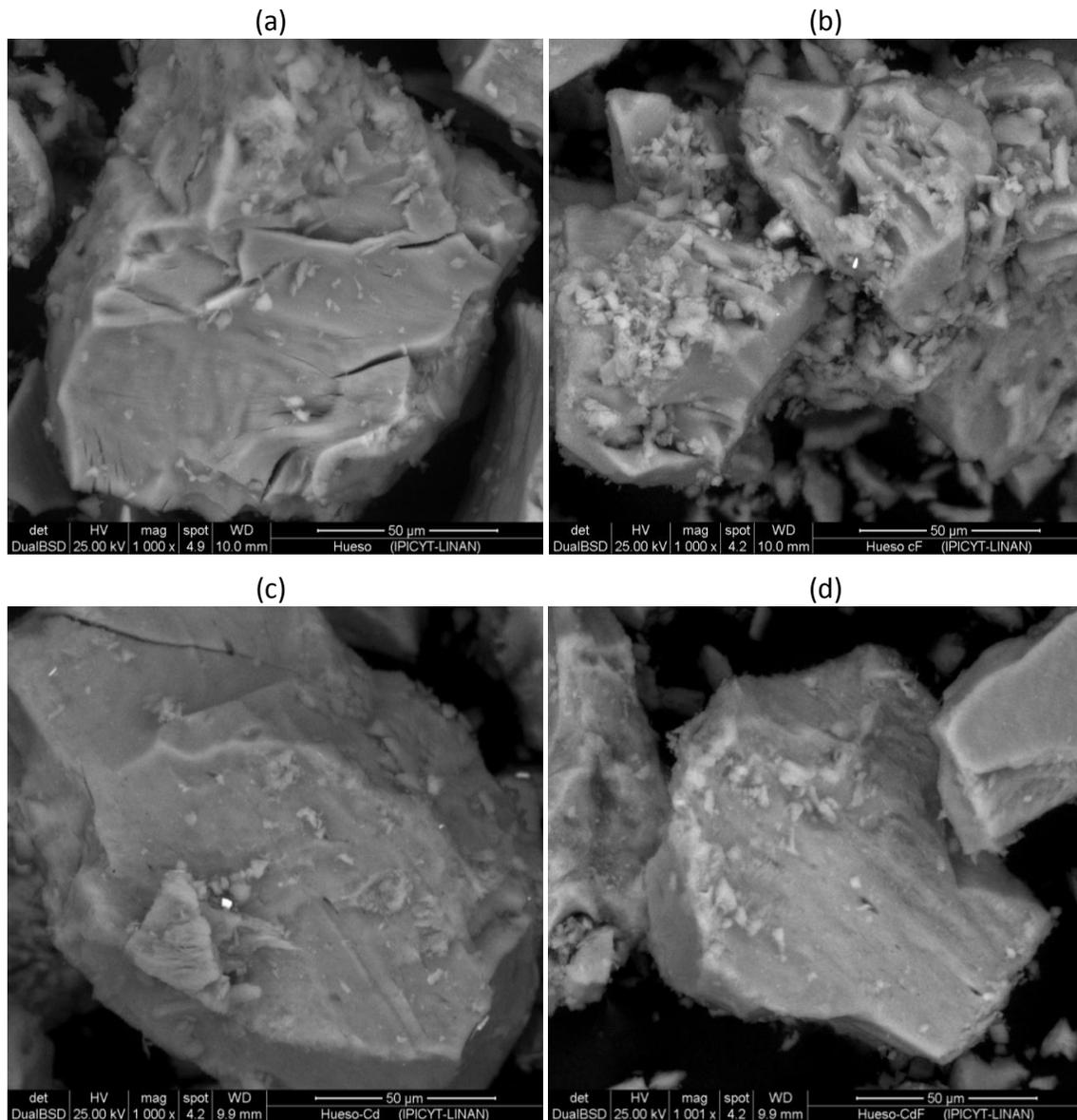


Figura 22. Fotomicrografías de (a) CHA, (b) CHAF, (c) CHACd y (d) CHAF-Cd a 1000x.

Además, se realizó el análisis elemental de la composición química de la superficie de las partículas de CHA por medio de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersa (EDS) acoplada al MEB.

En las Figuras 23 (a-d) se muestran los microanálisis por EDS en una partícula de CHA, CHAF, CHACd y CHAF-Cd, respectivamente. El análisis reveló que CHA está constituido por los elementos P, Ca, C, O, y Mg. Esto se debe a que los principales componentes del carbonizado de hueso son minerales del grupo de las apatitas $[Ca_{10}(PO_4)_6(F,Cl,OH)_2]$ entre

ellos la hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. Además, contiene carbón y calcita $[\text{CaCO}_3]$ (Wilson et al., 2003; Medellín-Castillo, 2006; Medellín-Castillo, 2009), Otros componentes del carbonizado de hueso en mucha menor cantidad son los silicatos y magnesio. El magnesio puede provenir de la sustitución de los iones calcio en la estructura de las apatitas (Medellín-Castillo, 2009).

Por otro lado, en este análisis se confirmó la presencia de flúor en la partícula de CHAF y Cd(II) en CHACd, como se muestra en las Figuras 23 (b) y (c), respectivamente, así como la presencia de flúor y Cd(II) en la partícula de CHAF-Cd (Figura 23 (d)).

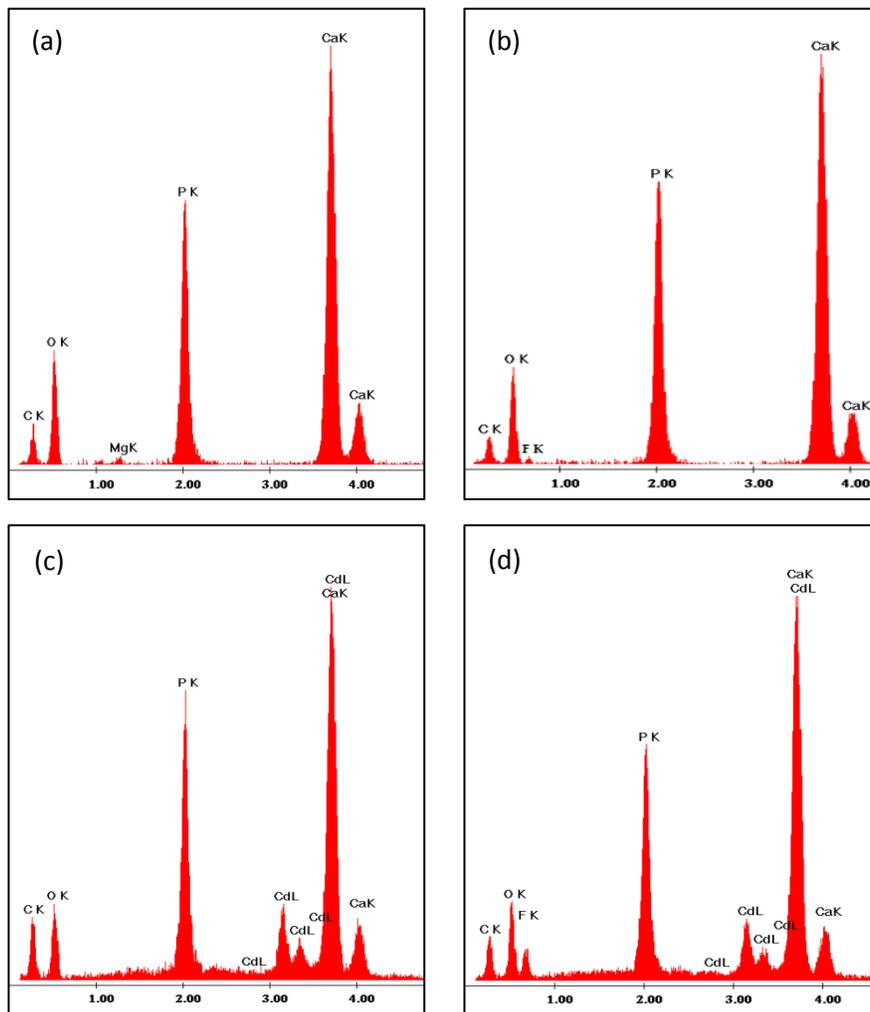


Figura 23. Microanálisis por EDS correspondiente al análisis puntual en una partícula de: (a) CHA; (b) CHAF; (c) CHACd y (d) CHAF-Cd.

3.3.5 Análisis por espectroscopía infrarroja

Este análisis se realizó para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbonizados de hueso sintetizados en este estudio, además de los carbonizados de hueso saturados de fluoruro y Cd(II). En la Figura 24 se muestran los espectros infrarrojos de las muestras de H, CH400, CH500, CH600, CH700, CH800 y en la Figura 25 los de HA, HC, CHA y CHC. En estos espectros se distinguen los picos específicos correspondientes a las vibraciones del grupo PO_4^{3-} que se encuentran en las bandas de 600, 961 y 1016 cm^{-1} (Rojas-Mayorga et al., 2015b). Además, los picos en las bandas de 872, 1412 y 1447 cm^{-1} se atribuyen al grupo CO_3^{2-} (Chen et al., 2008; Rojas-Mayorga et al., 2015b; Sangeeta-Patel et al., 2015) y el grupo OH^- se encuentra en los 3568 cm^{-1} (Rebelo y Ferreira, 2017). Las bandas 1635 y 3296 cm^{-1} son características del agua adsorbida (Mourabet et al. 2015; Rebelo y Ferreira, 2017) y las banda de C=O y C=C (proteína y colágeno) fue asignada al pico 1558 cm^{-1} correspondiente a la fase orgánica de material óseo (Tovar-Gómez et al., 2013; Rojas-Mayorga et al., 2015b; Sangeeta-Patel et al., 2015; Bedin et al., 2017; Zuñiga-Muro et al., 2017). Después del tratamiento térmico, la banda de proteína y colágeno se atenúa debido, principalmente, a la degradación de la matriz orgánica. También, se observa que la banda correspondiente al grupo PO_4^{3-} del espectro del hueso usado como precursor incrementó su intensidad al ser carbonizado y ésta a su vez, se mantiene independientemente de la temperatura de síntesis. Las bandas en el espectro infrarrojo de estos grupos son distintivas de la hidroxiapatita la cual se encuentra presente en los huesos de los animales y es el compuesto principal al que se le atribuye la capacidad de adsorción de los huesos carbonizados.

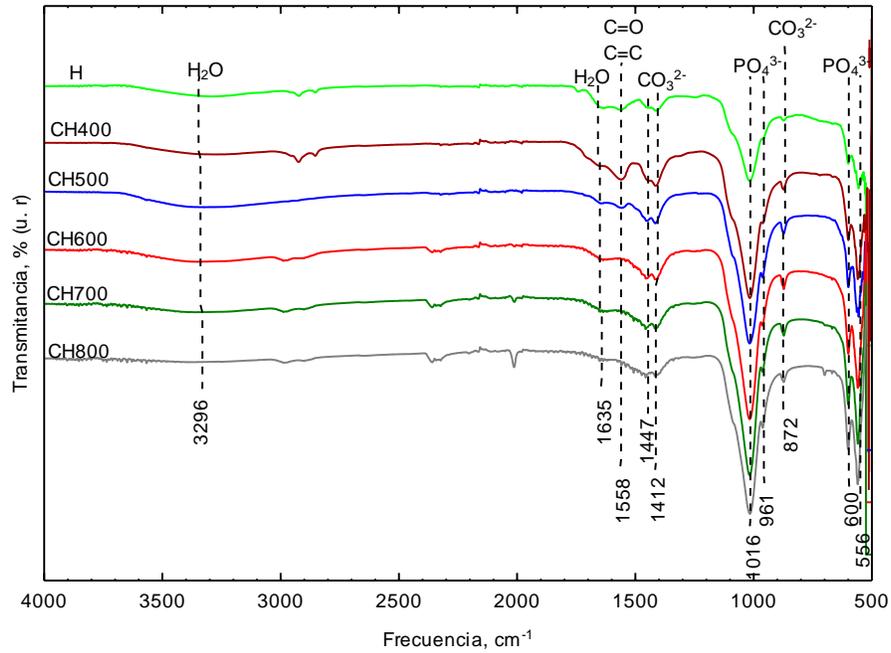


Figura 24. Espectros infrarrojos de H y de los carbonizados sintetizados a diferentes temperaturas.

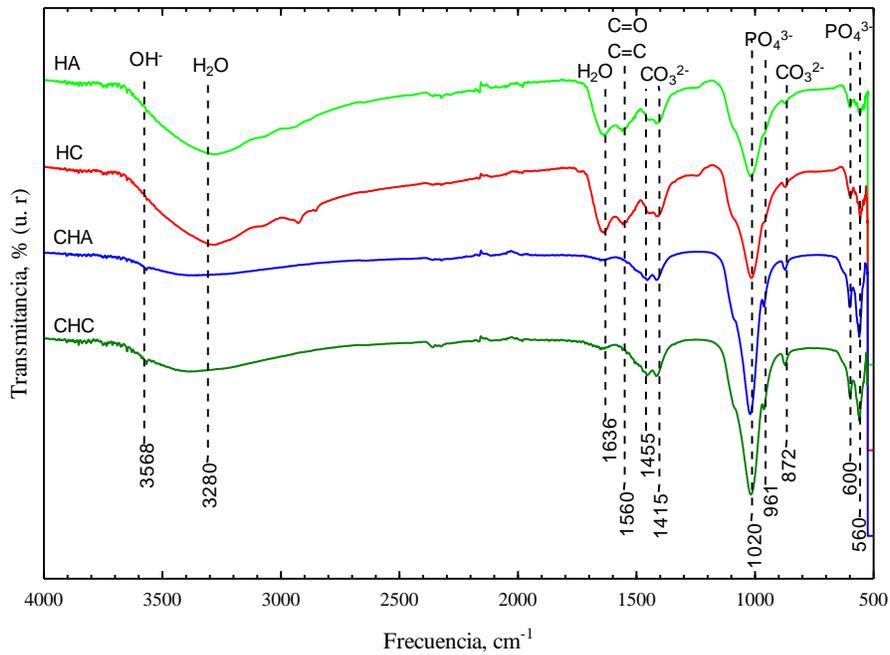


Figura 25. Espectros infrarrojos de HA, HC, CHA y CHC.

En la Figura 26 se observan los espectros infrarrojos de las muestras de H, CH500 y CHCF. En los espectros al infrarrojo se identificaron los grupos funcionales de PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- y compuestos orgánicos de cada muestra. Se puede observar que existe un aumento en la intensidad de las bandas de 556, 600, 961 y 1016 cm^{-1} , correspondientes a los grupos PO_4^{3-} cuando el hueso es sometido al proceso de pirólisis (CH500) y a su vez estas bandas aumentan al saturar el carbonizado con fluoruro (CHCF), lo que puede indicar algún tipo de interacción entre el F^- y el grupo PO_4^{3-} de CH500 la cual parece favorecer el incremento en la cantidad de grupos PO_4^{3-} en la superficie del carbonizado. Ismail y AbdelKareem (2015) observaron el mismo cambio de los picos de PO_4^{3-} , indicando la participación de este grupo en el proceso de eliminación de fluoruro. Además, la banda 3566 cm^{-1} correspondiente a los OH^- aumenta cuando la muestra H es sometido al proceso de pirólisis, lo que revela la formación de la hidroxiapatita y esta banda se atenúa cuando es saturada con fluoruro, lo que puede indicar una interacción entre los grupos OH^- de la hidroxiapatita y el fluoruro (Mourabet et al., 2015).

Medellín-Castillo et al. (2015) obtuvieron el espectro infrarrojo de un carbonizado de hueso de ganado vacuno antes y después del proceso de adsorción de fluoruros y encontraron que en el espectro del carbonizado de hueso saturado con fluoruro se distinguen los mismos picos específicos que en el carbonizado sin fluoruro. Estos autores mencionan que el aumento en la intensidad relativa en el intervalo entre 3480 y 3650 cm^{-1} de los grupos hidroxilo y a 1035 cm^{-1} de los fosfatos es atribuible a la interacción $\text{OH}\cdots\text{F}$ y que esta interacción ocurre en los grupos funcionales $\equiv\text{POH}_2^+$ y $\equiv\text{CaOH}_2^+$ del carbonizado de hueso.

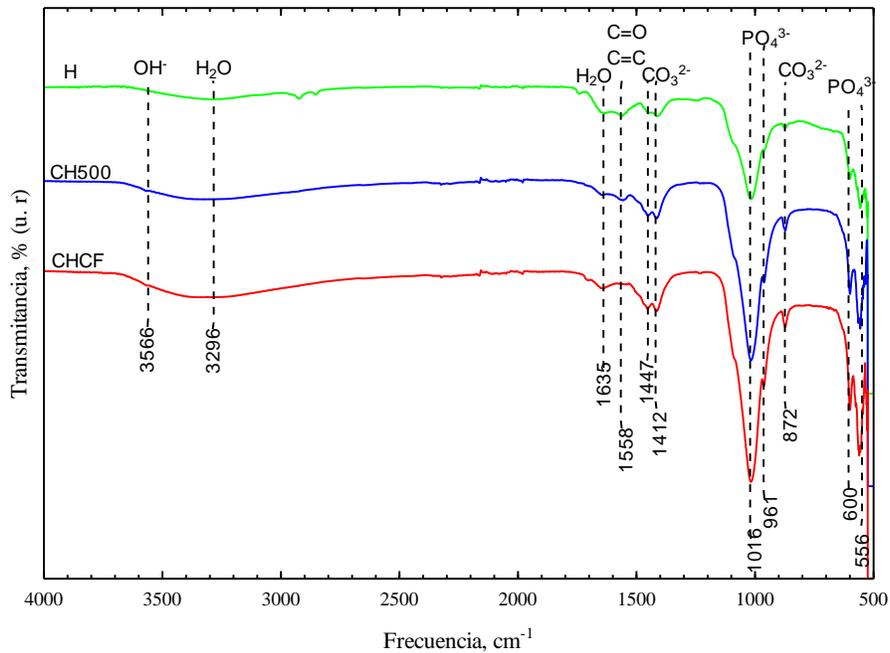


Figura 26. Espectros infrarrojos de las muestras de H, CH500 y CHCF.

En la Figura 27 se observan los espectros infrarrojos de las muestras de CHA, CHAF, CHACd, y CHAF-Cd. La banda correspondiente al grupo OH^- (3568 cm^{-1}) del espectro infrarrojo de CHA incrementa al ser saturado de fluoruro (CHAF). Lo mismo ocurre para los espectros de CHACd y CHAF-Cd pero en menor proporción, por lo que puede existir una interacción entre el grupo OH^- con el fluoruro y Cd(II). De igual forma, la banda de PO_4^{3-} de CHA tuvo un mayor aumento en su intensidad con CHAF, y esta banda no se vio afectada cuando CHA fue sometido con fluoruro y Cd(II) a la vez.

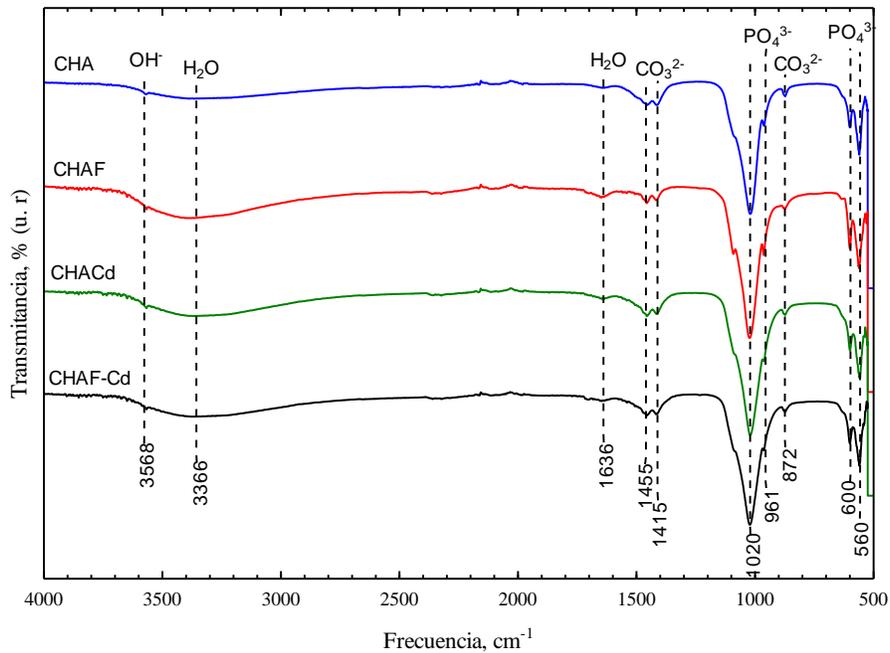


Figura 27. Espectros infrarrojos de CHA, CHAF, CHACd y CHAF-Cd.

3.3.6 Análisis termogravimétrico

Las Figuras 28 (a) y (b) muestran las curvas de porcentaje de pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso, respectivamente, para las muestras de CH400, CH500, CH600, CH700 y CH800.

La Figura 28 (a) muestra que los porcentajes de pérdida de peso fueron 23.7, 16, 13.4, 12.5 y 9.1% para las muestras de CH400, CH500, CH600, CH700 y CH800, respectivamente, y las cinco muestras presentaron los mayores porcentajes de pérdida de peso entre 300 y 600 °C. En este caso la muestra de CH400 presentó el porcentaje de pérdida de peso más alto ya que en ese intervalo ocurre la pirólisis de la materia orgánica y esto es debido a que el CH400 contiene una mayor cantidad de materia orgánica sobre las demás muestras por la temperatura a la que fue sintetizado.

Las muestras se componen principalmente de hidroxiapatita, y este compuesto se descompone a temperaturas cercanas a 720 °C (Medellín-Castillo et al., 2016). Las curvas del porcentaje de pérdida de peso de todas las muestras mostraron porcentajes de

pérdida de peso alrededor de esta temperatura, corroborando la presencia de este mineral como componente primario de estas muestras.

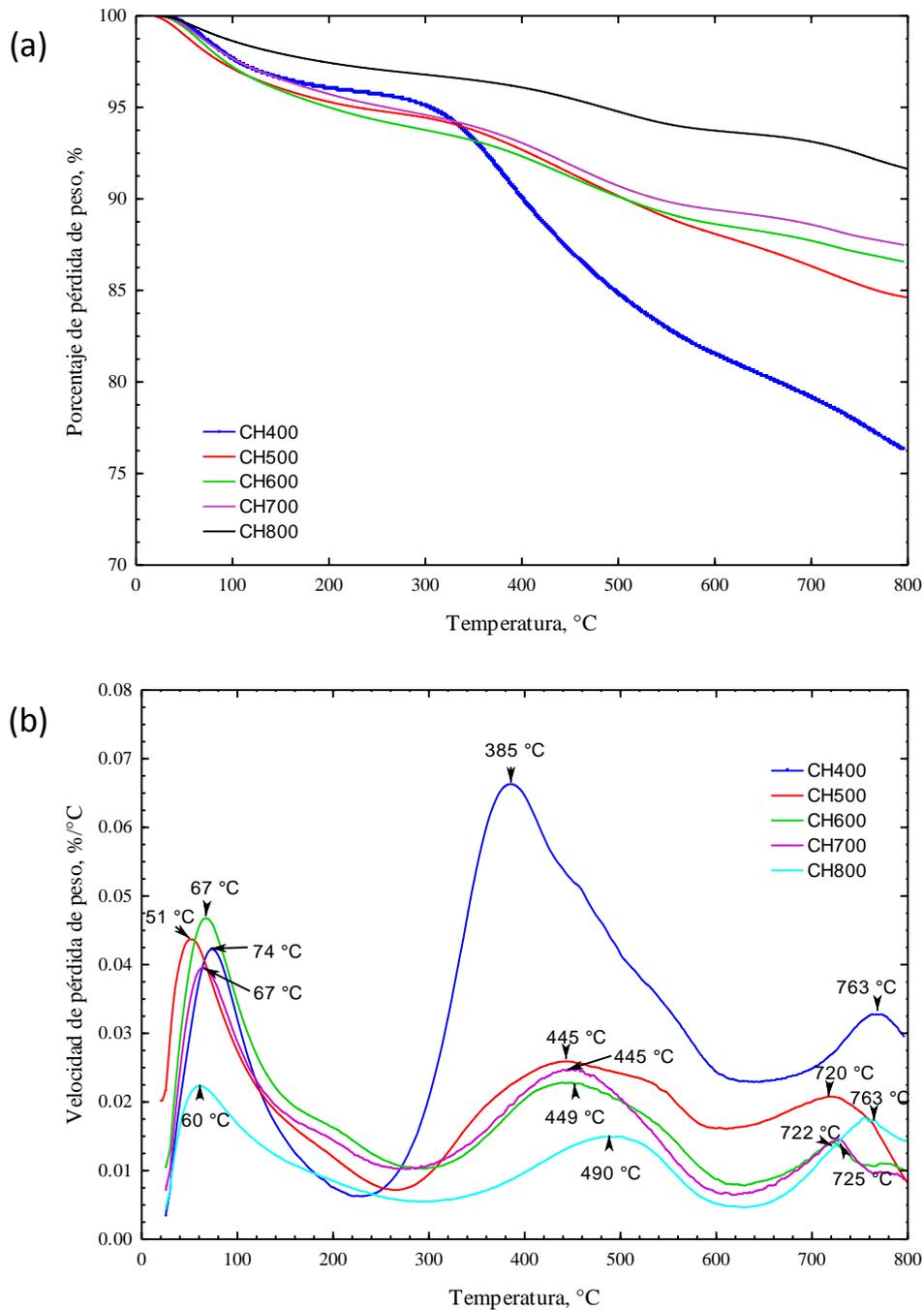


Figura 28. Curvas del análisis termogravimétrico de las muestras CH400, CH500, CH600, CH700 y CH800. (a) % de pérdida de peso. (b) Velocidad de pérdida de peso.

Al analizar las curvas de la velocidad de pérdida de peso para las muestras de CH400, CH500, CH600, CH700 y CH800 (Figura 28 (b)), se puede observar que todas las muestras exhibieron tres picos de 50 a 75 °C, 380° a 495 °C y de 715 a 765 °C, que pueden estar relacionados con la pérdida de agua libre, la pirólisis de la materia orgánica y la deshidroxilación de la hidroxiapatita o la descomposición de los carbonatos en CO₂, respectivamente (Rogers y Daniels 2002; Sofronia et al., 2014).

Los termogramas de las muestras de H, CH500 y CHCF se observan en las Figura 29. En estos termogramas se muestra la curva de variación del peso y la curva de velocidad de pérdida de peso ambos respecto a la temperatura, y se observa que el mayor porcentaje de pérdida de peso ocurre con el hueso con un 40 %, esto debido al contenido de materia orgánica la cual se degrada en gran proporción al ser sometido al proceso de calcinación a 500 °C. La velocidad de pérdida de peso muestra que la primera pérdida de peso para los tres materiales se presenta por debajo de los 100 °C y está asociada con la pérdida de humedad, de los 270 a los 640 °C ocurre la degradación térmica de las sustancias orgánicas como las proteínas, grasas y el colágeno (Ooi et al., 2007; Rojas-Mayorga et al., 2015b; Bedin et al., 2017). A los 700 °C se presenta una ligera curva que se atribuye a la descomposición de los carbonatos en el carbonizado de hueso (640-900 °C) (Figuereido et al., 1999) o bien a la deshidroxilación de la hidroxiapatita (600-800 °C) (Figuereido et al., 1999) y finalmente se observa el equilibrio en la pérdida de peso del material de los 800 a los 1000 °C. Kanchana et al. (2010) sintetizaron muestras de hidroxiapatita por el método gel y caracterizaron por análisis termogravimétrico muestras saturadas y sin saturar con NaF y encontraron que la pérdida de peso entre los 450 y 970 °C es por la descomposición de la hidroxiapatita en fases de β -Ca₃(PO₄)₂, (β -TCP) y CaO.

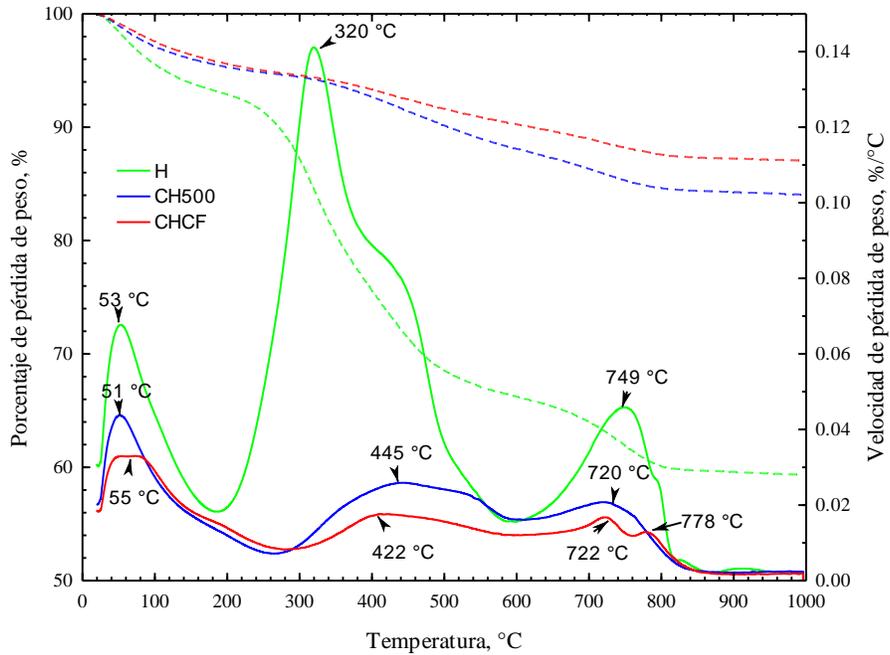


Figura 29. Termograma de H, CH500 y CHCF.

En el proceso de deshidroxilación, la hidroxiapatita pierde OH^- durante el tratamiento térmico y este proceso está dado por (Rojas-Mayorga et al., 2013):



donde □ es una vacante. Este proceso de deshidroxilación puede comenzar a 600-800 °C dependiendo de las condiciones de funcionamiento del tratamiento térmico.

De igual manera, al comparar los termogramas de las muestras CH500 y CHCF, se observó que la muestra CHCF muestra un pico adicional a los 778 °C que no se observa en la muestra de CH500, lo que puede indicar que esta pérdida de peso está relacionada con la interacción entre el fluoruro y la hidroxiapatita en esta muestra, tal y como ha reportado en literatura en muestras de hidroxiapatita saturadas con fluoruros (Kanchana et al., 2010).

En la Figura 30 se muestran los termogramas de las muestras de CHA, CHAF, CHACd y CHAF-Cd. En esta Figura se puede observar el mismo comportamiento que ocurrió con CH500 al saturarlo de fluoruro, en el que CHA muestra un pico adicional entre los 765 y 785 °C al saturarlo con fluoruro, lo que puede indicar una interacción entre el fluoruro y la

hidroxiapatita de CHA. Por otro lado, las muestras que contienen Cd(II) presentan una pérdida de peso entre los 600 y 700 °C y entre los 900 y 1000 °C. Estas pérdidas pueden estar asociadas a la formación de óxido de cadmio (CdO) (Małecką y Łącz, 2008; Yufanyi et al., 2014) durante la adsorción de Cd(II) en CHA y a la descomposición de este compuesto (NIOSH, 2005), respectivamente.

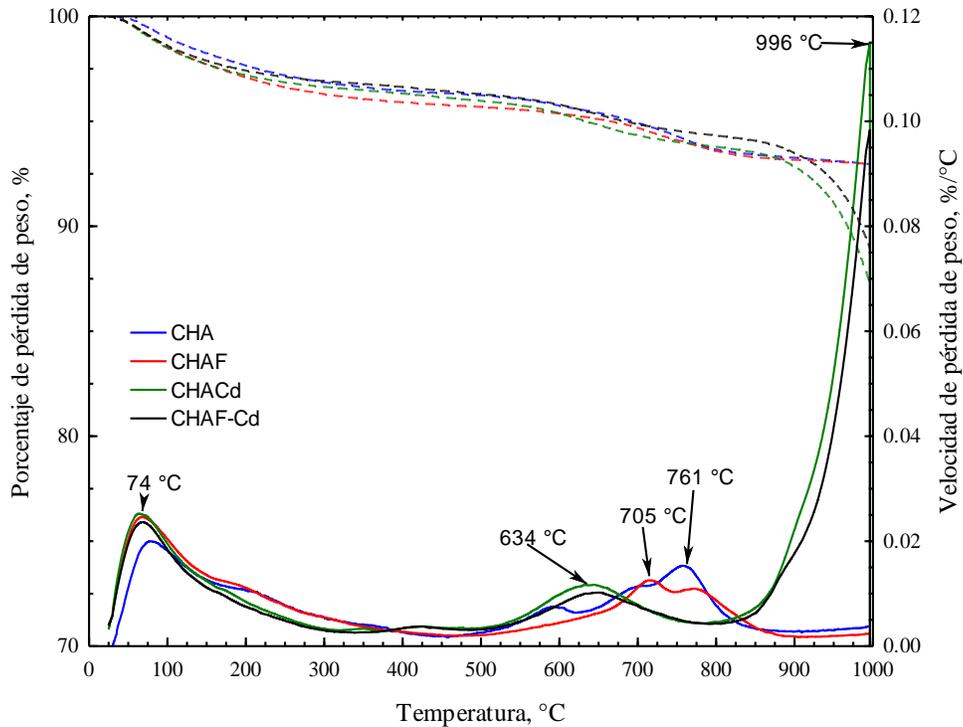


Figura 30. Termogramas de CHA, CHF, CHACd y CHAF-Cd.

3.3.7 Difracción de rayos X

La Figura 31 representa los patrones XRD de las muestras de CH400, CH500, CH600, CH700 y CH800, donde se puede observar que los picos identificados en todas las muestras corresponden a la fase cristalina de hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Estos resultados se esperaban ya que el carbonizado de hueso se compone principalmente de este mineral. Los picos máximos característicos de la hidroxiapatita se encuentran en los valores de 2θ de 25.9° , 31.7° , 46.7° y 49.5° y concuerdan con los reportados por algunos autores (Medellín-Castillo et al., 2014; Sani et al., 2016; Bedin et al., 2017). Por otro lado, se puede observar que en el difractograma de CH400, los picos correspondientes a la

hidroxiapatita no están bien definidos, lo que indica que no se alcanzó una estructura cristalina adecuada a la temperatura de calcinación de 400 °C y el grado de cristalinidad aumenta con el incremento de temperatura de calcinación. Esto concuerda con lo reportado por Rojas-Mayorga et al. (2015), donde mencionan que hay diferentes grados de cristalinidad de las muestras con respecto a la temperatura de carbonización. Estos autores indican que el grado de cristalinidad de la muestra es favorecido cuando se incrementa la temperatura de carbonización. Del mismo modo, es evidente que los planos cristalográficos de CH800 están mejor definidos que CH400.

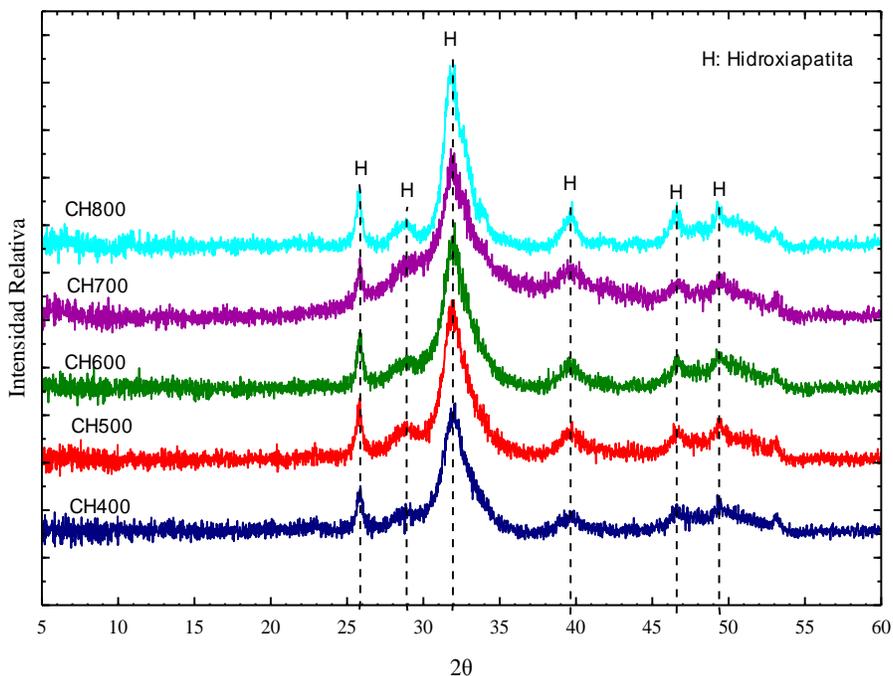


Figura 31. Difractogramas de los carbonizados sintetizados a distintas temperaturas.

También, se obtuvo el difractograma de H, CH500 y CHCF (Figura 32) y se puede observar que los difractogramas presentan los picos característicos de la hidroxiapatita, variando solo la intensidad de los mismos. En la Figura 32 se aprecia que los picos de la hidroxiapatita de H incrementan su intensidad al ser pirolizado lo cual indica que el porcentaje de hidroxiapatita aumenta y estos picos presentan una disminución en CHCF indicando una posible saturación del fluoruro sobre la hidroxiapatita.

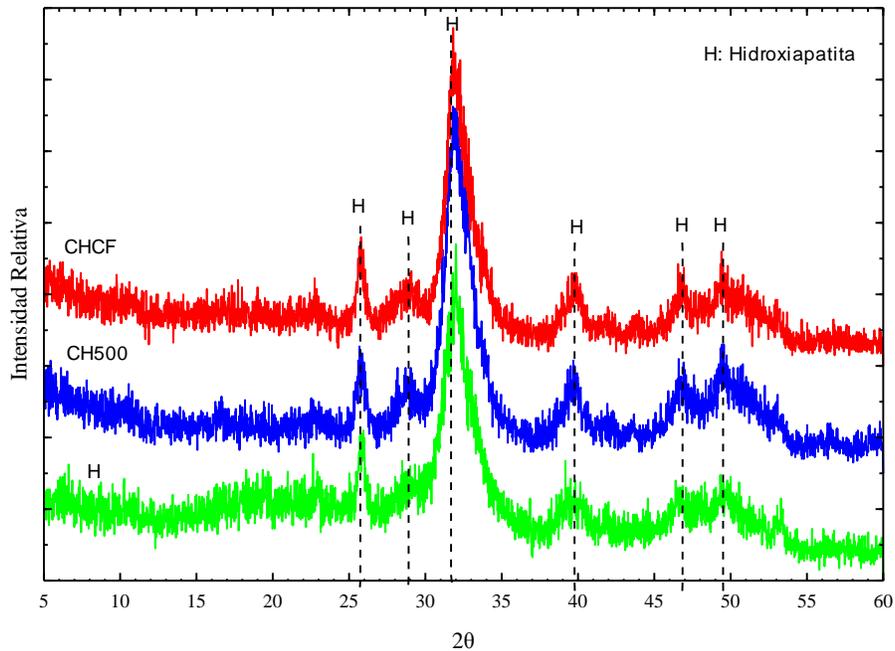


Figura 32. Difractogramas de H, CH500 y CHCF.

La Figura 33 muestra los difractogramas de rayos X para las muestras de CHA antes y después de los experimentos de adsorción de fluoruro y cadmio. El análisis de XRD muestra que la cristalinidad de la muestra aumenta con la incorporación de fluoruro sobre la estructura. De hecho, la fluorapatita tiene una menor solubilidad y mayor estabilidad térmica en comparación con la hidroxiapatita, y produce muestras muy cristalinas (Hamdi y Srasra, 2007). Una hidroxiapatita pura tiene una fórmula estequiométrica en forma de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. En los experimentos de eliminación de fluoruro, algunos iones F^- reemplazan parte de los iones OH^- y forma $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$, es decir, la denominada hidroxiapatita fluorada (Rojas-Mayorga et al., 2015).

Para los difractogramas CHAcD y CHAF-Cd no se observaron cambios notables respecto a CHA.

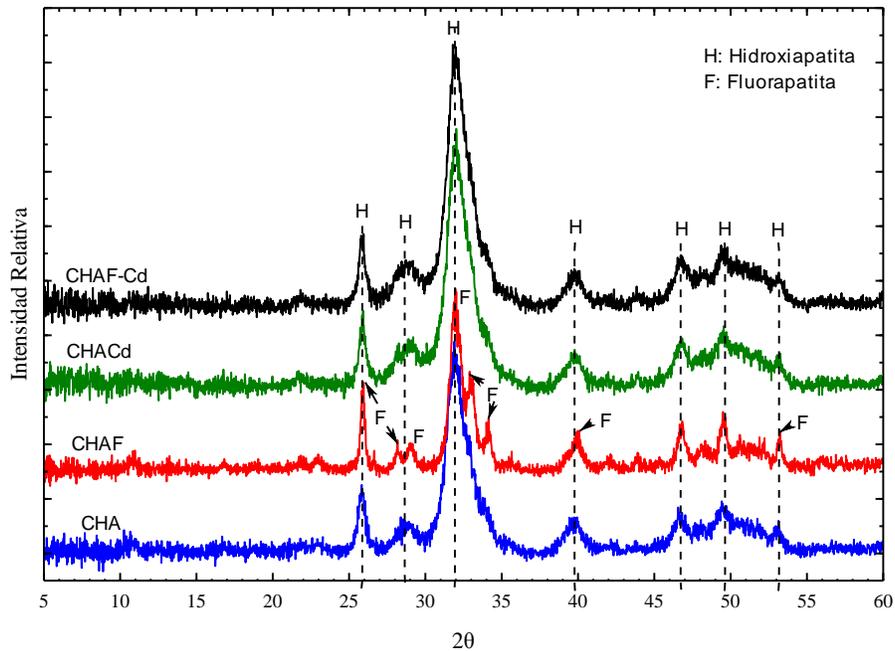


Figura 33. Difractogramas de CHA, CHAF, CHACd y CHAF-Cd.

3.3.8 Análisis por espectroscopía Raman

Las muestras se analizaron adicionalmente mediante espectroscopía Raman con el fin de proporcionar información cualitativa sobre los grupos funcionales característicos, que existen en la estructura de los materiales.

Así, en la Figura 34 se muestra el espectro Raman de HA en donde es posible identificar las vibraciones de los grupos PO_4^{3-} en las bandas de 450, 600 y 960 cm^{-1} , además, se identificó el carbono en las bandas de 1400 y 1600 cm^{-1} , de igual forma, se muestra un pico a los 2900 cm^{-1} en una región espectral extendida correspondiente a números de onda superiores a 2700 cm^{-1} de los lípidos presentes en la muestra (Soler-Barrera et al., 2013; France et al., 2014; Unal y Akkus, 2015; Llorente-Muga, 2016) y cerca de los 3300 cm^{-1} se presenta la banda correspondiente a los OH^- (Unal y Akkus, 2015).

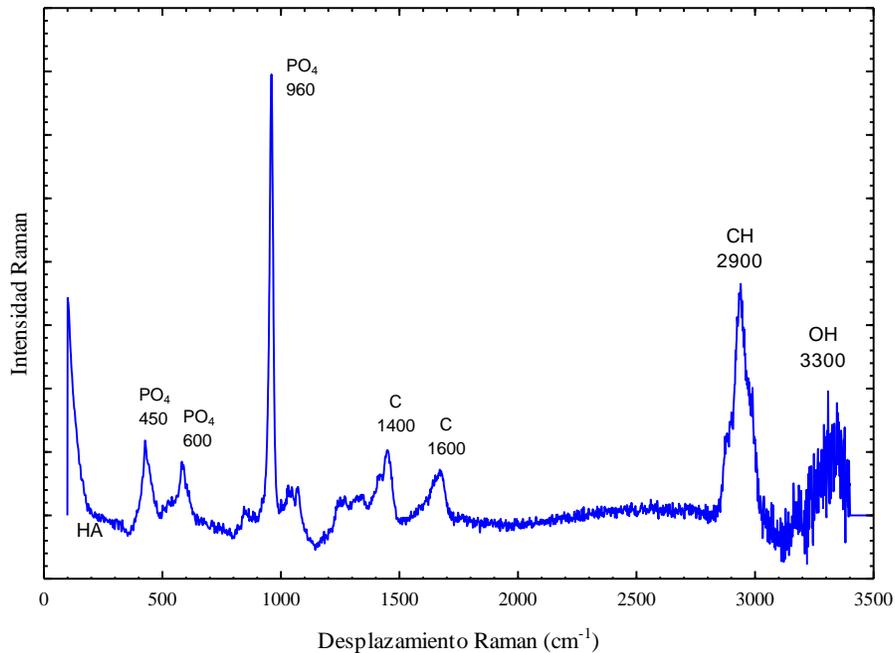


Figura 34. Espectro Raman de HA.

Otras muestras, tales como CHA, CHAF, CHACd y CHAF-Cd también fueron examinadas por espectroscopia Raman; sin embargo, no fue posible obtener ninguna señal Raman debido al bajo grado de cristalinidad que se requiere para el análisis.

3.3.9 Entalpía de inmersión

La calorimetría de inmersión es una técnica termodinámica que permite evaluar los efectos térmicos que resultan del contacto de un sólido con un solvente y así conocer el calor involucrado en las interacciones en el proceso de mojado, difusión y de adsorción expresado como entalpía de inmersión ΔH_{inm} (Mezohegyi et al., 2012; Rouquerol y Rouquerol, 2014). Las interacciones entre el sólido y el solvente pueden ser de tipo físico o químico, siendo las físicas menos energéticas que cuando se involucran reacciones químicas con el líquido de mojado empleado (Rodríguez-Reinoso y Molina-Sabio, 1998; Tansel y Nagarajan, 2004; Mezohegyi et al., 2012; Rouquerol y Rouquerol, 2014).

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se estudió la interacción de los sólidos con líquidos de mojado no polares de diferente diámetro molecular como: Benceno (0.37 nm), hexano (0.49 nm), ciclohexano (0.48 nm) y alfa pineno (0.7 nm), con los cuales las

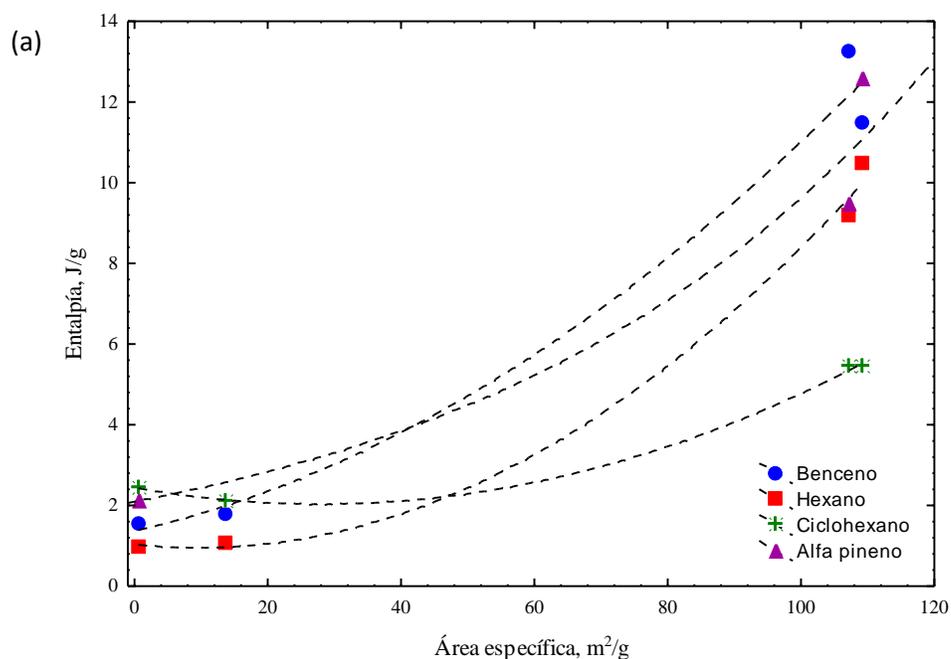
interacciones físicas son principalmente quienes determinan el efecto entálpico obtenido. Adicionalmente, se evaluó las interacciones con líquidos de mojado polares como el agua y soluciones de ácido y base que permiten estudiar el carácter hidrofílico, acidez y basicidad de la superficie de los sólidos.

La entalpía obtenida de la calorimetría de inmersión es proporcional a la magnitud de área superficial disponible. La elección del líquido de inmersión es importante ya que se debe evitar el establecimiento de interacciones específicas entre los grupos superficiales y las moléculas del líquido, así como un tamaño molecular adecuado para el ingreso a los poros. Por ejemplo, para los carbonizados así como para los carbones activados, el benceno es una buena opción. En la Tabla 6 y la Figura 35 (a) se compara la energía de inmersión del sólido en benceno con el área superficial conocida por fisisorción de N_2 . Para los sólidos, la entalpía de inmersión en benceno aparentemente varía de manera lineal con el área superficial, excepto para el sólido CHC. El menor valor de entalpía de inmersión de los adsorbentes es de -1.55 J/g para el HC, lo cual evidencia la baja porosidad del precursor con respecto al mismo sólido carbonizado, CHC. Por otro lado, el CHA presenta el máximo valor de entalpía de inmersión, obteniéndose un valor de la interacción entre la superficie carbonosa y la molécula benceno, la cual estará dominada por fuerzas de dispersión las cuales son consideradas como interacciones no específicas (Madani et al., 2015). En esta misma Figura, se aprecian correlaciones similares pero de diferente magnitud para los otros líquidos de mojado.

Los valores de las entalpías de inmersión en hexano, ciclohexano y alfa pineno, todas de carácter exotérmico, se presentan en la Tabla 6 y Figuras 35 (a-c). Los resultados muestran que los mayores valores de entalpía se obtuvieron con la molécula de benceno y alfa pineno, siendo respectivamente la molécula más pequeña y grande, sin embargo se debe tener en cuenta que las moléculas de hexano y ciclohexano no presentan la interacción de los electrones π deslocalizados y por ello tienen entalpías menores.

Tabla 6. Entalpía de inmersión de los líquidos de mojado: Benceno, hexano, ciclohexano y alfa pineno

Entalpía de Inmersión					Parámetros Texturales (Isotermas de N ₂)		
Muestra	ΔH_{Inm} Benceno (J/g)	ΔH_{Inm} Hexano (J/g)	ΔH_{Inm} Ciclohexano (J/g)	ΔH_{Inm} Alfapineo (J/g)	A _{BET} (m ² /g)	L (nm)	V _o (cm ³ /g)
HA	-1.79	-1.05	-2.12	ND	13.72	8.11	0.036
HC	-1.55	-0.96	-2.44	-2.12	0.605	19.8	0.0053
CHA	-13.26	-9.18	-5.45	-9.47	107.2	12.1	0.39
CHC	-11.48	-10.45	-5.44	-12.56	109.4	11.3	0.37



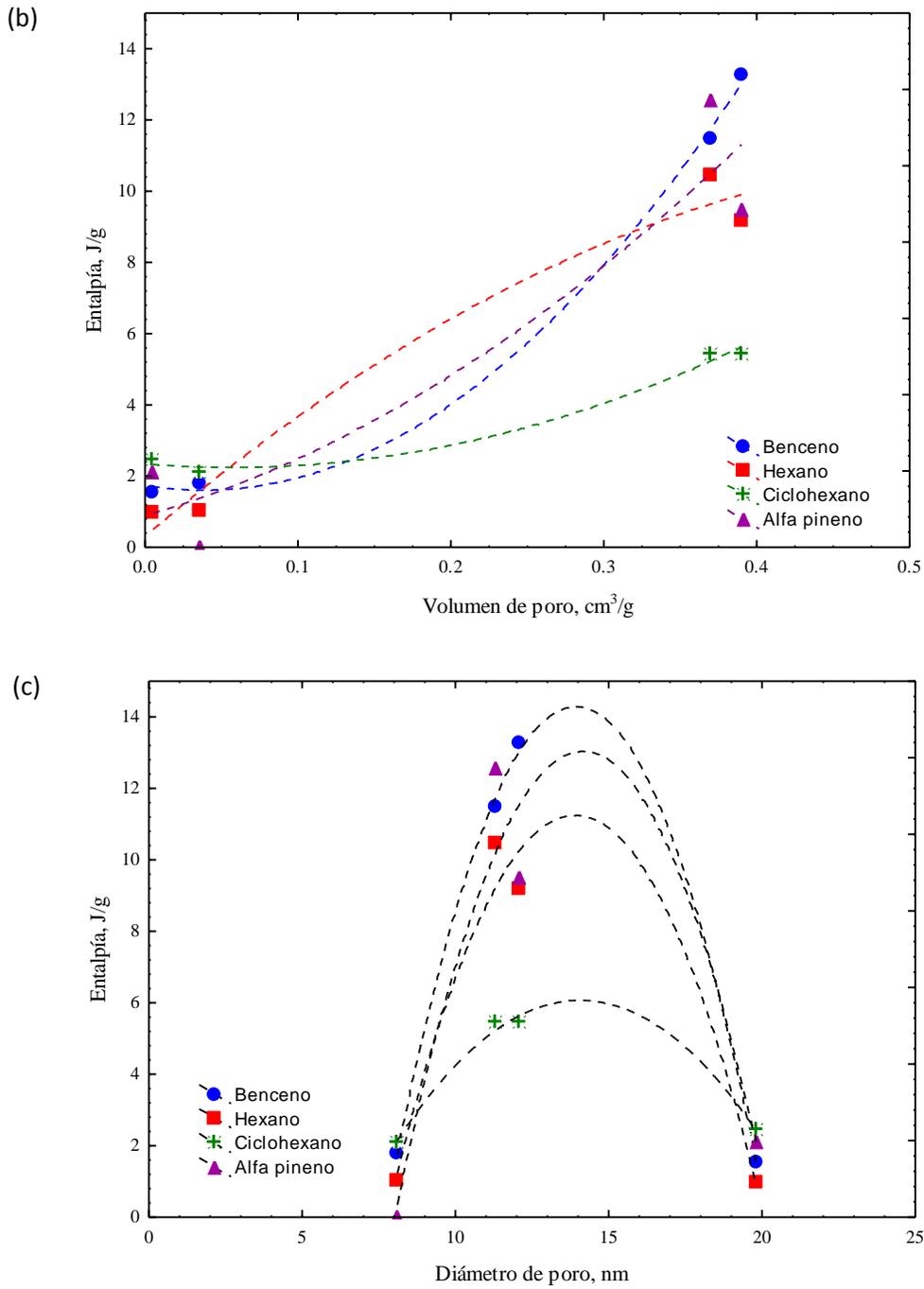
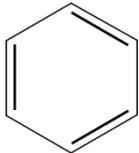
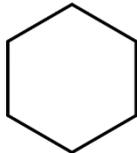
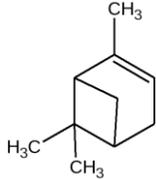


Figura 35. Relación entre las entalpías de inmersión de Benceno, hexano, ciclohexano y alfa pineno con los parámetros texturales evaluados por fisiorción de N₂. (a) Área específica, (b) volumen de poro y (c) diámetro de poro.

Tabla 7. Diámetro y estructura de los líquidos de mojado

Líquido	Benceno	Hexano	Ciclohexano	Alfa pineno
Diámetro molecular (nm)	0.37	0.49	0.48	0.7
Estructura				

La Figura 35 (c) muestra la correlación entre los diámetros de poro de los sólidos y las entalpías obtenidas para cada líquido de mojado, se observa que las entalpías son menores para el sólido HC, el cual presenta la menor área y mayor tamaño de poro (L) en donde los procesos difusionales son mucho menos energéticos.

Tabla 8. Factor hidrofílico y entalpía de inmersión con líquidos polares

Muestra	ΔH_{Inm} Agua (J/g)	Factor hidrofílico	Gupos totales (meq/g)	Básicos (meq/g)	ΔH_{Inm} HNO ₃ (J/g)	Ácidos (meq/g)	ΔH_{Inm} NaOH (J/g)
HA	86.20	48.21	1.36	0.53	45.3	0.83	81.6
HC	57.21	37.02	1.38	0.62	49.7	0.76	40.0
CHA	57.81	4.36	0.86	0.81	33.4	0.05	57.3
CHC	37.92	3.30	1.03	0.97	45.7	0.06	41.3

Por otro lado las contribuciones entálpicas de los sitios de mayor energía en la superficie darán lugar a interacciones específicas si la molécula sonda tiene un alto momento dipolar y/o grupos funcionales susceptibles de interactuar con la superficie y por lo tanto la energía liberada puede relacionarse con establecimiento de interacciones como los puentes de hidrógeno (o intercambio iónico) entre los sitios y las partículas polares adsorbidas sobre la superficie del sólido (Madani et al., 2016).

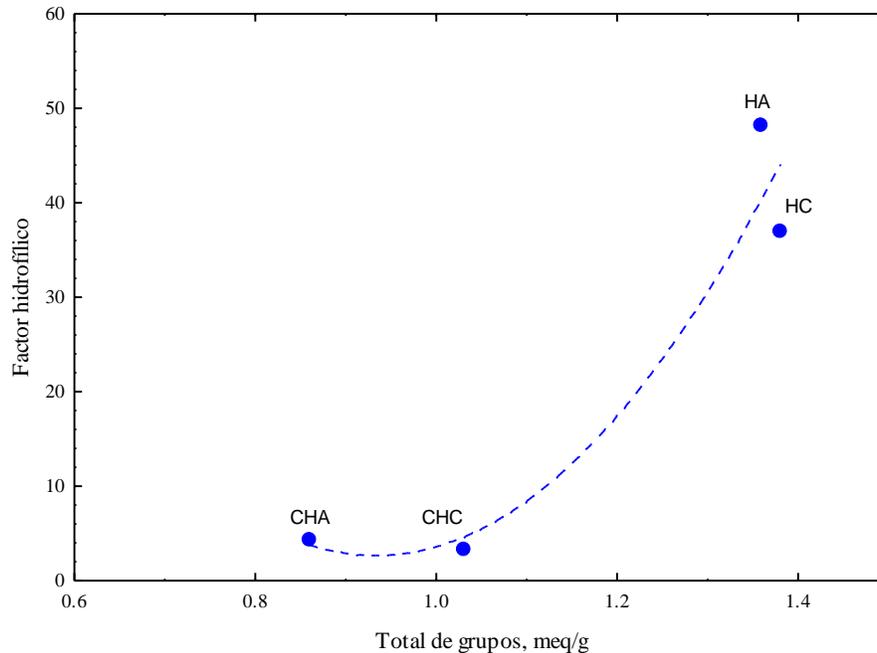


Figura 36. Correlación entre el factor hidrofílico y la cantidad total de grupos superficiales

En este sentido las entalpías obtenidas en agua están correlacionadas con la pérdida de grupos superficiales y la degradación de la matriz orgánica en el proceso de carbonización. Es decir, cuando se remueven grupos superficiales los carbonizados se vuelven hidrofóbicos, evidenciado por una disminución del factor hidrofílico de la superficie (Tabla 8 y Figura 36).

Por último, las entalpías de inmersión en soluciones de HNO_3 y NaOH pueden ser correlacionadas con los cambios en el carácter ácido o básico de la superficie como se observa en las Figuras 37 y 38, en donde se correlaciona los parámetros de acidez y basicidad total y las entalpías de NaOH y HNO_3 , respectivamente. Los cambios en las entalpías están relacionados con el efecto del pH sobre la distribución de carga del adsorbente. De manera general para cada precursor (HA-HC) y carbonizado (CHA-CHC) se observa mayores valores de entalpía con soluciones de NaOH debido a las mayores interacciones con los sitios ácidos de los sólidos, mientras que con la disolución de HNO_3 se observan valores más pequeños debido a la menor concentración de sitios básicos en la superficie. Sin embargo, la concentración de sitios básicos obtenidos por titulación Bohem, muestran una mayor concentración de sitios básicos que de sitios ácidos.

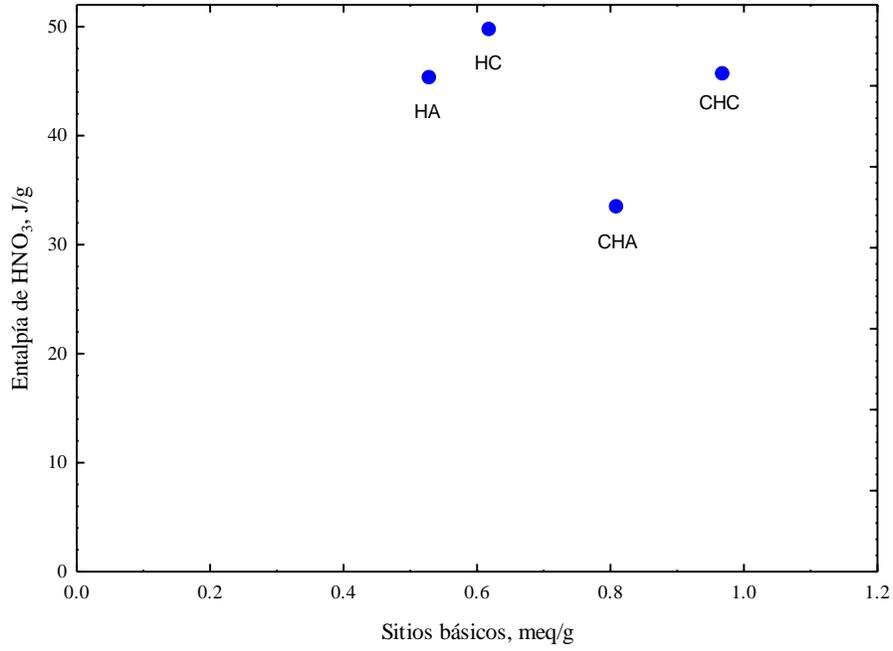


Figura 37. Relación entre la entalpía de inmersión de HNO₃ y los sitios básicos.

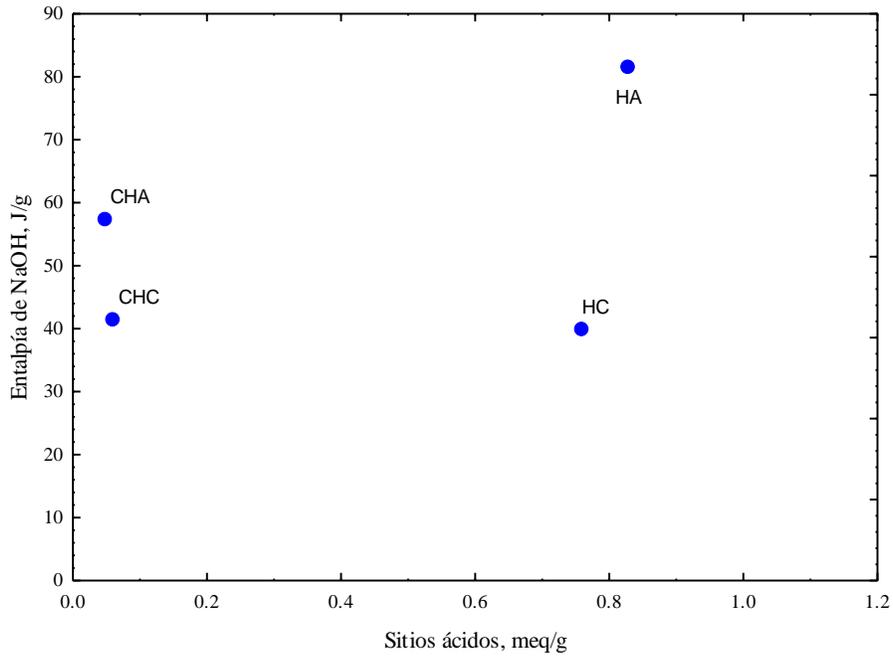


Figura 38. Relación entre la entalpía de inmersión de NaOH y los sitios ácidos.

3.4 Isotermas de adsorción de fluoruros

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de fluoruros sobre el carbonizado de hueso de pez pleco se interpretaron con los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke los cuales se muestran en las ecuaciones 2, 3 y 4, respectivamente.

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q = \frac{a C_e}{1 + b C_e^\beta} \quad (4)$$

Donde C_e (mg/L) es la concentración de fluoruro en el equilibrio y q (mg/g) es la masa de fluoruro adsorbida por masa de adsorbente. Los parámetros K_L (L/mg) y q_m (mg/g) son las constantes de Langmuir relacionadas con la energía de adsorción y la capacidad máxima de adsorción, respectivamente. K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) y $1/n$ son las constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad de adsorción e intensidad de adsorción, respectivamente y los parámetros a (L/g), b (L/mg) $^\beta$ y β son las constantes de la isoterma de Prausnitz-Radke. Las constantes de estas isotermas se evaluaron empleando un método de mínimos cuadrados que se basó en el algoritmo de optimización de Rosenbrock-Newton y empleando un criterio del mínimo porcentaje de desviación estándar, que se define como:

$$\%D = \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \times 100 \quad (5)$$

Donde q_{exp} (mg/g) es la masa experimental de fluoruro adsorbido, y q_{cal} (mg/g) es la masa de fluoruro adsorbida predicha con el modelo de isoterma de adsorción.

Los valores obtenidos de las constantes de las isotermas anteriormente mencionadas y su porcentaje de desviación para el equilibrio de adsorción de fluoruro sobre el CH500 se muestran en la Tabla 9. Como se puede observar, los datos experimentales fueron interpretados satisfactoriamente por los tres modelos de las isotermas, ya que las desviaciones porcentuales promedio fueron menores que 8.70, 11.37 y 19.84 % para las isotermas de Prausnitz-Radke, Langmuir y Freundlich, respectivamente. Además, se puede

observar que la isoterma de Prausnitz-Radke fue la que mejor ajustó los datos para cada pH y temperatura ya que, en todos los casos, el % D de esta isoterma fue inferior al de las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Esto puede explicarse considerando que el modelo de Prausnitz-Radke es una isoterma de tres parámetros mientras que los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich son de dos parámetros.

Tabla 9. Parámetros de los modelos de las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke con CH500

T (°C)	pH	Langmuir			Freundlich			Prausnitz-Radke			
		q _m (mg/L)	K (L/mg)	% D	K (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /mg)	1/n	% D	a (L/g)	b (L/mg) ^β	β	% D
15	7	12.10	0.65	11.2	4.31	3.15	9.67	14.46	1.95	0.85	4.34
25	5	22.57	1.44	8.83	9.71	2.74	19.8	33.07	1.49	0.99	8.70
	7	12.68	0.73	4.30	4.65	3.21	8.95	12.47	1.31	0.91	0.88
	9	9.990	0.16	10.7	2.08	2.44	3.36	18.12	7.74	0.62	2.69
35	7	15.17	0.79	11.4	5.58	3.06	8.11	23.91	2.62	0.83	2.36

En la Tabla 10 se muestran las constantes de los modelos de isotermas empleados para interpretar los datos experimentales de adsorción de fluoruros sobre el CHA. En ellos, se puede apreciar que los tres modelos interpretaron satisfactoriamente los datos. Siendo la isoterma de Langmuir la que mejor ajustó, ya que tiene el menor porcentaje de desviación en dos de los tres casos.

Tabla 10. Parámetros de los modelos de las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke con CHA

T (°C)	pH	Langmuir			Freundlich			Prausnitz-Radke			
		q _m (mg/L)	K (L/mg)	% D	K (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /mg)	1/n	% D	a (L/g)	b (L/mg) ^β	β	% D
25	5	24.65	0.26	11.1	5.03	1.94	18.6	5.24	0.94	1.29	8.48
	7	15.63	0.21	12.4	3.16	2.28	17.8	2.89	0.11	1.14	13.6
	9	9.97	0.17	7.17	2.05	2.50	13.3	1.69	0.16	1.01	7.24

3.4.1 Efecto del pH

El efecto del pH de la solución sobre la capacidad de la muestra de CH500 y CHA para adsorber fluoruro se estudió determinando las isothermas de adsorción a valores de pH de solución de 5, 7 y 9 y $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y los resultados se muestran en la Figura 39 (a) y (b), respectivamente.

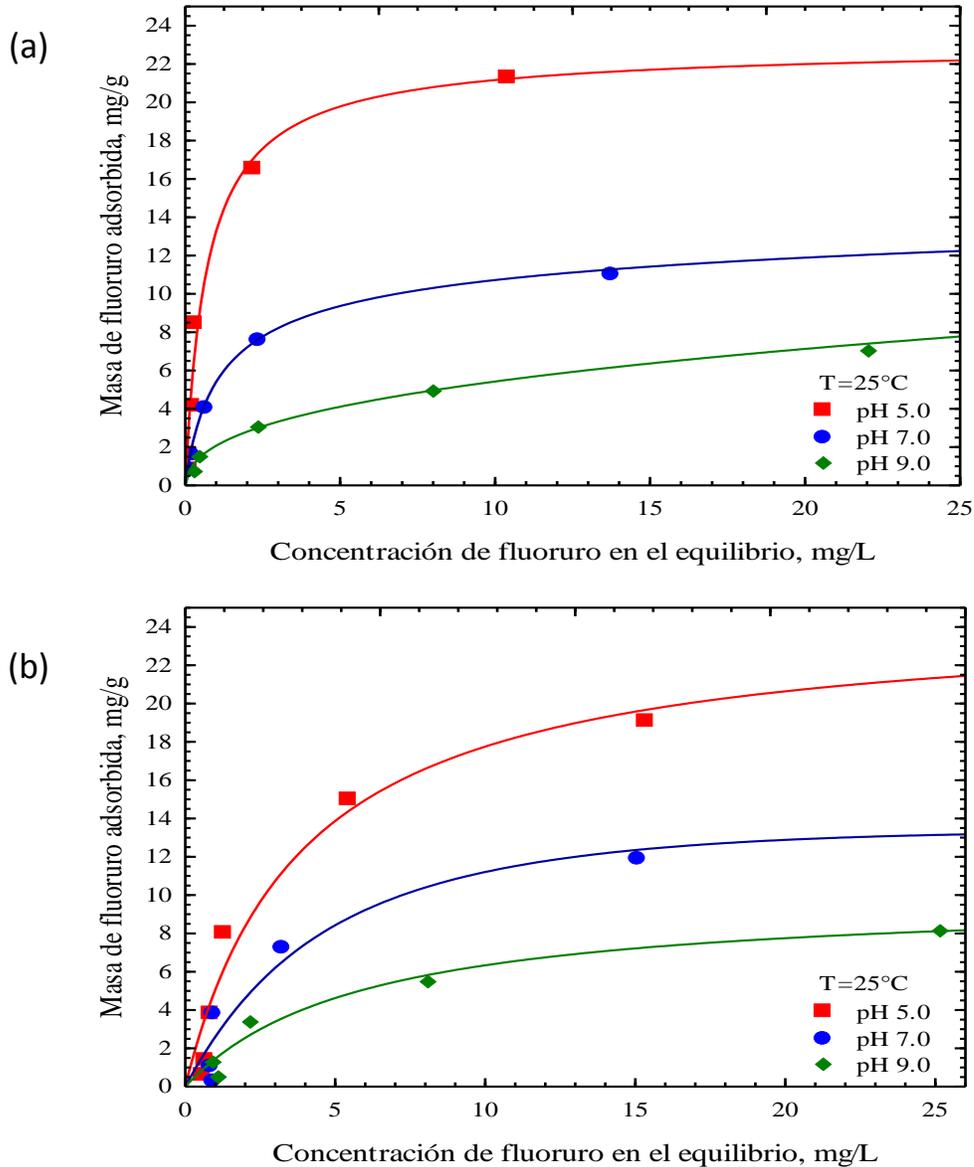


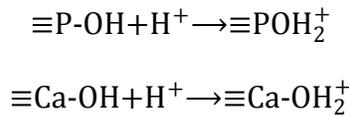
Figura 39. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de fluoruros en a) CH500; b) CHA.

Como se muestra en la Figura 39, la capacidad de adsorción de fluoruro de las muestras de CH500 y CHA fue significativamente dependiente del pH de la solución es decir, que a un pH de 5 se logra adsorber una mayor cantidad de fluoruros de las soluciones acuosas, en comparación con el pH de 7 y 9. Por ejemplo, la capacidad de adsorción a una concentración en el equilibrio de 2.0 mg/L aumentó aproximadamente dos veces cuando el pH disminuyó de 7 a 5 para ambos carbonizados y seis y tres veces al disminuir el pH de 9 a 5, para el CH500 y CHA, respectivamente. Este comportamiento coincide con lo reportado por otros autores (Abe et al., 2004; Medellín-Castillo et al., 2014; Leyva-Ramos et al., 2015; Zúñiga-Muro et al., 2017), quienes también estudiaron la adsorción de fluoruros en carbonizado de hueso.

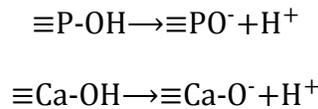
El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción se puede explicar con base en las interacciones electrostáticas entre la carga superficial del carbonizado de hueso y el anión fluoruro en solución. El PCC de CH500 y CHA es de 6.93 y 8.16, respectivamente, esto implica que la superficie de estos materiales está cargada positivamente a pH menores que el PCC. En estas condiciones la adsorción de fluoruro fue favorecida debido a la atracción electrostática entre los iones negativos de fluoruro en la solución y la superficie cargada positivamente de CH500 y CHA. Contrario a esto, la superficie de los materiales está cargada negativamente a pH mayores que el PCC, de modo que la repulsión electrostática desfavorece la adsorción de fluoruro, esto indica que el fluoruro se adsorbió en CH500 y CHA por otro mecanismo además de la atracción electrostática. Por lo tanto, a pH menores de sus respectivos PCC, las atracciones electrostáticas favorecen la adsorción de fluoruro. La carga positiva de la superficie aumenta disminuyendo el pH de la solución por debajo del PCC.

El PCC de las muestras de CH500 y CHA fue casi neutro y básico porque la concentración de sitios básicos fue mayor que la de los sitios ácidos. Además, como se demostró en el análisis por DRX, el principal constituyente de los carbonizados de hueso es la hidroxiapatita y la carga superficial se debe principalmente a las interacciones entre la superficie de la hidroxiapatita y los iones en solución acuosa. Los grupos funcionales de la superficie de la hidroxiapatita que afectan su carga superficial son los fosfatos, $\equiv\text{P-OH}$, y

los hidroxilos, $\equiv\text{Ca-OH}$ (Medellín-Castillo et al., 2014). La carga positiva de la superficie CH500 y CHA se debió a las siguientes reacciones de protonación:



Por otra parte, la carga negativa de la superficie se originó por las siguientes reacciones de desprotonación:



Donde \equiv representa la superficie de CH500 y CHA. Así, las reacciones de protonación predominaron a $\text{pH} < \text{PCC}$, aunque las reacciones de desprotonación ocurrieron a $\text{pH} > \text{PCC}$.

3.4.2 Efecto de la Temperatura

En la Figura 40 se exhibe el efecto de la temperatura de la solución sobre la capacidad de adsorción de fluoruro del CH500 a las temperaturas de 15, 25 y 35 °C a pH 7.

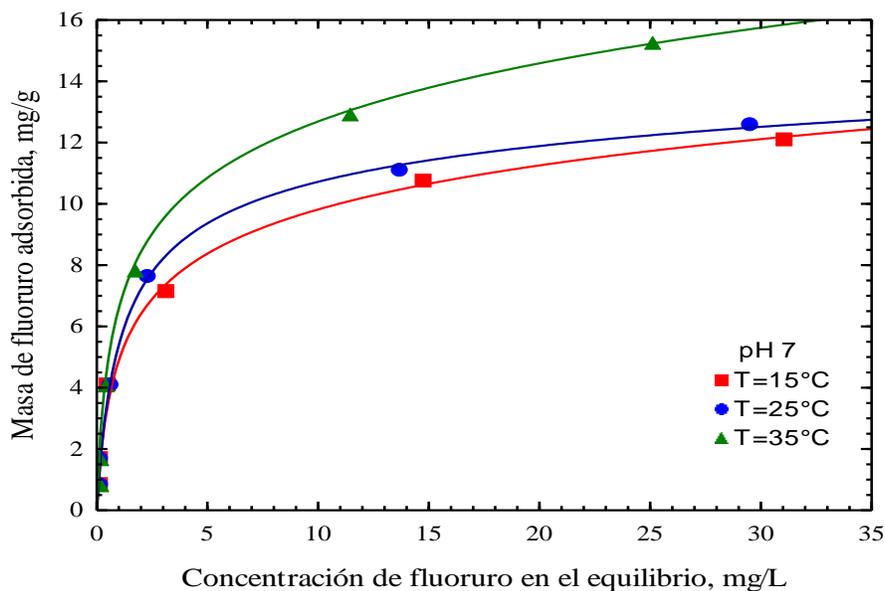


Figura 40. Efecto de la Temperatura en la capacidad de adsorción de fluoruros en CH500.

Los resultados obtenidos muestran que la temperatura tiene un efecto en la capacidad de adsorción, debido a que, a una temperatura de 35 °C se logra adsorber una mayor cantidad de fluoruros y por otro lado, a una temperatura de 15 °C, la remoción de fluoruros es mucho menor que a 35 o 25 °C. Abe et al. (2004) reportaron que este comportamiento indica que la adsorción de fluoruro en carbonizado de hueso es endotérmica. Por lo que al aumentar la temperatura de la solución, los iones fluoruro poseen mayor energía y por lo tanto mayor cantidad de iones fluoruro se pueden adsorber sobre la superficie del carbonizado de hueso ya que tienen la energía suficiente para hacerlo (Cooney, 1998).

El calor isostérico de adsorción fue evaluado con la finalidad de determinar este parámetro termodinámico que explica la naturaleza de la adsorción y la relaciona con el calor de la misma. El calor isostérico se evaluó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$(\Delta H_{\text{ads}})_q = \frac{R \ln \frac{C_2}{C_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Donde:

- $(\Delta H_{\text{ads}})_q$ = Calor isostérico de adsorción, J/mol
- R = Constante universal de los gases ideales, 8.314 J/mol
- C_1 = Concentración de fluoruro a T_1 a un mismo valor de q en equilibrio, mg/L
- C_2 = Concentración de fluoruro a T_2 a un mismo valor de q en equilibrio, mg/L
- T_1 = Temperatura a las condiciones 1, K
- T_2 = Temperatura a las condiciones 2, K

A una masa de fluoruro adsorbida sobre CH500 de $q = 7.0$ mg/g las concentraciones de fluoruro en el equilibrio fueron $C_1 = 2.624$ mg/L y $C_2 = 1.163$ mg/L, a las temperaturas $T_1 = 288.15$ K y $T_2 = 308.15$ K, respectivamente. El calor isostérico calculado con la ecuación fue de 30.038 kJ/mol. Esto indica que la adsorción de fluoruro sobre CH500 es un proceso de tipo endotérmico y de tipo físico (<83 kJ/mol) (García-Asenjo, 2014).

3.5 Reversibilidad del proceso de adsorción de fluoruros.

Los datos experimentales de la desorción del fluoruro adsorbido sobre CH500 se muestran en la Figura 41 y se obtuvieron primero adsorbiendo el fluoruro sobre CH500 a pH 5 y $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, y luego desorbiendo el fluoruro adsorbido usando una solución sin fluoruro a pH de 5 y 9 y $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta alcanzar un nuevo equilibrio.

Se considera que la adsorción es reversible cuando los datos del nuevo equilibrio que se alcanza en la desorción están sobre la isoterma de adsorción. Las condiciones de pH y temperatura deben ser las mismas en la adsorción y desorción. En la Figura 41 se observa que el fluoruro se desorbe muy levemente de CH500 a pH de 5. La desorción de fluoruro adsorbido sobre CH500 a estas condiciones es muy baja y por esto, se considera que la adsorción no es completamente reversible bajo estas condiciones. Cuando la desorción se efectúa a pH de 9, los datos experimentales del equilibrio de desorción se encuentran por debajo de la isoterma de adsorción a pH 5. La cantidad de fluoruro desorbido de CH500 se incrementa al aumentar el pH de la solución. Por lo que, la desorción de fluoruros a altos valores de pH se debe al aumento de las fuerzas de repulsión entre la superficie del adsorbente cargada negativamente y los iones fluoruro con carga negativa en solución, así como a la competencia entre los iones OH^- y fluoruros durante el proceso de adsorción. (Loganathana et al., 2013).

Lo anterior revela que el fluoruro se desorbe en mayor cantidad de CH500 a pH más básicos. Es decir, la desorción a pH 5 nos muestra que el fluoruro que se desorbe va de 0.24 a 3.06 %, mientras que para la desorción a pH 9 va de 1.03 a 20.06 %, esto indica que el proceso de desorción de fluoruro en CH500 a ambos pH es parcialmente reversible, por lo cual la adsorción no es completamente de origen física, también existe la adsorción por quimisorción o por intercambio iónico.

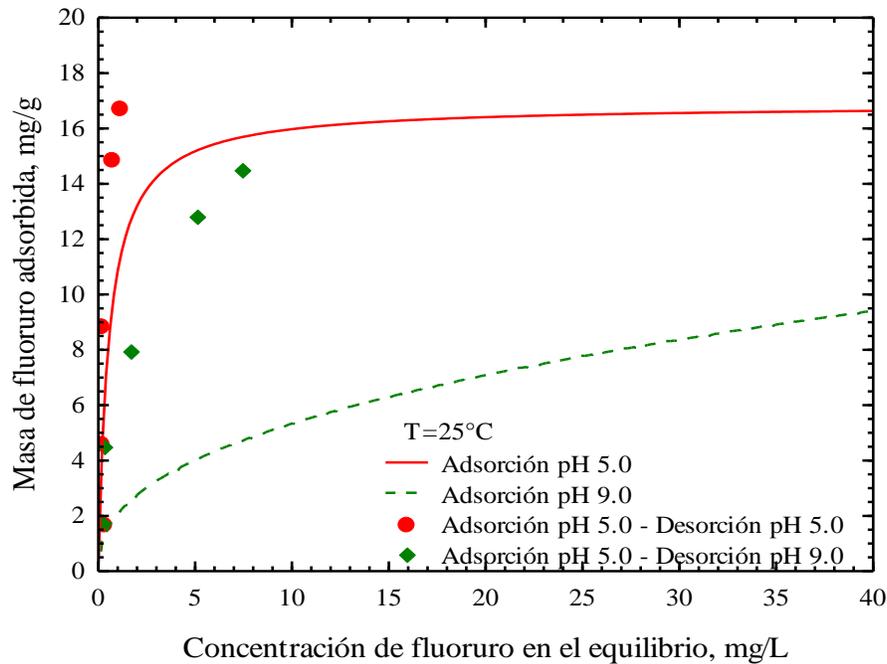


Figura 41. Isoterma de adsorción-desorción de fluoruro sobre CH500 a diferentes valores de pH y $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.6 Isotermas multicomponente de adsorción de F^- - Cd(II) en solución acuosa

En las Figuras 42 (a) y (b) se ilustran las isotermas de adsorción de fluoruro y Cd(II) a diferentes isoconcentraciones de Cd(II) y fluoruro, respectivamente. En la Figura 42 (a) se observa claramente la disminución de la capacidad de adsorción de fluoruro por la presencia del Cd(II) . En la Figura 42 (b) se muestran las isotermas de adsorción de Cd(II) y se puede apreciar que no hay variación en la capacidad de adsorción cuando se aumenta la concentración de fluoruros.

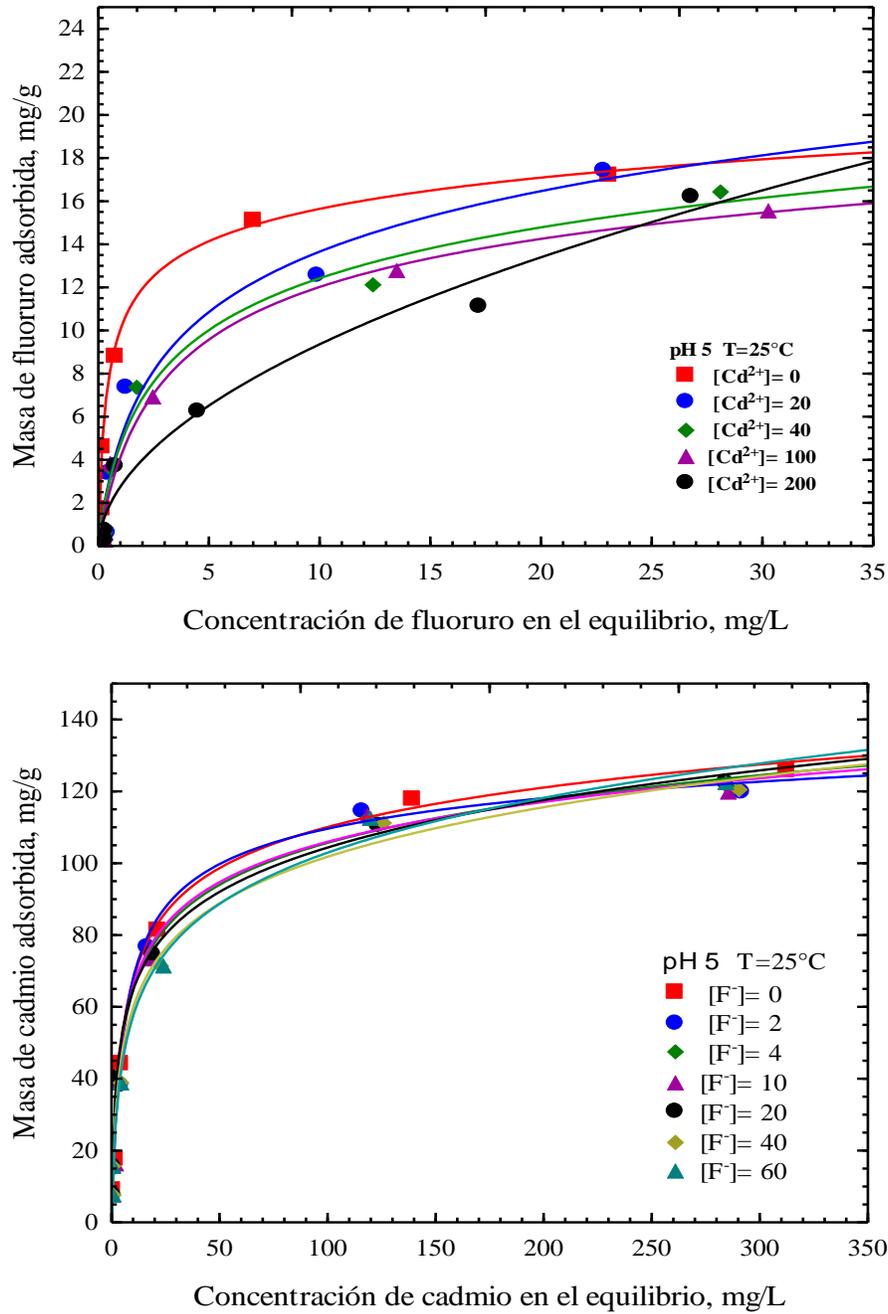


Figura 42. Isotherma de adsorción de a) F⁻ a diferentes isoconcentraciones de Cd(II) y b) Cd(II) a diferentes isoconcentraciones de F⁻ sobre CHA a pH=5 y T=25°C.

Los porcentajes de desviación y los parámetros de ajuste competitivo de los modelos multicomponente mencionados en la sección 1.5.4 y empleados en este estudio se muestran en la Tabla 11.

Los porcentajes de desviación indican que la isoterma de Langmuir multicomponente no modificado (NLMI), la isoterma multicomponente de Langmuir modificada (MLMI), la isoterma multicomponente de Langmuir extendida (ELMI), la isoterma multicomponente Redlich-Peterson no modificada (NRPMI), la isoterma multicomponente Redlich-Peterson modificada (MRPMI) y la isoterma de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRSI) no pueden ajustar los datos experimentales ya que el porcentaje de desviación media varió de 30% a 48%. Por otra parte, la isoterma multicomponente de Freundlich extendida (EFMI) ajustó razonablemente bien los datos experimentales, ya que proporcionó un % D de 15%. Esto, puede ser debido a que EFMI involucra 6 parámetros que tienen que ser estimados ajustando los datos de equilibrio de adsorción multicomponentes y 4 de la isoterma de Freundlich individual.

Los datos de equilibrio de adsorción binaria de F^- -Cd(II) sobre CHA y la predicción del modelo EFMI se representan en la Figura 43. En la Figura 43 (a) se observa que la adsorción de fluoruros disminuye variando la concentración de Cd(II) alcanzándose valores constantes de la capacidad de adsorción de fluoruro. Por ejemplo, a una concentración de fluoruros en el equilibrio de 1.2 meq/L, la cantidad de fluoruros adsorbida fue 0.84, 0.76, 0.64 y 0.62 meq/g, cuando la concentración de Cd(II) en el equilibrio fue de 0, 0.4, 2 y 5 meq/L, respectivamente. La capacidad de CHA para adsorber fluoruros fue de 9.5, 16 y 3% cuando la concentración de Cd(II) en el equilibrio varió de 0 a 0.4, 0.4 a 2 y 2 a 5 meq/L, respectivamente.

En la Figura 43 (b) se observa la isoterma de Cd(II) y se aprecia que la adsorción de Cd(II) no cambia variando la concentración de fluoruros en el equilibrio. Por ejemplo, a una concentración en el equilibrio de Cd(II) de 5 meq/L, la capacidad de adsorción de Cd(II) fue constante, siendo esta de 2.36 meq/g cuando se aumentó la concentración de fluoruros de 0 a 1.2 meq/L.

Tabla 11. Parámetros de los modelos de isothermas multicomponentes de la adsorción binaria de F-Cd(II) en CHA

Modelo	Parámetros de las isothermas individuales	Factores de interacción	Carbonizado de hueso	
			Parámetros	% D
NLMI	4	0		48
MLMI	4	2	$\eta_F=2.49$ $\eta_{Cd}=0.55$	36
ELMI	0	3	$q_{max}=2.19$ $K_{E,F}=1.0$ $K_{E,Cd}=9.99$	42
NRPMI	6	0		44
MRPMI	6	2	$\eta_F=2.74$ $\eta_{Cd}=0.70$	37
EFMI	4	6	$x_F=0.382$ $y_F=0.429$ $z_F=0.176$ $X_{Cd}=0.95$ $Y_{Cd}=0.01$ $Z_{Cd}=0.01$	15
SRSI	4	4	$\alpha_{F,F}=1$ $\alpha_{F,Cd}=0.177$ $\alpha_{Cd,Cd}=1$ $\alpha_{Cd,F}=0.016$	30
MLDS	2	2	$q_{m1}=0.089$ $q_{m2}=0.065$	31

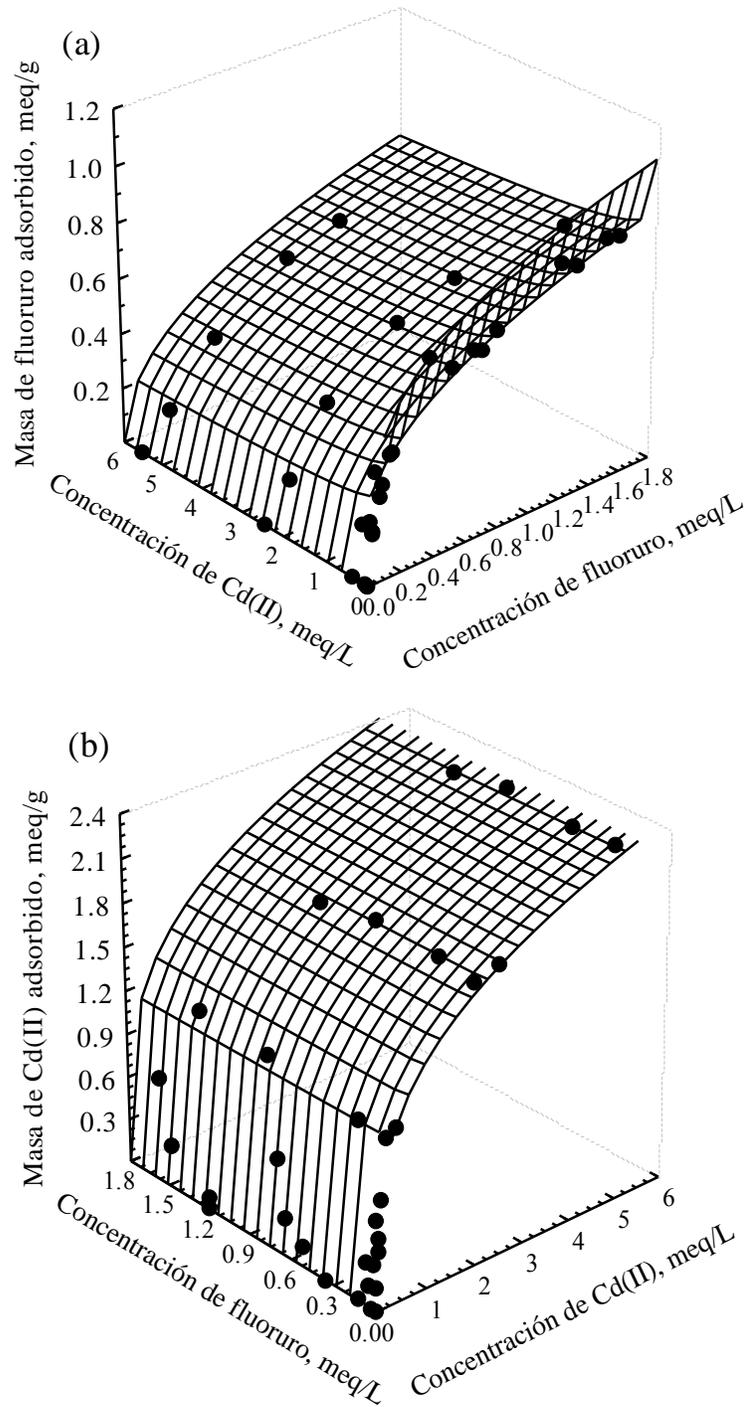


Figura 43. Isotherma de adsorción (a) de F^- en presencia de Cd(II) y (b) de Cd(II) en presencia de F^- sobre CHA a pH=5 y T=25°C. Las superficies representan la ecuación EFMI.

Los efectos de ambos contaminantes en el rendimiento de la adsorción multicomponente de CHA se estudiaron y caracterizaron utilizando la relación de capacidades de adsorción, R_q , definida por

$$R_{q,i} = \frac{q_{e,i}}{q_{0,i}}$$

Donde $q_{e,i}$ es la capacidad de adsorción para el contaminante i en la solución binaria y $q_{0,i}$ es la capacidad de adsorción de ese contaminante con la misma concentración inicial en una solución monocomponente.

La literatura indica que (a) si $R_{q,i} > 1$, la adsorción del contaminante i se favorece por la presencia de otros contaminantes, es decir, ocurre un efecto sinérgico, (b) si $R_{q,i} = 1$, no hay efecto sobre la capacidad de adsorción del contaminante i o indica que no existe interacción y (c) si $R_{q,i} < 1$, la presencia de otros contaminantes suprime la adsorción del contaminante i , en otras palabras, existe antagonismo (Luo et al., 2015; Wang y Wei, 2018, Wang et al., 2018).

Los valores de R_q en función de la concentración inicial de fluoruro y Cd(II) en el sistema binario se muestran en la Figura 44.

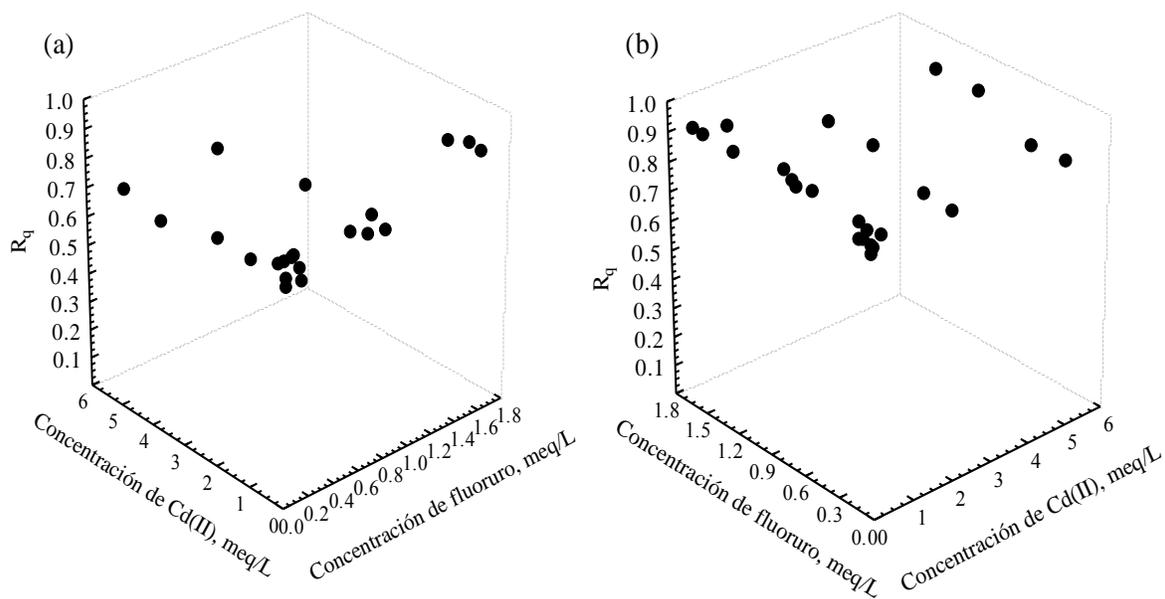


Figura 44. Relación de capacidades de adsorción (R_q) y la concentración inicial en el sistema binario para la eliminación de (a) fluoruro y (b) Cd(II).

En la Figura 44 (a) se observa que los valores de R fueron menores que 1, lo que indica que la capacidad de adsorción de fluoruros disminuyó por la presencia de Cd(II) en soluciones binarias. Esto podría deberse a la formación de precipitados de cadmio en la superficie, que disminuyen el área disponible o la cantidad de sitios para la remoción de fluoruros, o a la presencia de los iones NO_3^- , los cuales provienen del $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ empleado para la preparación de las soluciones en los experimentos multicomponentes de adsorción. Los iones NO_3^- pueden adsorberse en CHA como se reporta en la literatura (Medellín-Castillo et al., 2014; Wang et al., 2017) lo que genera una disminución en la capacidad de adsorción de fluoruros. Por otro lado, los valores de R en la adsorción de Cd(II) (Figura 44 (b)) son muy cercanos a 1, por lo que se puede decir que no existe un efecto en la capacidad de adsorción de Cd(II) con el aumento de la concentración de fluoruros.

Por lo que el Cd(II) mostró antagonismo en la adsorción competitiva de fluoruros, mientras que los iones fluoruro no afectaron significativamente la adsorción de Cd(II) o no mostraron antagonismo. Sin embargo, al considerar que los iones fluoruro y Cd(II) son especies de cargas contrarias es de esperarse que se adsorban en diferentes sitios activos. Por lo que CHA tiene el potencial de retener los dos iones investigados simultáneamente lo que puede considerarse muy beneficioso en la purificación del agua.

3.7 Remoción de fluoruros en agua de consumo humano

Para evaluar la remoción de fluoruro en agua para consumo humano se seleccionó una muestra de agua proveniente de un pozo de la comunidad de La Laborcilla. Esta comunidad se localiza en el Municipio Villa de Arriaga del Estado de San Luis Potosí, México y se encuentra en las coordenadas GPS: Longitud: -101.326944 y latitud: 21.884167. La localidad se encuentra a 2200 metros sobre el nivel del mar. En la Tabla 12 se encuentran reportados los parámetros determinados para el agua de pozo empleada en este estudio, así como el límite máximo permisible de cada parámetro medido según las Normas Oficiales Mexicanas.

Tabla 12. Parámetros fisicoquímicos del agua recolectada en la comunidad La Laborcilla

Parámetro	Concentración encontrada	Límites Permisibles
pH	7.88	6.5-8.5
Color (unidades Co/Pt)	0.00	20.0
Olor	Inodora	Inodora
Turbiedad (UTN)	0.50	10.0
Dureza total (mg CaCO ₃ /L)	122	500
Dureza de calcio (mg CaCO ₃ /L)	95.0	NE
Dureza de magnesio (mg CaCO ₃ /L)	27.0	NE
Cloruros (mg/L)	45.0	250
Fluoruros (mg/L)	4.50	1.50
Nitritos (mg/L)	No detectados	1.00
Nitratos (mg/L)	9.30	10.0
Sulfatos (mg/L)	45.0	400
Microorganismos mesófilos aeróbios (UFC/mL)	3904	NE
Coliformes totales (NMP/100 mL)	No detectados	No detectados
Coliformes fecales (NMP/100 mL)	No detectados	No detectados
Sólidos disueltos totales (mg/L)	376	1000
Cloro libre residual (mg/L)	No detectado	0.10—1.50

En la Tabla 12 se puede observar que el único parámetro del agua recolectada en la comunidad de La Laborcilla que está por encima del límite máximo permisible que marcan las Normas Oficiales Mexicanas son los fluoruros cuya concentración es de 4.5 mg/L, 3 veces mayor a la concentración permitida (1.5 mg/L).

Además, en la Tabla 13 se muestran los resultados de las pruebas de remoción de fluoruros y las concentraciones iniciales y finales de diversos parámetros fisicoquímicos, antes y después del proceso de remoción de fluoruros. Estas pruebas se realizaron poniendo en contacto diversas masas (de 0.05 a 0.8 g) de CH500 con un volumen de 100

mL del agua de pozo de La Laborcilla de pH= 7.88 y de acuerdo a la metodología mencionada en la sección 2.7. En esta Tabla y en la Figura 45 se puede apreciar que el porcentaje de remoción de fluoruro se incrementa a medida que aumenta la dosis de CH500, hasta remover casi en su totalidad el fluoruro del agua. Un aumento en la adsorción con la dosificación del adsorbente se puede atribuir a una mayor área específica y a la disponibilidad de más sitios de adsorción debido a una mayor cantidad de adsorbente (Mourabet et al., 2015). En la literatura se ha reportado el mismo efecto, por ejemplo, Ismail y AbdelKareem (2015) reportaron que la eliminación de fluoruro aumenta con la dosis de carbonizado de 1 a 15 g/L para carbonizado de hueso de pollo y de 1 a 20 g/L para el carbonizado de hueso de cordero. El aumento de la capacidad de eliminación de fluoruro se atribuyó al hecho de que al aumentar la dosis del carbonizado de hueso, se dispone de una mayor superficie del adsorbente o más sitios activos para la remoción de fluoruro.

Por otro lado, la dureza total y de calcio aumentó al emplear la dosis más pequeña de CH500, es bien sabido que los carbonizados de hueso contienen calcio, por lo que este pudo haberse desprendido del CH500 hacia la solución lo que ocasionó un aumento concentración de estos parámetros.

La concentración de dureza de magnesio, cloruros y sulfatos permanecen casi constantes, por lo que puede considerarse que estos iones no compiten durante el proceso de adsorción de fluoruros sobre CH500.

La masa de CH500 necesaria para reducir la concentración de fluoruro del agua del pozo de la comunidad La Laborcilla, de 4.7 a 1.5 mg/L, que es el límite máximo permisible de la presencia de fluoruro en agua de uso y consumo humano que indica la NOM-127-SSA1-1994, es de 0.55 g por litro de agua de pozo.

Tabla 13. Pruebas de remoción de fluoruros y concentración de parámetros fisicoquímicos en agua de pozo empleando CH500 a T= 25 °C y sin control de pH.

Exp.	m (g)	Fluoruros			q (mg/g)	Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)		Dureza de calcio (mg CaCO ₃ /L)		Dureza de magnesio (mg CaCO ₃ /L)		Cloruros (mg/L)		Sulfatos (mg/L)	
		C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)	% R		C ₀	C _f	C ₀	C _f	C ₀	C _f	C ₀	C _f	C ₀	C _f
1	0.05	4.72	1.463	69	5.82	122	127.8	95	99.8	27	27	45	45	45	40.5
2	0.1	4.72	0.556	88.2	3.74	122	113	95	79.8	27	26.2	45	45	45	45
3	0.2	4.72	0.159	96.9	2.06	122	113.8	95	79.8	27	27	45	45	45	38
4	0.4	4.72	0.099	97.9	1.04	122	118	95	79.8	27	27	45	45	45	45
5	0.8	4.72	0.061	98.7	0.52	122	118.8	95	89.8	27	27	45	32.5	45	42.5

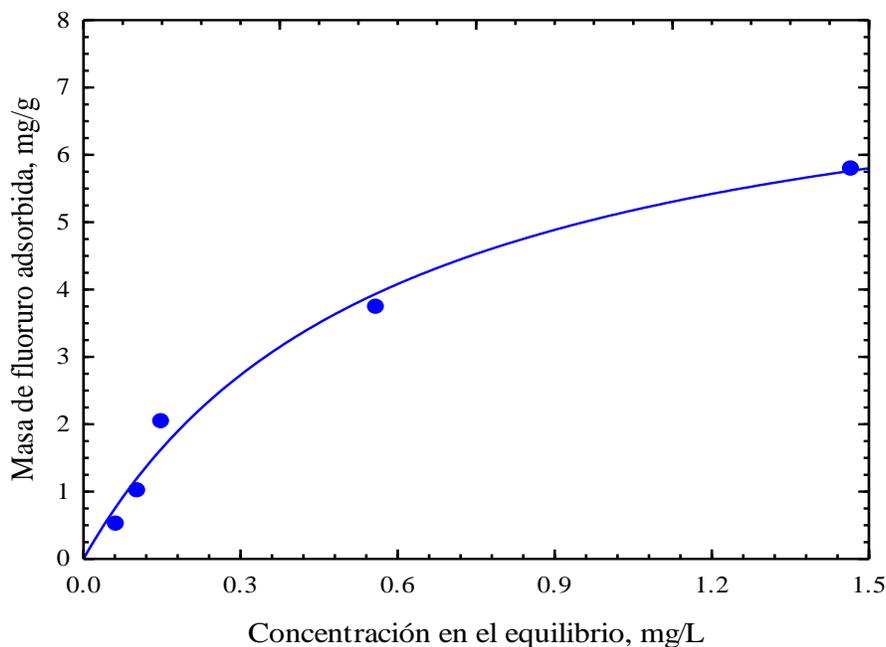


Figura 45. Adsorción de fluoruros en agua de pozo variando la masa de CH500

También, en la Tabla 14 se muestra la masa de fluoruro adsorbida para las distintas masas de CH500 empleadas, así como la concentración de DQO y el TOC cuando se alcanza el equilibrio y se observa que conforme aumenta la masa de CH500 empleada se incrementa la cantidad de DQO y TOC en la solución, lo cual indica que hay una relación entre la materia orgánica contenida en el CH con su capacidad de adsorción de fluoruros.

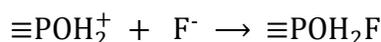
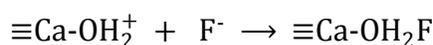
Tabla 14. Masa de fluoruro adsorbida, DQO y TOC para diferentes dosis de adsorbente

Masa de CH utilizado (g)	q (mg/g)	DQO (mg/L)	TOC (mg/L)
		0.0*	38.98*
0.05	5.82	0.0	20.01
0.1	3.74	0.0	27.1
0.2	2.06	3.75	32.74
0.4	1.04	8.75	45.43
0.8	0.52	63.75	73.75

*Estos valores corresponden a las concentraciones iniciales presentes en el agua de pozo

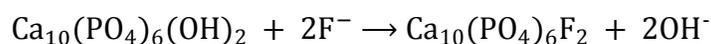
3.8 Mecanismo de adsorción de fluoruros y Cd(II) sobre carbonizados de hueso de peces pleco

El estudio del efecto del pH en la isoterma de adsorción de fluoruro sobre carbonizado de hueso reveló que la adsorción de fluoruro ocurre por medio de atracción electrostática entre los grupos superficiales de la hidroxiapatita del carbonizado de hueso y el fluoruro en solución y se puede representar con las reacciones siguientes:



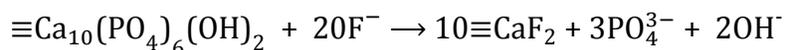
donde \equiv representa la superficie del carbonizado de hueso.

También, el análisis por DRX reveló la formación de fluoroapatita cuya formación se da por una reacción de intercambio iónico (Kanyora et al., 2015). En donde los grupos OH^- de la hidroxiapatita son sustituidos por fluoruro, formando una fluorapatita insoluble (FAP) $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$ según la siguiente reacción:



Este mecanismo de adsorción ha sido propuesto por algunos autores que informan sobre la remoción de fluoruro del agua sobre carbonizado de hueso (Kaseva, 2006; Tovar-Gómez et al., 2013; Medellín-Castillo et al., 2014; Ismail y AbdelKareem, 2015; Delgadillo-Velasco et al. 2017; Muller-Nigri et al., 2017).

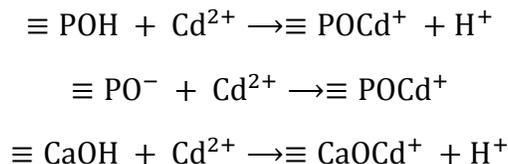
Además, la adsorción del ion fluoruro sobre carbonizado de hueso ocurre por un mecanismo de naturaleza química o quimisorción ya que la adsorción de fluoruro no es completamente reversible y el microanálisis por EDS indicó la presencia de fluoruro en la superficie. Este mecanismo se ha propuesto por algunos autores (Ismail y AbdelKareem, 2015; Medellín-Castillo et al., 2016):



Sin embargo en este trabajo no se logró identificar la fluorita (CaF_2) por esta técnica, aunque en estudios previos se ha logrado su identificación por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) (Rojas-Mayorga et al., 2016; Medellín-Castillo et al., 2016).

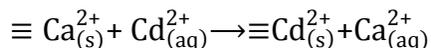
Es difícil cuantificar la contribución de cada uno de los mecanismos de adsorción. Se considera que el mecanismo de adsorción de fluoruro sobre carbonizado de hueso se debe a intercambio iónico, quimisorción y atracción electrostática. Además, los tres mecanismos ocurren simultáneamente.

Por otra parte, cuando se utiliza carbonizado de hueso como adsorbente para la remoción de metales, particularmente para este estudio en la remoción de Cd(II), el proceso de remoción puede ocurrir por dos mecanismos de remoción (Rebelo y Ferreira, 2017). Algunos autores (Cheung et al., 2001; Rebelo y Ferreira, 2017) han propuesto que la adsorción de Cd(II) en carbonizado de hueso se lleva a cabo por atracciones electrostáticas en los sitios activos de la hidroxiapatita. Este mecanismo puede expresarse como:



Sin embargo, en este trabajo no se estudió el efecto del pH en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre CHA para corroborar este mecanismo.

También, la adsorción se puede llevar a cabo mediante intercambio iónico donde el ion metálico se intercambia por el ion calcio presente en la hidroxiapatita de CHA (Cheung et al., 2000; Choy et al., 2005; Stötzel et al. 2009; Roskopfová et al., 2011; Rojas-Mayorga, 2016; Rebelo y Ferreira, 2017; Sangeerta et al., 2018) el cual se expresa como:



Esto se corroboró con los espectros infrarrojos donde algunos autores (Rocha et al., 2005; Lurtwitayapont y Srisatit, 2010; Rojas-Mayorga et al., 2016) identifican la banda 560 cm^{-1} como el Ca^{2+} presente en la estructura inorgánica, que es característica del enlace entre el calcio y el grupo fosfato. Esta banda se atenúa cuando CHA es sometido al proceso de adsorción de Cd(II), lo que indica una interacción entre Cd(II) y el Ca^{2+} , que es el intercambio iónico. Este resultado concuerda con lo reportado por Rojas-Mayorga et al. (2016), quienes observaron la misma atenuación en dicha banda al saturar un carbonizado de hueso con Cd(II), indicando el intercambio iónico entre ambos iones.

CONCLUSIONES

El área específica, el volumen de poros y el diámetro de poros de los carbonizados de hueso utilizados en este estudio, se encuentran dentro de los intervalos de valores reportados en la literatura. Los poros predominantes en los carbonizados de hueso de peces pleco son mesoporos. El punto de carga cero (PCC) del CH400 y CH500 es ligeramente ácido y se vuelve básico con el aumento de la temperatura de calcinación (600 a 800 °C) porque la concentración de sitios básicos es ligeramente mayor que la de los ácidos y para CHA y CHC es básico.

El análisis de difracción de rayos X permitió determinar que la especie o fase cristalina en el carbonizado de hueso es la hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$.

Los valores de las entalpías de inmersión en hexano, ciclohexano y alfa pineno mostraron que la naturaleza de la adsorción de estos compuestos es de carácter exotérmico y se determinó que existe una correlación lineal entre las moléculas adsorbidas con el área superficial de los adsorbentes, excepto para CHC.

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de fluoruro sobre carbonizado de hueso se correlacionaron por las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke. La isoterma de Prausnitz-Radke ajustó mejor los datos bajo el criterio de menor porcentaje de desviación promedio que varió de 0.88 a 8.70 %. Esto debido a que esta isoterma involucra tres parámetros, mientras que la de Freundlich y Langmuir solo involucran dos.

El estudio del efecto del pH en la isoterma de adsorción de fluoruro sobre CH500 y CHA reveló que la capacidad de este adsorbente para remover fluoruro es considerablemente dependiente del pH de la solución, ya que aumenta al disminuir el pH. Este efecto se debe a las interacciones electrostáticas entre los iones fluoruro en solución y la carga superficial del adsorbente. A pH menores que el PCC la superficie del adsorbente está cargada positivamente y los aniones fluoruro son atraídos a la superficie. La carga positiva de la superficie del adsorbente se incrementa continuamente disminuyendo el pH por debajo del PCC. De esta forma más fluoruro es atraído a la superficie incrementando la capacidad de adsorción de los adsorbentes. A pH por encima del PCC, la superficie del carbonizado

de hueso se carga negativamente y los iones fluoruro son repelidos ocasionando que la capacidad de adsorción disminuya al aumentar el pH.

El estudio del efecto de la temperatura en la isoterma de adsorción de fluoruro sobre CH500 reveló que al aumentar la temperatura de la solución, la capacidad de adsorción del CH500 aumenta. También se calculó el calor isostérico de adsorción, 30.038 kJ/mol, lo que indica que la adsorción en este adsorbente es de tipo endotérmico y físico.

El fluoruro puede desorberse del CH500 pero el equilibrio de adsorción no es completamente reversible. El pH de la solución de desorción juega un papel muy importante. La cantidad de fluoruro desorbido se incrementa al aumentar el pH de la solución ya que a valores de pH elevados aumentan las fuerzas de repulsión entre la superficie y los iones fluoruro, ambos cargados negativamente, así como la competencia entre los iones OH^- y fluoruros durante el proceso de adsorción.

El mecanismo de adsorción de fluoruro sobre carbonizado de hueso no ocurre por un solo mecanismo sino que existe intercambio iónico, quimisorción, e interacciones electrostáticas entre los grupos superficiales del carbonizado de hueso y el fluoruro en solución.

Estos resultados son muy relevantes ya que ayudan a entender mejor el proceso de adsorción de fluoruro y permitirán poder mejorar los mecanismos por el cual ocurre con la finalidad de aumentar la remoción de fluoruro de soluciones acuosas.

El carbonizado de hueso puede ser utilizado en la adsorción de fluoruro de agua de pozo del estado de San Luis Potosí reduciendo la concentración de fluoruro de 4.7 mg/L hasta una concentración por debajo de 1.5 mg/L cumpliendo con el límite máximo permisible (NOM-127-SSA1-1994). La masa necesaria de carbonizado de hueso se determinó mediante un balance de masa y es de 0.55 g por litro de agua de pozo.

El estudio del sistema multicomponente de adsorción de fluoruro y Cd(II) sobre CHA reveló que existe una disminución en la adsorción de fluoruro por la presencia de Cd(II) y para el caso contrario, la adsorción de Cd(II) no se ve afectada con la presencia de fluoruro sobre el CHA, por lo que el Cd(II) muestra antagonismo en la adsorción de fluoruro. La reducción en la capacidad de adsorción de fluoruros en el sistema binario puede ser

debido a que el Cd(II) forma precipitados en la superficie de CHA impidiendo la adsorción de fluoruro en ciertos sitios o por la presencia de iones NO_3^- que se adsorben en los mismos sitios que el fluoruro.

Finalmente, se concluyó que la adsorción de fluoruros en solución acuosa sobre los carbonizados de hueso, producidos a partir de huesos de peces pleco, sintetizados a 500 °C, tanto por pirólisis con flujo de N_2 como en la mufla pueden considerarse opciones viables y económicas en el tratamiento de agua para consumo humano.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abe, I., Iwasaki, S., Tokimoto, T., Kawasaki, N, Nakamura, T. y Tanada, S. (2004). Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *J. Colloid Interf. Sci.*, 275, 35–39.
- Acosta-Herrera, K.P. (2014). Adsorción de flúor en zeolitas modificadas con óxidos de magnesio (Tesis de maestría). Centro de investigación en materiales avanzados departamento de estudios de posgrado, Chihuahua, México.
- Agarwal, A. y Kumar-Gupta, P. (2015). Adsorption study of Cr(VI) from aqueous solution using animal bone charcoal as low cost adsorbent. *Int. J. Eng. Technol. Manag. Appl. Sci.*, 3, 2349-4476.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) (2004). Reseña Toxicológica de los Fluoruros, fluoruro de hidrógeno y flúor (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
- Aguilar-Armenta, G. (2004). Fundamentos de adsorción. Memorias del V Curso-Taller Iberoamericano sobre adsorbentes para la protección ambiental, Guanajuato, México.
- Aliota, P., Celis, M., Juaréz, D., Merli, G., Ricciuti, N. (2008). Potabilización de aguas subterráneas: “Remoción de flúor”. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional. Argentina.
- Amador-del Ángel, L.E. y Wakida-Kusunoki, A. (2014). Peces invasores en el sureste de México, en R. Mendoza y P. Koleff (eds.). Especies acuáticas invasoras en México. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. México, 425-433.
- Ayoob, S. y Gupta, A.K. (2007) Sorptive reponse profile of an adsorbent in the defluoridation of drinking water. *Chem. Eng. J.*, 133, 273-281.
- Barba-Macías, E., Juárez-Flores, J. y Magaña-Vázquez, M. (2014). Nuevos registros de plecos (*Pterygoplichthys pardalis*) (Siluriformes: Loricariidae) en las cuencas del río Grijalva y Tonalá, Pajonal-Machona, Tabasco. *En: Especies invasoras acuáticas. Casos de estudio en ecosistemas de México.* Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Ciudad de México, México, 233-251.
- Barbier, O., Arreola-Mendoza, L. y Del Razo, L.M. (2010). Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chem. Biol. Interact.*, 188, 319-333.
- Bedin, K.C., Azevedo, S.P., Leandro, P.K., Cazetta, A.L. y Almeida V.C. (2017). Bone char prepared by CO₂ atmosphere: Preparation optimization and adsorption studies of Remazol Brilliant Blue R. *J. Clean. Prod.*, 161, 288-298.

- Berruga-Fernández, M.I. (1999). Desarrollo de procedimientos para el tratamiento de efluentes de Quesería (Tesis Doctoral). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- Bhatnagara, A., Kumara, E. y Sillanpää, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption—A review. *Chem. Eng. J.*, 171, 811-840.
- Bijukumar, A., Smrithy, R., Sureshkumar, U. y George, S. (2015). Invasion of South American suckermouth armoured catfishes *Pterygoplichthys* spp. (Loricariidae) in Kerala, India a case study. *J. Threat. Taxa.*, 7(3), 6987-6995.
- Boehm, H.P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32, 759-69.
- Camargo, J.A. (2003). Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. *Chemosphere*, 50, 251-264.
- Cano-Salgado, M.P., Bello-Baltazar, E. y Barba, E. (2012). Innovación social y capacidad de organización de las cooperativas pesqueras en el municipio de Balancán, Tabasco, México. *Estudios Sociales*, 20, 65-98.
- Chen, Y.N., Chai, L.Y. y Shu, Y.D. (2008). Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution. *J. Haz. Mat.*, 160, 168172.
- Cheung, C.W., Porter, J.F. y McKay, G. (2000). Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. *Sep. Purif. Technol.*, 19, 55-64.
- Cheung, C.W., Chan, C.K., Porter, J.F. y McKay, G. (2001). Film-Pore Diffusion Control for the Batch Sorption of Cadmium Ions from Effluent onto Bone Char. *J. Colloid Interf. Sci.*, 234, 328–336.
- Choy, K.K.H. y McKay, G. (2005). Sorption of cadmium, copper, and zinc ion onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere*, 60, 1141-1150.
- CONAGUA. (2011). Capítulo 8: Agua en el Mundo. Estadísticas del agua en México.
- Cooney, D.O. (1998). Adsorption Design for Wastewater Treatment. CRC Press. 2nd edn.
- Danilo-Húmpola, P. (2013). Estudio de la adsorción de compuestos biorrefractarios en soluciones acuosas (Tesis doctoral). Universidad Nacional del Litoral, Argentina.
- Delgadillo-Velasco, L., Hernández-Montoya, V., Cervantes F.J., Montes-Morán, M.A. y Lira-Berlanga, D. (2017). Bone char with antibacterial properties for fluoride removal: Preparation, characterization and water treatment. *J. Environ. Manage.*, 201, 277-285.

- Diario Oficial de la Federación. (2015). NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias, D.F. México.
- Dhanasekaranan, P., Satya-Saib, P.M. y Gnanasekarc, K.I. (2017). Fixed bed adsorption of fluoride by *Artocarpus hirsutus* based adsorbent. *J. Fluorine Chem.*, 195, 37-46.
- Dhillon, A., Sapna y Kumar, D. (2017). Dual adsorption behaviour of fluoride from drinking water on Ca-Zn(OH)₂CO₃ adsorbent. *Surfaces and Interfaces*, 6, 154-161.
- Dimovic, S., Smiciklas, I., Plecas, I., Antonovic, D. y Mitric M. (2009). Comparative study of differently treated animal bones for Co²⁺ removal. *J. Hazard. Mater.*, 164, 279-287.
- Elumalai, N. y Venkata-Sitaramamurthy, D. (2007). Removal of fluoride from groundwater. *Canadian J. Pure Appl. Sci.*, 1, 79-82.
- Ente Nacional de Obras Hídricas y Saneamiento (ENOHSA). (2009). Remoción de flúor, Argentina. Capítulo VIII-5, 24.
- Environmental Protection Agency (EPA). (2011). Questions and Answers on Fluoride. Washington D.C., EE.UU.
- Fan, X., Parker, D.J. y Smith, M.D. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Wat. Res.*, 37, 4929-4937.
- Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A. y Órfao, J.J.M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, 1379-1389.
- France, C., Thomas, D.B., Doney, C.R. y Madden O. (2014). FT-Raman spectroscopy as a method for screening collagen diagenesis in bone. *J. Archaeol. Sci.*, 42, 346-355.
- Galicia-Chacón, L., Molina-Frechero, N., Oropeza-Oropeza, A., Gaona, E. y Juárez-Lopez, L. (2011). Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, Ciudad de México. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 27(4), 283-289.
- García-Asenjo, N. (2014). Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales (Tesis Doctoral). Universidad de Oviedo.
- García-Martínez, M., Ramírez-Flores, O., Ruiz-Olvera, T. y March-Mifsut, I.J. (2014). Especies invasoras acuáticas en áreas naturales protegidas. Especies acuáticas invasoras en México. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, México, 445-468.

- Goswami A. (2013). Treatment of fluoride containing water using adsorption and precipitation followed by microfiltration (Tesis doctoral). Indian Institute of Technology Guwahati, India.
- Habuda-Stanić, M., Ergović-Ravančić, M. y Flanagan, A. (2014). A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. *Materials*, 7, 6317-6366.
- Hamdi N. y Srasra E. (2007). Removal of fluoride from acidic wastewater by clay mineral: Effect of solid-liquid ratios. *Desalination*, 206, 238-244.
- HHS. (2011). U.S Department of Human Health and Human Services. [En línea] Available at: <http://www.hhs.gov/news/press/2011pres/01/20110107a.html>
- Huerga-Peréz, E. (2005). Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes (Tesis Doctoral). Universidad de Valencia, España.
- Ismail, Z.Z. y AbdelKareem, H.N. (2015). Sustainable approach for recycling waste lamb and chicken bones for fluoride removal from water followed by reusing fluoride-bearing waste in concrete. *Waste Manage.*, 45, 66-75.
- Junyong, H., Kaisheng, Z., Shibiao, W., Xingguo, C., Kai, C., Yulian, L., Bai, S., Yong, J., Fanli, M., Zhen, J., Lingtao, K. y Jinhuai, L. (2016). Performance of novel hydroxyapatite nanowires in treatment of fluoride contaminated water. *J. Hazard. Mater.*, 303, 119-130.
- Kanchana, P. y Sekar, C. (2010). Influence of sodium fluoride on the synthesis of hydroxyapatite by gel method. *J. Cryst. Growth*, 312, 808-816.
- Kanrar, S., Debnath, S., De, P., Parashar, K., Pillay, K., Sasikumar, P. y Chand-Ghosh, U. (2016). Preparation, characterization and evaluation of fluoride adsorption efficiency from water of iron-aluminium oxide-graphene oxide composite material. *Chem. Eng. J.*, 306, 269-279.
- Kanyora, A., Kinyanjui, T., Kariuki, S. y Njogu, M. (2015). Fluoride Removal Capacity of Regenerated Bone Char in Treatment of Drinking Water. *Asian J. Nat. Appl. Sci.*, 4(1), 30-36.
- Kaseva, M.E. (2006). Contribution of trona (magadi) into excessive fluorosis-a case study in Maji ya Chai ward, northern Tanzania. *Sci. Total Environ.*, 366, 92-100.
- Kawasaki, N., Ogata, F., Tominaga, H. y Yamaguchi I. (2009). Removal of fluoride Ion by bone char produced from animal biomass. *J. Oleo Sci.* 58, 529-535.

- Kini, U. y Nandeesh, B.N. (2012). Physiology of Bone Formation, Remodeling, and Metabolism. *Radionuclide and Hybrid Bone Imaging*.
- Koteswara-Rao, M. y Mallikarjun-Metre. (2012). Effective Low Cost Adsorbents for Removal of Fluoride from Water: A Review. *Int. J. Sci. Res.*, 3, 358.
- Krzesinska, M. y Majewska, J. (2015). Physical properties of continuous matrix of porous natural hydroxyapatite related to the pyrolysis temperature of animal bones precursors. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 116, 202-214 .
- Lazo, J.C., Navarro, A.E., Sun-Kou, M.R. y Llanos B.P. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 74, 3-19.
- Leyva Ramos, R. (2007). Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida, En Sólidos Porosos. Preparación, Caracterización y Aplicaciones por J.C. Moreno-Piraján, pp. 155-207, Ediciones Uniandes, Bogotá, Colombia.
- Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Medellín-Castillo, N.A. y Sanchez-Polo M. (2010) Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chem. Eng. J.*, 158,458-467.
- Leyva-Ramos, R., Medellín Castillo, N.A. y Flores Cano J.V. (2015). Carbonizado de Hueso: Adsorbente Preparado a partir de Residuos de Huesos de Animales. Adsorción de Fluoruro en Solución Acuosa. *Carbón*, 36, 2-5.
- Li, Y., Zhang, P., Du, Q., Peng, X., Liu, T., Wang, Z., Xia, Y., Zhang, W., Wang, K., Zhu, H. y Wu, D. (2011). Adsorption of fluoride from aqueous solution by grapheme. *J. Colloid Interf. Sci.*, 363, 348-354.
- Liang, C., Kai-Sheng, Z., Jun-Yong, H., Wei-Hong, X., Xing-Jiu, H. y Jin-Huai L. (2016). Enhanced fluoride removal from water by sulfate-doped hydroxyapatite hierarchical hollow microspheres. *Chem. Eng. J.*, 285, 616-624.
- Liang, S., Xue, Y., Gao, B. y Yang K. (2017). Removal of fluoride from aqueous solution by TiO₂-based composites. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 74, 205-210.
- Llorente-Muga, A. (2016). Diseño y desarrollo de nanopartículas de alúmina con cadenas de polisulfona injertadas y su efecto compatibilizante en nanocomposites de polisulfona (Tesis Doctoral). Universidad Carlos III de Madrid, España.
- Loganathana, P., Vigneswarana, S., Kandasamy, J. y Naidu R. (2013). Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *J. Hazard. Mater.*, 248–249, 1-19.

- Lorenzo-Márquez, H., Torres-Dosal, A., Barba-Macías, E., Ilizaliturri-Hernández, C.A., Martínez-Salinas, R.I., Morales-López, J. y Sánchez -Moreno I. (2016). Estimación de riesgo de exposición a metales pesados por consumo de pecos (*pterygoplichthys spp.*) en infantes de comunidades ribereñas de los Ríos Grijalva y Usumacinta, México. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 32 (2), 153-164.
- Luo, X., Zhang, Z., Zhou, P., Liu, Y., Ma, G. y Lei, Z. (2015). Synergic adsorption of acid blue 80 and heavy metal ions ($\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$) onto activated carbon and its mechanisms. *J. Ind. Eng. Chem.*, 27, 164-174.
- Lurtwitayapont, S. y Srisatit, T. (2010). Comparison of lead removal by various types of swine bone adsorbents. *Environment Asia*, 3, 32-38.
- Ma, W., Ya, F., Wang, R. y Zhao, Y. (2008). Fluoride removal from drinking water by adsorption using bone char as a biosorbent. *International Journal of Environmental T.*, 9 (1), 59-69.
- Madani, H., Silvestre-Albero, A., Biggs, J. M., Rodríguez-Reinoso, F. y Pendleton P. (2015). Immersion Calorimetry: Molecular Packing Effects in Micropores. *Chem. Phys. Chem.*, 16, 3984-3991.
- Madani, S.H., Hu, Ch., Silvestre-Albero, A., Biggs, M., Rodríguez-Reinoso, F. y Pendleton P. (2016). Pore size distributions derived from adsorption isotherms, immersion calorimetry, and isosteric heats: A comparative study. *Carbon*, 96, 1106-1113.
- Maldonado-Enríquez, E.J., López-Noverola, U., Salinas-Hernández, R.M., González-Cortés, N., Cuenca-Soria, C.A., Jiménez-Vera, R. y Hernández-Juárez J.L. (2015). Contenido de metales pesados en músculo de pez diablo *Pterygoplichthys pardalis*. *Revista Iberoamericana de Ciencias*, 2334-2501.
- Małecka, B. y Łącz A. (2008). Thermal decomposition of cadmium formate in inert and oxidative atmosphere. *Thermochim. Acta*, 479,12-16.
- Martínez-Martínez, P. (2012). Optimización de la planta de Electrodiálisis reversible de Heineken España S.A. (Tesis de maestría). Universidad de Valencia, España.
- Medellin-Castillo, N.A., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., Garcia-de la Cruz, R.F., Aragon-Piña, A., Martinez-Rosales, J.M., Guerrero-Coronado, R.M. y Fuentes-Rubio L. (2007). Adsorption of fluoride from water Solution on Bone Char. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 9205-9212.
- Medellín-Castillo, N.A. (2009). Equilibrio y Cinética de Adsorción de Fluoruros sobre Carbón de Hueso (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

- Medellín-Castillo, N. A., Ocampo-Pérez, R., Leyva-Ramos, R., Carranza-Alvarez, C., Aguilar-Pérez, D., Álvarez-del Castillo, R.D., Mendoza-Barrón, J., Galindo-Murillo, F. y Berber-Mendoza, M.S. (2013). Adsorción de fluoruros en solución acuosa con carbones de hueso preparados con huesos de pollo. San Luis Potosí, México.
- Medellin-Castillo, N.A., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., Ocampo-Pérez, R., Flores-Cano, J.V. y Berber-Mendoza M.S. (2014). Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 4014-4021.
- Medellin-Castillo, N.A., Padilla-Ortega, E., Tovar-García, L.D., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., Carrasco-Marín, F. y Berber-Mendoza, M.S. (2016). Removal of fluoride from aqueous solution using acid and thermally treated bone char. *Adsorption*. 22, 0929-5607.
- Medina-Roa, I.F. (2007). Tratamiento de aguas de producción con electrodiálisis (Tesis de grado). Escuela de Ingeniería Química. Mérida, México.
- Mendoza-Castillo, D.I. (2012). Sorción multicomponente de metales pesados en agua empleando carbón de hueso (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Aguascalientes, México.
- Mendoza, R., Contreras, S., Ramírez, C., Koleff, P., Álvarez, P. y Aguilar, V. (2007). Los peces diablo: Especies invasoras de alto impacto. CONABIO. *Biodiversitas*, 70, 1-5.
- Mendoza, R., Luna, S. y Aguilera, C. (2015). Risk assessment of the ornamental fish trade in Mexico: analysis of freshwater species and effectiveness of the FISK (Fish Invasiveness Screening Kit). *Biol. Invasions*.
- Mezohegyi, G., Van der Zee, F., Font, J., Fortuny, A. y Fabregat, A. (2012). Towards advanced aqueous dye removal process: A short review on the versatile role of activated carbón. *J. Environ. Manage.*, 102, 148-164.
- Michelangeli-Ortiz, G. (2016). Optimización del control de la capacidad de adsorción de gases contaminantes en lechos secos (Tesis de maestría). Universidad Politécnica de Cataluña. España.
- Moreno, J.C., Gómez, R. y Giraldo, L. (2010). Removal of Mn, Fe, Ni and Cu Ions from Wastewater Using Cow Bone Charcoal. *Materials*, 3, 452-466.
- Moreno-Pirajan, J.C., (2007). Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

- Moreno-Piraján, J.C., Giraldo, L. y García-Cuello, V.S. (2011). Study of the textural properties of bovine bones char under different conditions. *J. Water Resource Prot.* 3, 176-181.
- Mourabet, M., El Rhilassi, A., El Boujaady, H., Bennani-Ziatni, M., El Hamri, R. y Taitai, A. (2015). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology. *J. Saudi. Chem. Soc.*, 19, 603-615.
- Mourabet, M., El Rhilassi, A., El Boujaady, H., Bennani-Ziatni, M. y Taitai, A. (2017). Use of response surface methodology for optimization of fluoride adsorption in an aqueous solution by Brushite. *Arab. J. Chem.*, 10, S3292-S3302.
- Muller-Nigri, E., Bhatnagar, A. y Ferreira-Rocha, S.D. (2017). Thermal regeneration process of bone char used in the fluoride removal from aqueous solution. *J. Clean. Prod.*, 142, 3558-3570.
- Murillo-Acevedo, Y.S. (2011). Estudio de adsorción de fenol y 2,4-dinitrofenol desde solución acuosa sobre materiales porosos obtenidos a partir de huesos de bovino, porcino y pollo (Tesis de Maestría). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
- Murillo, Y., Giraldo, L. y Moreno, J.C. (2012). Obtención de materiales porosos a partir de huesos de pollo y porcino para la adsorción de 2,4-dinitrofenol. *AFINIDAD LXIII*, 556.
- Mutchimadilok, Y., Smittakorn, S., Mongkolnchai-arunya, S. y Durnford, D. (2014). Defluoridation with locally produced thai bone char. Hindawi Publishing Corporation. *Adv. Environ. Chem.*.
- Nguyen, C. y Do, D.D. (2000). Dual Langmuir Kinetic Model for Adsorption in Carbon Molecular Sieve Materials. *Langmuir*, 16, 1868-1873.
- NIOSH, The National Institute for Occupational Safety and Health. (2005). Cadmium monoxide. International Chemical Safety Cards.
Available at: <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0117.html>
- Ooi, C.Y., Hamdi, M. y Ramesh, S. (2007). Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceram. Int.*, 33, 1171-1177.
- OMS. (2004). Fluoride in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. 9 pp.
- Padilla-Ortega, E. (2013). Adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre arcillas naturales, modificadas y bionanocomposites (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R. y Flores-Cano, J.V. (2013). Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chem. Eng. J.*, 225, 535-546.

- PaliShahjee, Godbole, B.J., Sudame, A.M. (2013). Removal of fluoride from aqueous solution by using low cost adsorbent. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, 2, 7.
- Piccirillo, C., Moreira, I.S., Novais, R.M., Fernandes, A.J.S., Pullar, R.C. y Castro, P.M.L. (2017). Biphasic apatite-carbon materials derived from pyrolysed fish bones for effective adsorption of persistent pollutants and heavy metals. *J. Environ. Chem. Eng.*
- Razbe, N., Kumar, R., Pratima y Kumar, R. (2013). Various Options for Removal of Fluoride from Drinking Water. *J. Appl. Phys.*, 3, 40-47.
- Rebelo, A.H. y Ferreira, J.M. (2017). Comparison of the cadmium removal efficiency by two calcium phosphate powders. *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 1475-1483.
- Rezaee, A., Ramin, M., Ghanizadeh, G. y Nili-Ahmadabadi A. (2011). Adsorption of *Escherichia coli* Using Bone Char. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, 15 (1), 57-62.
- Ríos-Muñoz, C. (2015). Depredación de pez diablo (Loricariidae: Pterygoplichthys) por el cormorán oliváceo (*Phalacrocorax brasilianus*) en Villahermosa, Tabasco, México. *Huitzil. Rev. Mex. De Ornitología*, 16 (2), 62-65.
- Rivera-Huerta, M.L. y Martín-Domínguez, A. (2011). Análisis técnico y económico de tecnologías para remoción de fluoruros. México.
- Rocha, J.H.G., Lemos, A.F. y Kannan, S. (2005). Hydroxyapatite scaffolds hydrothermally grown from aragonitic cuttlefish bones. *J. Mater. Chem.*, 15, 5007-5011.
- Rodríguez-Reinoso, F. y Molina-Sabio, M. (1998). Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid. Interfac.*, 76, 271-294.
- Rojas-Mayorga, C K., Bonilla-Petriciolet, A., Aguayo-Villarreal, I.A., Hernández-Montoya, V., Moreno-Virgen, M.R., Tovar-Gómez, R. y Montes-Morán, M.A. (2013). Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *J. Ind. Eng. Chem.*, 104, 10-18.
- Rojas-Mayorga, C.K., Silvestre-Albero, J., Aguayo-Villarreal, I.A., Mendoza-Castillo, D.I. y Bonilla-Petriciolet, A. (2015). A new synthesis route for bone chars using CO₂ atmosphere and their application as fluoride adsorbents. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 209, 38-44.
- Rojas-Mayorga, C.K., Bonilla-Petriciolet, A., Silvestre-Albero, J., Aguayo-Villarreal, I.A. y Mendoza-Castillo D.I. (2015b). Physico-chemical characterization of metal-doped bone chars and their adsorption behavior for water defluoridation. *Appl. Surf. Sci.*, 355, 748-760.

- Rojas-Mayorga, C.K. (2016). Tailoring the adsorption behavior of bone char for heavy metal removal from aqueous solution. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 34(6), 368–387.
- Rogers, K.D. y Daniels, P. (2002). An X-ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure. *Biomaterials*, 23, 2577-2585.
- Roskopfová, O., Galambos, M. y Rajec, P. (2011) Study of sorption processes of strontium on the synthetic Hydroxyapatite. *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 287, 715-722.
- Rouquerol, J. y Rouquerol, F. (2014). 4 Adsorption at the Liquid–Solid Interface: Thermodynamics and Methodology. En *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. Second edition. Elsevier Ltd. Oxford. Academic Press. 106-132. Capítulo 4.
- Rueda-Jasso, R.A, Campos-Mendoza, A., Arreguín-Sánchez, F., Díaz-Pardo, E., Martínez-Palacios, C.A. (2013). The biological and reproductive parameters of the invasive armored catfish *Pterygoplichthys disjunctivus* from Adolfo López Mateos El Infiernillo Reservoir, Michoacán-Guerrero, Mexico. *Rev. Mex. Biodiv.*, 84, 318-326.
- Rugayah, N., Muladno, Nuraini, H. y Salundik. (2014). Chicken Bone Charcoal for Defluoridation of Groundwater in Indonesia. *Int. J. Poult. Sci.*, 13 (10), 591-596.
- Salgado-Gómez, N. (2011). Selectividad del proceso de adsorción de roca zeolítica modificada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio frente a cromatos y dicromatos (Tesis de Maestría). Instituto tecnológico de Toluca, México.
- Sangeerta, K., Vidhya, G. y Girija, E.K. (2018). Lead and cadmium removal from single and binary metal ion solution by novel hydroxyapatite/alginate/gelatin nanocomposites. *J. Environ. Chem. Eng.*, S2213-3437.
- Sangeeta-Patel, Jie-Han, Wei-Qiu y Wei-Gao. (2015). Synthesis and characterisation of mesoporous bone char obtained by pyrolysis of animal bones, for environmental application. *J. Environ. Chem. Eng.*, 3, 2368-2377.
- Sani, T., Gómez-Hortigüela, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y. y Díaz, I. (2016). Defluoridation performance of nano-hydroxyapatite/stilbite composite compared with bone char. *Sep. Purif. Technol.*, 157, 241-248.
- Sansoval-Huerta, E.R. y Domínguez-Domínguez, O. (2012). Nuevo registro de *Pterygoplichthys disjunctivus* (Actinopterygii: Loricariidae) en la desembocadura del río Coahuayana, Coahuayana, Michoacán, México. *Rev. Mex. Biodiv.*, 83, 294-297.
- Sheindorf, C., Rebhun, M. y Sheintuch, M. (1981). A Freundlich-type multicomponent isotherm. *J. Colloid Interf. Sci.*, 79 (1), 136-142.

- Shrivastava, A.K. y Sharma, M.K. (2012). An innovative technique for removal of fluoride from drinking water. *Sci. Revs. Chem. Commun.*, 2(2), 133-140.
- Sivasankar, V. (2016). Surface Modified Carbons as Scavengers for Fluoride from Water. Springer International Publishing Switzerland.
- Smith, J. (1989). Ingeniería de la cinética química. 3a. Ed., CECSA, México.
- Sofronia, A.M., Baies, R., Anghel, E. M., Marinescu, C.A. y Tanasescu, S. (2014). Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite. *Mater. Sci. Eng.*, 43, 153-163.
- Soler-Barrera, G., Losada-Losada, J.D. y Vargas-Hernández C. (2013). Caracterización vibracional por espectroscopia Raman del grano de Café tipo comercial. *Scientia et Technica*. Universidad Tecnológica de Pereira. 0122-1701.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D. y Mishra, I.M. (2006). Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chem. Eng. J.*, 117, 79–91.
- Stötzel, C., Müller, F.A., Reinert, F., Niederdraenk, F., Barralet, J.E. y Gbureck, U. (2009). Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities. *Colloid. Surface. B.*, 74, 91-95.
- Swarupa-Tripathy, S., Bersillon, J. y Gopal K. (2006). Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. *Sep. Purif. Technol.*, 50, 310-317.
- Tansel, B. y Nagarajan, P. (2004). SEM study of phenolphthalein adsorption on granular activated Carbon. *Adv. Environ. Res.*, 8, 411-415.
- Teutli, E. (2011). Sorción de iones fluoruro del agua utilizando hematita natural y hematita acondicionada con hidróxido de aluminio (Tesis de maestría). Universidad Autónoma del Estado de México, México.
- Teutli-Sequeira, A. Solache-Ríos, M., Martínez-Miranda, V. y Linares-Hernández, I. (2011). Behavior of Fluoride Removal by Aluminum Modified Zeolitic Tuff and Hematite in Column Systems and the Thermodynamic Parameters of the Process. *Water Air Soil Pollut.*, 226-239.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. y Sing K.S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10), 1051-1069.

- Tovar-García, L.D. (2014). Preparación y modificación de carbones de hueso para la remoción de fluoruros en solución acuosa (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Tovar-Gómez, R., Moreno-Virgen, M.R., Dena-Aguilar, J.A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A. y Montes-Morán, M.A. (2013). Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. *Chem. Eng. J.*, 228, 1098-1109.
- Trejo-Vázquez, R., Alarcón, M.T., Martínez, Y., Romero, P. y Salvador, J. (1997). Niveles de fluoruros en el agua de los pozos de la ciudad de Durango. *Ing. Hidrául. Méx.*, 12, 51-57.
- Unal, M. y Akkus, O. (2015). Raman spectral classification of mineral- and collagen-bound water's associations to elastic and post-yield mechanical properties of cortical bone. *Bone*, 81, 315-326.
- Usunoff, E.J. (1996). Flúor en suelos y aguas subterráneas: revisión y discusión. Actas-IV Jornadas pampeanas de ciencias naturales, Comprocna.
- Valenzuela, L., Ramírez Hernández, J., Sol, J. A. y Reyes, J.A. (2011). Alternativas para la eliminación doméstica de flúor en el agua de consumo humano. *Inf. Tecnol.*, 22 (2), 23-32.
- Vázquez-Guerrero, A. (2014). Efecto de iones competitivos en la biosorción de fluoruros con aserrín de pino (*Pinus Michoacana*) modificado con cloruro de aluminio (Tesis de maestría). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Michoacán, México.
- Velázquez-Peña, G.C. (2014). Influencia de los aniones presentes en el agua sobre la adsorción del ion fluoruro mediante una zeolita modificada (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de México, México.
- Wang, A., Zhou, K., Liu, X., Liu, F., Zhang, C. y Chen, Q. (2017). Granular tri-metal oxide adsorbent for fluoride uptake: Adsorption kinetic and equilibrium studies. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 505, 947–955.
- Wang, L., Xie, Y., Yang, J., Zhu, X., Hu, Q., Lia, X. y Liu Z. (2017). Insight into mechanisms of fluoride removal from contaminated groundwater using lanthanum-modified bone waste. *RSC Adv.*, 7, 54291.
- Wang, J. y Wei, J. (2018). Functionalization of loofah fibers via surface-initiated AGET ATRP for synergic adsorption of multiple pollutants from water. *Mater. Lett.*, 210, 214-217.

- Wang, T., Sun, H., Ren, X., Li, B. y Mao, H. (2018). Adsorption of heavy metals from aqueous solution by UV-mutant *Bacillus subtilis* loaded on biochars derived from different stock materials. *Ecotox. Environ. Safe.*, 148, 285-292.
- Wen-Xin, G., Jiu-Hui, Q., Rui-Ping, L. y Hua-Chun, L. (2012). Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. *Chem. Eng. J.*, 189-190, 126-133.
- Wilson, J.A., Pulford, I.D., Thomas, S. (2003). Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environ. Geochem. Hlth.*, 25, 51-56.
- World Health Organization (WHO). (2006). Fluoride and Arsenic in Drinking Water, World Health Organization. The Atlas of Children's Health and the Environment.
- World Water Assessment Programme (WWAP). (2009). The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World, WWAP, UNESCO Publishing, Paris, and Earthscan, London.
- Xiaoli, Z., Jieming, W., Fengchang, W., Thanh, W., Yaqi, C., Yali, S. y Guibin, J. (2010). Removal of fluoride from aqueous media by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}(\text{OH})_3$ magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 173, 102-109.
- Yang, R.T. (1987). Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworth, Boston.
- Yufanyi, D.M., Tendo, J.F., Ondoh, A.M. y Mbadcam, J.K. (2014). CdO Nanoparticles by Thermal Decomposition of a CadmiumHexamethylenetetramine Complex. *J. Mater. Sci.*, 3, 3.
- Zendehdel, M., Shoshtari-Yeganeh, B., Khanmohamadi, H. y Cruciani, G. (2017). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on NaP:HAp nanocomposite using response surface methodology. *Process Saf. Environ.*, 109, 172-191.
- Zúñiga-Muro, N.M., Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Ávila, H.E. y Tapia-Picazo, J.C. (2017). Fluoride adsorption properties of cerium-containing bone char. *Journal of Fluorine Chemistry*, 197, 63-73.