



UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**Síntesis y caracterización de materiales adsorbentes a
partir de huesos de peces pleco**

Tesis

Maestría en Tecnología y Gestión del Agua

Presenta:

I. A. Beatriz Guadalupe Saucedo Delgado

Asesor: Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo

Co-Asesor: Reyes López Simón Yobanny.

San Luis Potosí, S. L. P.

Febrero 2020



FACULTAD DE
INGENIERÍA
UASLP

ÍNDICE

I. RESUMEN.....	¡Error! Marcador no definido.
II. ABSTRACT.....	¡Error! Marcador no definido.
III. Índice de Figuras	VII
IV. Índice de Tablas.....	XII
Introducción	2
1. Antecedentes sobre materiales adsorbentes para el tratamiento de agua	4
1.1. Importancia del agua.....	4
1.2. Flúor	5
1.2.1. Efectos del flúor en la salud humana.....	6
1.2.2. Regulación Ambiental.....	7
1.2.3. Lugares con altas concentraciones de fluoruros.....	8
1.2.4. Métodos y materiales adsorbentes utilizados para la remoción de flúor en agua	8
1.3. Cadmio	13
1.3.1. Efectos del cadmio en la salud humana.....	15
1.3.2. Regulación Ambiental.....	15
1.4. Cromo.....	16
1.4.1. Efectos del cromo hexavalente en la salud humana.....	17
1.4.2. Regulación Ambiental.....	18
1.5. Plomo	18
1.5.1. Efectos del plomo en la salud humana	19
1.5.2. Regulación Ambiental.....	20
1.6. Métodos y materiales adsorbentes utilizados para la remoción de metales pesados en agua	20
1.7. Materiales Adsorbentes	24
1.8. Isotermas de Adsorción	27
1.9. Modelos Cinéticos	28
1.10. Factores que intervienen en el proceso de adsorción	29
1.10.1. Propiedades de textura del adsorbente	29
1.10.2. Carga superficial del adsorbente	30
1.10.3. pH de la solución	30

1.10.4.	Temperatura.....	30
1.10.5.	Características del adsorbente	30
1.10.6.	Tamaño de partícula del adsorbente.....	31
1.11.	Carbonizado de Hueso.....	31
1.12.	Fibras por electrohilado.....	33
1.13.	Peces Pleco	35
2.	Síntesis de carbonizado de hueso para la remoción de contaminantes en agua ...	37
2.1.	Introducción	37
2.1.1.	Objetivo General	40
2.1.2.	Objetivos Específicos	40
2.2.	Materiales y métodos.....	41
2.2.1.	Captura de peces pleco	41
2.2.2.	Obtención de los huesos de peces pleco	41
2.2.3.	Carbonizado del hueso	42
2.2.4.	Pretratamiento del hueso y el carbonizado de hueso	43
2.2.5.	Caracterización de los materiales	43
2.2.6.	Fisorción de Nitrógeno.....	43
2.2.7.	Determinación de sitios ácidos y básicos.....	45
2.2.8.	Determinación del Punto de Carga Cero (PCC)	46
2.2.9.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	46
2.2.10.	Espectroscopia Infrarroja.....	47
2.2.11.	Difracción de Rayos X	47
2.2.12.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	49
2.2.13.	Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS).....	49
2.2.14.	Pruebas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II), Cromo (VI) y Plomo (II) sobre el hueso y carbonizado de hueso	50
2.2.15.	Equilibrio de adsorción de fluoruros, Cadmio (II), Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso	51
2.2.16.	Cinéticas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II) y Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso	52
2.2.17.	Determinación de fluoruros en solución acuosa	53
2.2.18.	Determinación de metales pesados en solución acuosa	54
2.3.	Resultados y Discusión	54
2.3.1.	Propiedades de Textura.....	54

2.3.2.	Sitios ácidos y básicos.....	56
2.3.3.	Punto de Carga Cero.....	57
2.3.4.	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	58
2.3.5.	Caracterización por Espectroscopia Infrarroja.....	63
2.3.6.	Análisis por Difracción de Rayos X.....	64
2.3.7.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	68
2.3.8.	Análisis por Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS)	72
2.3.9.	Pruebas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II), Cromo (VI) y Plomo (II) sobre hueso y carbonizado de hueso	76
2.3.10.	Equilibrio de adsorción de fluoruros, Cadmio (II) y Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso 79	
2.3.11.	Cinéticas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II) y Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso 85	
2.4.	Conclusiones.....	89
3.	Síntesis de fibras Policaprolactona/Hueso Policaprolactona/Carbonizado de hueso obtenidas por electrohilado para la remoción de contaminantes en agua.....	91
3.1.	Introducción	91
3.1.1.	Objetivo General	93
3.1.2.	Objetivos Específicos	93
3.2.	Materiales y métodos.....	94
3.2.1.	Pretratamiento del hueso y el carbonizado de hueso	94
3.2.2.	Preparación de solución polimérica	94
3.2.3.	Síntesis de fibras poliméricas por electrohilado	95
3.2.4.	Caracterización de los materiales.....	97
3.2.5.	Fisisorción de Nitrógeno.....	97
3.2.6.	Determinación de sitios ácidos y básicos.....	98
3.2.7.	Determinación del Punto de Carga Cero (PCC)	99
3.2.8.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	100
3.2.9.	Espectroscopia Infrarroja.....	101
3.2.10.	Difracción de Rayos X	101
3.2.11.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	102
3.2.12.	Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS).....	103
3.2.13.	Pruebas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II), Cromo (VI) y Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C	103
3.2.14.	Equilibrio de adsorción de Plomo (II) sobre fibras PCL, PCL-H y PCL-C	104

3.2.15.	Cinéticas de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C.....	105
3.2.16.	Determinación de fluoruros en solución acuosa	106
3.2.17.	Determinación de metales pesados en solución acuosa	107
3.3.	Resultados y Discusión	107
3.3.1.	Propiedades de Textura.....	107
3.3.2.	Sitios ácidos y básicos.....	110
3.3.3.	Punto de Carga Cero.....	110
3.3.4.	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	111
3.3.5.	Caracterización por Espectroscopia Infrarroja.....	118
3.3.6.	Análisis por Difracción de Rayos X	119
3.3.7.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	121
3.3.8.	Análisis por Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS)	123
3.3.9.	Pruebas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II), Cromo (VI) y Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C	126
3.3.10.	Equilibrio de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C.....	130
3.3.11.	Cinéticas de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C.....	133
3.4.	Conclusiones.....	137
4.	Optimización del proceso de secado por convección para la obtención de harina de peces pleco	139
4.1.	Introducción	139
4.1.1.	Objetivo General	17
4.1.2.	Objetivos Específicos	17
4.2.	Materiales y métodos.....	18
4.2.1.	Recolección de peces pleco	18
4.2.2.	Identificación del género	18
4.2.3.	Recuperación de la carne de los peces pleco	19
4.2.4.	Diseño experimental para la obtención de harina de peces pleco	20
4.2.5.	Caracterización de la carne cruda y la harina de peces pleco	22
4.3.	Resultados y Discusión	24
4.3.1.	Respuestas obtenidas al diseño de experimentos	24
4.3.2.	Caracterización de la carne cruda y la harina de peces pleco	28
4.4.	Conclusiones.....	30
	Conclusiones	30
	Referencias	31



I. Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de distribución de especies del F.	5
Figura 2. Diagrama de distribución de especies del Cd.	14
Figura 3. Diagrama de distribución de especies del Cromo (Landeros-Rosales, 2014).	16
Figura 4. Diagrama esquemático del sistema de electrohilado horizontal (a) y vertical (b) (Pereao, Bode-Aluko, Ndayambaje, Fatoba, & Petrik, 2017).	34
Figura 5. Ubicación del sitio de muestreo de los peces pleco.	41
Figura 6. Peces pleco capturados en Balancán, Tabasco.	42
Figura 7. Sistema utilizado para la carbonización de los huesos.	43
Figura 8. Hueso (a) y carbonizado de hueso de peces pleco (b).	43
Figura 9. Esquema de los experimentos de adsorción.	51
Figura 10. Esquema del sistema utilizado para las cinéticas de adsorción.	53
Figura 11. Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ sobre el hueso (a) y el carbonizado de hueso (b).	56
Figura 12. Punto de carga cero del hueso y el carbonizado de hueso de peces pleco.	57
Figura 13. Fotomicrografías del hueso de peces pleco 50x (a) 300x (b) 1300x (c) y del carbonizado de hueso 50x (d) 300x (e) 1000x (f).	59
Figura 14. Espectros de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de una partícula de hueso (a) y de una partícula carbonizado de hueso de peces pleco (b).	60
Figura 15. Fotomicrografía del carbonizado de hueso de peces pleco saturado con fluoruro 1000x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la muestra.	61
Figura 16. Fotomicrografía del carbonizado de hueso de peces pleco saturado con Cadmio (II) 600x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la muestra.	61
Figura 17. Fotomicrografía del carbonizado de hueso de peces pleco saturado con Cromo (VI) 500x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la muestra.	62

Figura 18. Fotomicrografías del carbonizado de hueso de peces pleco saturado con Plomo (II) 500x (a) 5000x (b) y 25 000x (c) y el espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la muestra (d).	63
Figura 19. Espectro infrarrojo del hueso de peces pleco y del carbonizado de hueso.	64
Figura 20. Difractogramas del hueso (a) y del carbonizado de hueso de peces pleco (b).	65
Figura 21. Difractogramas del carbonizado de hueso sin saturar (a) y del carbonizado de hueso con fluoruro (b).	66
Figura 22. Difractogramas del carbonizado de hueso sin saturar (a), de carbonizado de hueso saturado con Cd (b) y de carbonizado de hueso saturado con Cr (VI) (c).	67
Figura 23. Difractogramas del carbonizado de hueso sin saturar (a), de carbonizado de hueso saturado con Pb (b).	68
Figura 24. Curvas del análisis termogravimétrico de la muestra de hueso de peces pleco % de pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso.	69
Figura 25. Curvas del análisis termogravimétrico de la muestra de carbonizado de hueso de peces pleco % de pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso.	71
Figura 26. Espectro y desconvolución de la región C1s y O1s del carbonizado de hueso sin saturar y saturado con F, Cd, Cr y Pb.	73
Figura 27. Espectro y desconvolución de la región P2p y Ca2p del carbonizado de hueso sin saturar y saturado con F, Cd, Cr y Pb.	74
Figura 28. Espectro y desconvolución de la región F1s, Cr3p3/2, Cd y Pb4f/2 y del carbonizado de hueso saturado con F, Cd, Cr y Pb.	75
Figura 29. Capacidad de adsorción de fluoruros sobre el hueso (a) y carbonizado de hueso (b) de peces pleco a diferente pH.	77
Figura 30. Capacidad de adsorción de Cd (II) sobre el hueso (a) y carbonizado de hueso (b) de peces pleco a diferente pH.	78
Figura 31. Capacidad de adsorción de Cr (VI) sobre el hueso (a) y carbonizado de hueso (b) de peces pleco a diferente pH.	78
Figura 32. Capacidad de adsorción de Pb (II) sobre el hueso (a) y carbonizado de hueso (b) de peces pleco a diferente pH.	79

Figura 33. Isotherma de adsorción de fluoruro sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz-Radke.	82
Figura 34. Isotherma de adsorción de Cadmio (II) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz-Radke.	83
Figura 35. Isotherma de adsorción de Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz-Radke.	85
Figura 36. Cinética de adsorción de fluoruros sobre carbonizado de hueso de peces pleco con diferente masa de adsorbente a pH=5.0 y T=25°C. Las líneas representan el modelo de pseudo primer orden.	86
Figura 37. Cinética de adsorción de Cadmio (II) sobre carbonizado de hueso de peces pleco con diferente masa de adsorbente a pH=5.0 y T=25°C. Las líneas representan el modelo de pseudo segundo orden.....	87
Figura 38. Cinética de adsorción de Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso de peces pleco con diferente masa de adsorbente a pH=5.0 y T=25°C. Las líneas representan el modelo de pseudo segundo orden.....	88
Figura 39. Soluciones PCL-H (1) y PCL-C (2).....	95
Figura 40. Equipo de electrohilado empleado en la fabricación de membranas utilizando como soluciones precursoras PCL-H y PCL-C.....	96
Figura 41. Fibras obtenidas en el proceso de electrohilado PCL-H (1) y PCL-C (2).....	96
Figura 42. Esquema de los experimentos de adsorción.	104
Figura 43. Esquema del sistema utilizado para las cinéticas de adsorción.....	106
Figura 44. Isothermas de adsorción y desorción de N ₂ sobre las fibras de PCL (a), PCL-H (b) y PCL-C (c).....	110
Figura 45. Punto de carga cero del hueso y el carbonizado de hueso de peces pleco.	111
Figura 46. Fotomicrografías de las fibras PCL 300x (a) 2000x (b) 5000x (c), PCL-H 300x (d) 2000x (e) 5000x (f) y PCL-C 300x (g) 2000x (h) 5000x (i).	113
Figura 47. Espectros de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de las fibras PCL (a) PCL-H (b) y PCL-C (c).	114

Figura 48. Fotomicrografía de las fibras PCL-H 2000x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.....	115
Figura 49. Fotomicrografía de las fibras PCL-C 2000x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.....	115
Figura 50. Fotomicrografía de las fibras PCL-H 500x saturadas con Cd y el espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.....	116
Figura 51. Fotomicrografía de las fibras PCL-C 1000x saturadas con Cd y el espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.....	117
Figura 52. Fotomicrografía de las fibras PCL-C 2000x saturadas con Pb (II) y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.....	117
Figura 53. Fotomicrografía de las fibras PCL-C saturadas con Pb (II) 2000x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.....	118
Figura 54. Espectro infrarrojo del hueso, del carbonizado de hueso y de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C.....	119
Figura 55. Difractogramas de las fibras de PCL (a), PCL-H (b) y PCL-C (c).....	120
Figura 56. Difractogramas de las fibras PCL (a), PCL-H saturadas con Pb (b) y PCL-C saturadas con Pb (c).	121
Figura 57. Curvas del análisis termogravimétrico de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C % de pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso.	122
Figura 58. Espectro y desconvolución de la región C1s y O1s de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C sin saturar y saturadas con Pb.....	125
Figura 59. Espectro y desconvolución de la región P2p y Ca2p de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C sin saturar y saturadas con Pb.....	125
Figura 60. Espectro y desconvolución de la región Pb4f/2 de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C sin saturar y saturadas con Pb.....	126

Figura 61. Capacidad de adsorción de fluoruros sobre las fibras PCL-H (a) y PCL-C (b) a diferente pH.	127
Figura 62. Capacidad de adsorción de Cadmio (II) sobre las fibras PCL-H (a) y PCL-C (b) a diferente pH.	128
Figura 63. Capacidad de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras PCL-H (a) y PCL-C (b) a diferente pH.	130
Figura 64. Isotherma de adsorción de Pb (II) sobre las fibras PCL-C a diferente pH y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.....	133
Figura 65. Isotherma de adsorción de Pb (II) sobre las fibras PCL-H a diferente pH y T=25°C.	133
Figura 66. Cinética de adsorción de plomo (II) sobre las fibras PCL-H con diferente masa de adsorbente a pH=3.0 y T=25°C. Las líneas representan el modelo de pseudo segundo orden.	135
Figura 67. Cinética de adsorción de plomo (II) sobre las fibras PCL-C con diferente masa de adsorbente a pH=3.0 y T=25°C. Las líneas representan el modelo de pseudo segundo orden.	136
Figura 68. Ubicación del sitio de muestreo de los peces pleco.	18
Figura 69. Pigmentación ventral de las muestras de los peces pleco capturados.	19
Figura 70. Cortes realizados en los peces pleco para la recuperación de la carne.	20
Figura 71. Superficie de Respuesta para la Actividad de Agua.	26
Figura 72. Superficie de Respuesta para el Porcentaje de Humedad.	26
Figura 73. Superficie de la Actividad de Agua y Porcentaje de Humedad.	27

II. Índice de Tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes métodos para la remoción de flúor en agua. (Celis et al., 2008; Ayoob et al., 2008; Trejo Vázquez & Hernández Montoya, 2004)	10
Tabla 2. Capacidades de adsorción de distintos materiales utilizados para la remoción de fluoruros.....	13
Tabla 3. Ventajas y desventajas de diferentes métodos para la remoción de metales pesados en agua (Caviedes Rubio, Perdomo Gualtero, Rodríguez Acosta, Muñoz Calderón, & Sandoval Rojas, 2017; Adam et al., 2019).	21
Tabla 4. Capacidades de adsorción de distintos materiales utilizados para la remoción de metales pesados.	24
Tabla 5. Capacidad de adsorción y condiciones experimentales del carbonizado de hueso para la remoción de contaminantes en agua.....	39
Tabla 6. Propiedades de textura del hueso y de carbonizados de hueso.	55
Tabla 7. Concentraciones de los sitios ácidos y básicos de los materiales.....	56
Tabla 8. Energía de enlace B.E., porcentajes de los elementos utilizados en el XPS y porcentaje de masa de los elementos C, P, O, Ca, F, Cd, Cr y Pb en las muestras del carbonizado sin saturar y saturadas.	72
Tabla 9. Valores de las constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción del fluoruro sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C.	81
Tabla 10. Valores de las constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de Cadmio (II) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C.....	82
Tabla 11. Valores de las constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción del Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C.....	84
Tabla 12. Valores de las constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de fluoruros sobre carbonizado de hueso de peces pleco a pH=5.0, T=25°C y variando la masa de adsorbente.....	85

Tabla 13. Valores de las constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de Cadmio (II) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a pH=5.0, T=25°C y variando la masa de adsorbente.	86
Tabla 14. Valores de las constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de Cadmio (II) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a pH=5.0, T=25°C y variando la masa de adsorbente.	88
Tabla 15. Capacidad de adsorción y condiciones experimentales de fibras obtenidas por electrohilado para la remoción de metales pesados en agua.	92
Tabla 16. Propiedades de textura de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C.	108
Tabla 17. Concentraciones de los sitios ácidos y básicos de los materiales.	110
Tabla 18. Energía de enlace B.E., porcentajes de los elementos utilizados en el XPS y porcentaje de masa de los elementos C, P, O, Ca, r y Pb en las muestras de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C sin saturar y saturadas con Pb.	123
Tabla 19. Capacidad de adsorción de Cromo (VI) sobre las fibras PCL-H y PCL-C a diferente pH.	129
Tabla 20. Valores de las constantes de las isotermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción del Pb (II) sobre las fibras PCL-C a diferente pH y T=25°C.	132
Tabla 21. Valores de las constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de Pb (II) sobre las fibras PCL-H a pH=3.0, T=25°C y variando la masa de adsorbente.	134
Tabla 22. Valores de las constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de Pb (II) sobre las fibras PCL-C a pH=3.0, T=25°C y variando la masa de adsorbente.	136
Tabla 23. Diseño de experimentos obtenido con el Software Design-Expert 7.0.	21
Tabla 24. Parámetros que deben cumplir los productos de la pesca en la NOM-242-SSA1-2009.	22
Tabla 25. Parámetros que debe cumplir la harina de pescado según la NMX-Y-013-1998-SCF.	23
Tabla 26. Diseño de experimentos obtenido con el Software Design-Expert 7.0.	25
Tabla 27. Valores que resultante del análisis ANOVA para las ecuaciones del optimizado. ...	27

Tabla 28. Modelo de minimización en Excel para obtener el punto óptimo de secado.....	28
Tabla 29. Resultados de caracterización bromatológica, microbiológica y de metales pesados de la carne cruda y de la harina de peces pleco	29
Tabla 30. Porcentaje de proteínas en distintos tipos de carnes secas	29

Introducción

Una gran preocupación ambiental en todo el mundo es el control de la contaminación del agua, ya que se ha estimado que un tercio de la población mundial podría verse afectada por la falta de agua potable de buena calidad. Los contaminantes que se encuentran en los cuerpos de agua tienen origen antropogénico debido a residuos de industrias y tienen origen natural de acuerdo con la composición geológica de cada acuífero.

Por lo anterior, existen diferentes tecnologías para el tratamiento y la purificación de agua, algunas de estas son aún investigadas y tienen como desafío su diseño y operación. Aunque es importante mencionar que todas las tecnologías tienen sus límites técnicos y económicos para su aplicación de manera real.

Una tecnología que es viable y aplicada para el saneamiento de agua es el proceso de adsorción. Este proceso es muy utilizado en el tratamiento de aguas residuales, aguas subterráneas y aguas con residuos industriales. La adsorción tiene como ventaja un uso fácil, flexibilidad, diseño versátil y requisitos de bajo consumo de energía.

En este trabajo se propone el uso de huesos de peces pleco, una especie invasora, como materia prima para la síntesis de materiales adsorbentes de fluoruro y otros contaminantes. Lo anterior debido a que en varios estados de México se presentan altas concentraciones de fluoruros teniendo como consecuencia repercusiones en la salud de las poblaciones como fluorosis dental. Por otra parte, se propone el uso de los peces pleco como materia prima de la síntesis de materiales con el fin de reducir su impacto ecológico en varios lugares del país ya que la presencia de los peces pleco ha desplazado especies como la tilapia que es de suma importancia para actividades pesqueras en algunas regiones del país.



1. Antecedentes sobre materiales adsorbentes para el tratamiento de agua

1.1. Importancia del agua

El agua potable es uno de los recursos fundamentales para la conservación de la biodiversidad en el planeta. El agua potable es esencial para la supervivencia humana y afecta de manera directa en su calidad de vida. Aproximadamente el 97.5% del agua en la Tierra está constituida por agua salada que no puede ser utilizada sin ser tratada con técnicas de desalinización costosas y con alta demanda energética. Los glaciares y los casquetes de hielo son enormes depósitos de agua dulce que comprenden casi el 2.15% de toda el agua en la tierra, pero no son de fácil acceso para su aplicación inmediata. Solo una pequeña cantidad de agua (0.65%) en forma de ríos, lagos y acuíferos está disponible para uso directo (Daoliang Li & Liu, 2019).

La demanda mundial de agua potable ha aumentado a un ritmo alarmante debido al aumento exponencial de la población, lo que ha provocado una agresiva expansión industrial y agrícola. La sobreexplotación de los mantos acuíferos combinada con una deforestación no disminuida ha generado la desorganización de los ecosistemas cuidadosamente equilibrados, lo que dificulta a los medios naturales la reposición de agua dulce. Además, debido a la falta de políticas estrictas, las escorrentías agrícolas e industriales no tratadas y no reguladas están degradando las condiciones de las fuentes existentes de agua superficial y subterránea debido a una mayor contaminación (Daoliang Li & Liu, 2019).

Para el caso de México, Schmidt menciona que, de la totalidad de habitantes del país 70% vive en zonas urbanas, el 89% cuenta con servicio de agua potable y 77% tiene servicio de alcantarillado, lo que indica, en términos proporcionales, que prácticamente la totalidad de los habitantes de las zonas urbanas cuentan con estos servicios, y quienes no disponen de ellos son las comunidades indígenas o rurales siendo el sector con menor poder adquisitivo y a su vez con la menor capacidad para enfrentar los problemas derivados de esta carencia (Schmidt, 2005).

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), cada día mueren alrededor de 3,900 niños a causa del agua sucia y de la falta de higiene; las enfermedades transmitidas a través del agua constituyen la segunda causa de muerte infantil en el mundo después de las enfermedades respiratorias. Tanto la escasez como la baja calidad del agua y un saneamiento deficiente afectan negativamente a la seguridad de los alimentos, las opciones

de sustento y las oportunidades de educación, sobre todo las de las familias más pobres del planeta. (ONU - DAES, 2015). Por lo anterior, es de suma importancia el cuidado de los recursos hídricos y el desarrollo de métodos y tecnologías que permitan el control y la prevención de la contaminación del agua.

1.2. Flúor

El flúor está clasificado en el grupo de los halógenos y raramente se encuentra en su estado elemental en la naturaleza debido a su alta reactividad, presenta un estado de oxidación de 1- y en disolución acuosa se encuentra en forma de ion fluoruro F^- . Los iones fluoruros existen combinados con otros elementos, por ejemplo el fluoruro de sodio que es altamente soluble en agua (Ryczel, 2006). En la Figura 1 se muestra el diagrama de especies del flúor donde se encuentran las especies HF y F^- .

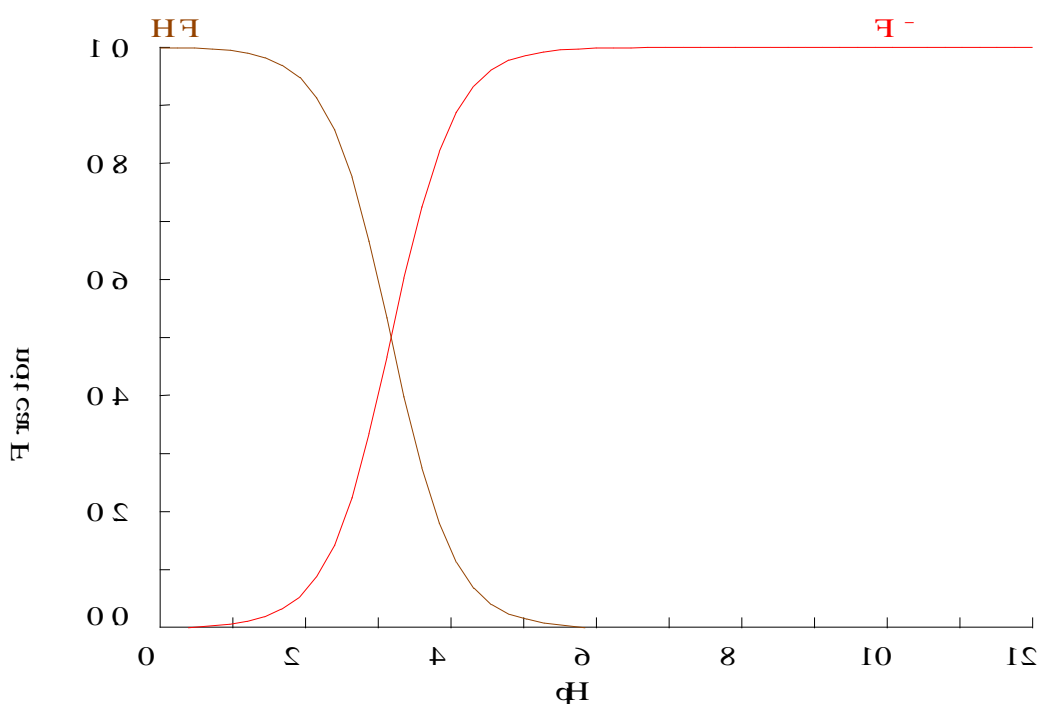


Figura 1. Diagrama de distribución de especies del F.

El flúor se encuentra en algunos minerales como lo son la fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6), fluorapatita ($3Ca_3(PO_4)_2FCa(F,Cl_2)$), apatita ($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$) y fosfatos (Thompson, 2012).

La mayoría de los iones fluoruro en agua son de origen natural y pueden liberarse al ambiente desde rocas que contienen fosfatos. Como fuente antropogénica de flúor en el agua, están los procesos de combustión de industrias de manufactura de aluminio, plomo, cobre y níquel donde se liberan fluoruros y terminan depositándose en el suelo y en el agua (Ryczel, 2006).

Los iones fluoruros se encuentran también en agua subterránea con deficiencia de calcio en muchos acuíferos, en agua geotérmica y en algunas cuencas sedimentarias. El flúor es además una sustancia persistente y no degradable que se acumula en el suelo, plantas y animales (Ortega-Guerrero, 2009) .

1.2.1. Efectos del flúor en la salud humana

La ingesta de iones de fluoruro repercute en la salud humana dependiendo de la concentración. Cuando es de 1.0 a 3.0 mg/L tiene como efecto la fluorosis dental donde el esmalte de los dientes pierde su brillo, en su forma leve se refleja en áreas blancas y opacas en la superficie del diente y en su forma grave se caracteriza por manchas marrón amarillento hasta negras y graves picaduras en los dientes. Cuando es de 3.0 a 4.0 mg/L, se presentan efectos en huesos y articulaciones haciéndose rígidos y quebradizos. Mientras que concentraciones de 4.0 a 6.0 mg/L o superiores, provocan deformidades en rodillas y caderas dejando a la persona incapaz de caminar o mantenerse en posición recta. Es importante mencionar que la fluorosis es irreversible y que no hay un tratamiento para esta, el único remedio es evitando la ingesta del fluoruro excesivo (Meenakshi y Maheshwari, 2006).

Además de los efectos mencionados anteriormente, se han encontrado efectos sistémicos por la ingestión prolongada de altas concentraciones de fluoruro. Estos se presentan en dos tipos de intoxicación: aguda y crónica (Aguilar-Díaz, Irigoyen-Camacho, & Borges-Yáñez, 2011). Una intoxicación aguda ocurre debido a la absorción de una dosis “considerable” de fluoruro. Los efectos agudos provienen de la irritación local causada por el flúor, en dosis tóxicas mínimas, sobre la mucosa intestinal, consisten en dolor abdominal, vómitos, náuseas, hipersalivación y diarrea. En dosis altas, se reportan arritmias cardíacas, convulsiones, coma y muerte (González-Martínez, Carmona-Arango, & Díaz-Caballero, 2010).

La intoxicación crónica sucede por la absorción repetida de distintas dosis y se le conoce como fluorosis ya sea dental o esquelética. La fluorosis esquelética se debe a la formación de osteoblastos, que contribuyen a la rigidez de huesos y articulaciones por lo que se hacen propensos a fracturas y ocasionan dolor en las articulaciones (Dobarganes Coca, López Larquin, Lima Álvarez, Calderón Betancourt, & García Mendoza, 2015).

En un estudio se reportó que los niños con fluorosis dental tenían más enfermedades gastrointestinales, enfermedades respiratorias, desórdenes mentales, enfermedades del sistema nervioso y trastorno sensoriales (Rogés Sánchez, Sánchez García, Sanabria Negrín, Sosa Hernández, & Moleiro Hernández, 2010). Otros estudios han demostrado que afecta en diferentes grados a los siguientes aparatos y sistemas: óseo, digestivo, reproductivo, urinario, inmunológico, endocrino y sistema nervioso central, produciendo efectos genotóxicos y carcinogénicos. También, se ha demostrado en animales que cuando hay concentraciones altas de fluoruro hay efectos en el sistema renal donde hay necrosis de los túbulos renales y nefritis en general, toxicidad renal. El exceso de fluoruros también produce irritación estomacal hasta gastritis, anorexia, abortos y malformaciones (Rogés Sánchez et al., 2010; Dobarganes Coca et al., 2015; Tubert-Jeannin et al., 2009).

1.2.2. Regulación Ambiental

En 1984 la OMS detectó que la fluorosis dental se relaciona con niveles de flúor en el agua de consumo superiores a 1.5 mg/L y fluorosis esquelética incapacitante cuando los niveles superan los 10 mg/L. Por lo que la OMS recomienda como un valor de referencia 1.5 mg/L como un nivel en el que la fluorosis dental debería ser mínima (Fawell et al., 2006).

En Estados Unidos de Norteamérica la Agencia de Protección Ambiental (EPA) tiene como límite máximo permisible de fluoruros la concentración de 4.0 mg/L para el agua de consumo humano basándose en consideraciones de salud, y cuenta con un límite máximo secundario de 2 mg/L basado en cuestiones estéticas de los dientes.

En México las Normas Oficiales Mexicanas 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" y NOM-202-SSA1-2002 "Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasado y a granel" establecen 1.5 mg/L como límite máximo permisible para fluoruro en agua de consumo.

1.2.3. Lugares con altas concentraciones de fluoruros

En diversas partes del mundo como China, India, África Central, Sudamérica, el Sur de Asia entre otros se han reportado concentraciones de fluoruros en agua utilizada para consumo humano (Gordon, Callan, & Vickers, 2008).

Un estudio de la Universidad de Ciencia y Tecnología de Montpellier en Francia reportó que por lo menos 30 países tienen poblaciones afectadas con fluorosis dental de forma endémica por consumo de agua con concentraciones mayores a 1.5mg/L de flúor (Mazet, 2002).

De acuerdo con el Centro de Geociencias de la UNAM el origen principal de los iones fluoruros en el agua es a causa de la desmineralización de la fluorita, mineral que se encuentra en los estados de Coahuila, Zacatecas, San Luis Potosí, Guanajuato y Querétaro (Ortega-Guerrero, 2009).

Se han registrado varios estados en los que la concentración de fluoruros en agua se encuentra por encima de la norma tales como Aguascalientes (Bonilla-Petricciolet, 2002), Chihuahua (Ruiz-Payan, Ortiz, & Duarte-Gardea, 2005), Guanajuato (Ortega-Guerrero, 2009), Jalisco 17.7 mg/L (Gutiérrez, Rizo, Martha, & Hernández, 2007), San Luis Potosí (Bocanegra, 2011), Sonora (Valenzuela, Ramírez-Hernández, Sol, & Reyes, 2011) y Zacatecas L (Núñez-Peña, Escalona Alcázar, Felipe de Jesús Bluhm Gutiérrez, Ramos De la Cruz, De la Torre-Guerrero, & Ortega-Martínez, 2015).

1.2.4. Métodos y materiales adsorbentes utilizados para la remoción de flúor en agua

Para la remoción de flúor en agua se han desarrollado distintas tecnologías las cuales presentan ventajas y desventajas, estas se muestran en la Tabla 1. Los métodos mencionados en la siguiente Tabla son utilizados en México y se pueden dividir en dos grupos, los métodos de remoción de alto costo los cuales incluyen ósmosis inversa, Intercambio Iónico, métodos electroquímicos y destilación que, por su costo y sofisticación, no son aptos de aplicarse de forma masiva en los pozos de nuestro país.

Los métodos de remoción de bajo costo que incluyen coagulación-precipitación, adsorción con alúmina activada, con carbonizado animal, o con materiales locales de fácil adquisición (Trejo Vázquez & Hernández Montoya, 2004).

De los métodos mencionados anteriormente, el proceso de adsorción ha sido uno de los más utilizados para la remoción de contaminantes presentes en aguas potables y aguas residuales municipales e industriales (Leyva-Ramos, 2007). En el caso de la remoción de fluoruros en agua, se han realizado diversos estudios empleando materiales adsorbentes, algunos de estos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes métodos para la remoción de flúor en agua. (Celis et al., 2008; Ayoob et al., 2008; Trejo Vázquez & Hernández Montoya, 2004)

Método	Descripción	Capacidad de remoción o dosis	Ventajas	Desventajas
Ablandamiento con cal	El fluoruro de calcio es removido mediante la aplicación de cal formando un precipitado insoluble por coprecipitación de hidróxido de magnesio.	~30 mg/mg F ⁻	Tecnología económica ya establecida.	Producción de una gran cantidad de lodos y la necesidad de grandes cantidades de magnesio en agua. Altas concentraciones de iones fluoruro en el efluente.
Ósmosis inversa	Consiste en una membrana semipermeable que es la responsable de impedir el paso a las impurezas disueltas separando "rechazo" y "permeado".	~100%	Alta Eficiencia. Dominante en muchos países desarrollados. Tecnología establecida.	Altos costos de las membranas y su cambio periódicamente, así como la disposición final de las sales separadas.
Coagulación con sulfato de amonio y otros coagulantes aluminizados	Se eliminan las propiedades que hacen que las partículas se mantengan en suspensión. El mecanismo básico de desestabilización es anular las cargas eléctricas.	Se reduce de 3,6 a 1,4 mg F ⁻ /L utilizando 250 mg/L de sulfato de aluminio.	Reducción de concentración de flúor a concentraciones aceptables.	Producción de altas cantidades de lodo y lo poco conveniente del tratamiento desde el punto de vista económico ya que se requieren cantidades de los coagulantes.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes métodos para la remoción de flúor en agua. (Celis et al., 2008; Ayoob et al., 2008; Trejo Vázquez & Hernández Montoya, 2004) (Continuación)

Método	Descripción	Capacidad de remoción o dosis	Ventajas	Desventajas
Alúmina activada	Una forma del óxido de aluminio tratado térmicamente adquiriendo un área superficial de 200 a 300 m ² /g. Se hace pasar el agua a través de un cilindro o contenedor con la alúmina activada.	10 mg F ⁻ /g	Estabilidad en un amplio rango de pH. Técnica establecida.	Poco conveniente desde el punto de vista económico al tener la necesidad de regenerar el filtro de alúmina periódicamente e incrementa la presencia de aluminio en el agua.
Resinas de intercambio iónico	Sus grupos funcionales intercambian cationes y aniones al ponerse en contacto con soluciones salinas.	NR*	Se recupera la capacidad de intercambio iónico con el tratamiento de una solución regenerante.	El agotamiento de resinas exige su regeneración con reactivos químicos y como consecuencia devuelve al medio ambiente el doble de las sales extraídas.
Hueso molido	La materia orgánica está constituida principalmente por cristales submicroscópicos de hidroxiapatita depositada en forma de agujas delgadas.	~0.9 mg F ⁻ /g	Técnica con gran experiencia en aplicaciones locales.	Problemas con el sabor del agua y de aceptación social limitada.

*No reportado

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes métodos para la remoción de flúor en agua. (Celis et al., 2008; Ayoob et al., 2008; Trejo Vázquez & Hernández Montoya, 2004) (Continuación)

Método	Descripción	Capacidad de remoción o dosis	Ventajas	Desventajas
Destilación	Consiste en calentar un líquido hasta que sus componentes más volátiles pasan a la fase de vapor y, a continuación, enfriar el vapor para recuperar dichos componentes en forma líquida por medio de la condensación.	NR*	Es un proceso rápido.	Se genera un alto costo por la energía necesaria para alcanzar la evaporación. Solo apta para aplicaciones industriales.
Electrocoagulación	Se da en un reactor electroquímico donde se produce un coagulante como el Al(III), este coagulante forma sales insolubles que adquieren tamaño y densidad en la unidad de floculación; finalmente los flóculos que contienen a los contaminantes precipitan en el clarificador, dando lugar al agua libre de arsénico y flúor.	NR*	Se pueden tratar grandes volúmenes de agua.	Se aplica más para remover fluoruros en agua industrial que en agua potable. Limitaciones en la eficiencia de remoción.

*No

reportado

Tabla 2. Capacidades de adsorción de distintos materiales utilizados para la remoción de fluoruros.

Adsorbente	Capacidad de adsorción (mg/g)	pH	Concentración inicial de la solución (mg/L)	Referencia
Zeolita modificada con Fe(III)	2.31	7.0	100	Sun, Fang, Dong, Cheng, & Xu (2011)
Zeolita modificada con Ca	1.76	7.0	25	Zhan, Lin, & Zhu (2011)
Zeolita modificada con NH ₄ Cl	12.4	6.0	150	Saucedo-Delgado et al. (2017)
Carbonizado de hueso de vaca	7.32	7.0	60	Rojas-Mayorga et al. (2013)
Carbonizado de huesos de Peces	5.01	7.0	-	Brunson & Sabatini (2009)
Carbonizado de Hueso dopado con Ce ⁴⁺	13.6	7.0	300	Zúñiga-Muro, Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, Reynel-Ávila, & Tapia-Picazo (2017)
Caolinita	0.44	6.0	100	Nabbou et al. (2019)
Nanopartículas de hidroxiapatita	7.0	3.0	50	Maity et al. (2018)
Biochar	18.5	6.5	200	Wang, Chen, Li, & Feng (2018)
Celulosa impregnada con lantano	2.81	6.5	10	Nagaraj, Sadasivuni, & Rajan (2017)

1.3. Cadmio

El cadmio (Cd) es un metal pesado poco abundante en la corteza terrestre, es un elemento que pertenece al grupo 12 de la tabla periódica y su número atómico es de 48,

tiene valencia de 2, estado de oxidación es de 2+, su masa atómica es de 112.4 g/mol, su densidad es de 8.65 g/mL y es divalente en todos sus compuestos estables. Es un metal no degradable y persistente en el agua, suelo y aire, altamente tóxico para plantas, humanos y animales (Choong, Liu, & Templeton, 2014). En la Figura 2 se muestran las especies a diferente pH de solución del Cd (II).

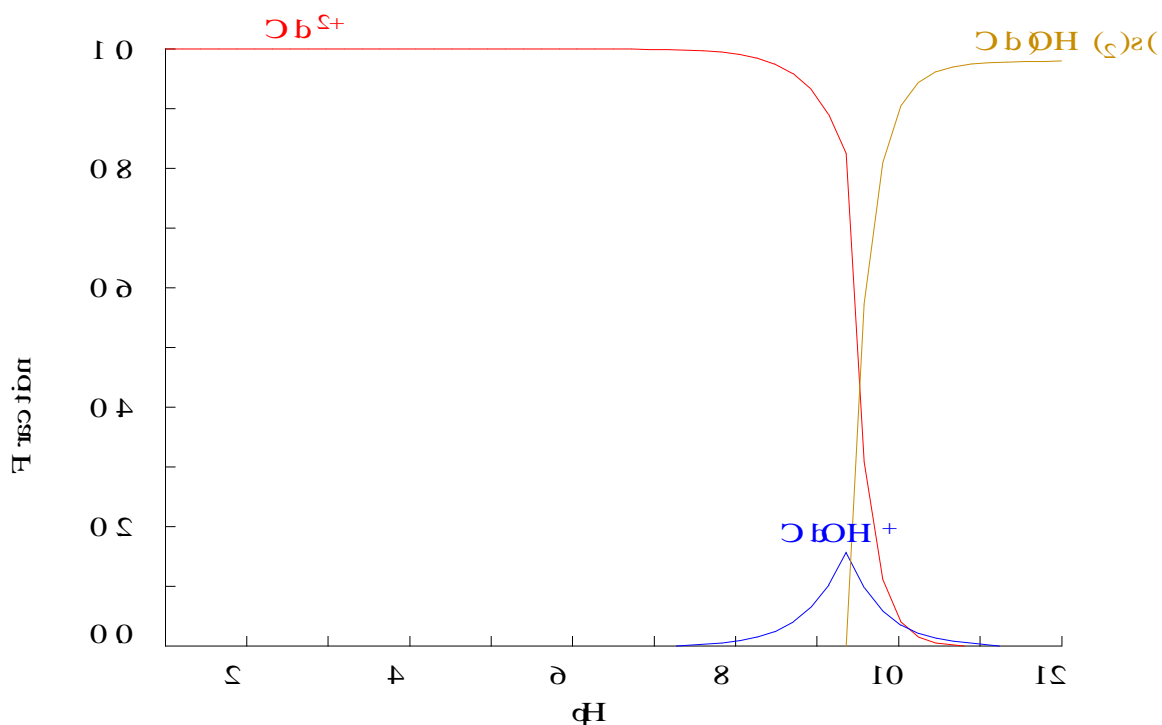


Figura 2. Diagrama de distribución de especies del Cd.

La contaminación ambiental por cadmio ha aumentado por el incremento de la actividad industrial que tiene lugar a finales del siglo XX y principios del siglo XXI. De manera antropogénica la contaminación por cadmio se da por los siguientes factores: Emisiones atmosféricas que se originan en las minas metalúrgicas al extraer el Cd como subproducto del Pb, Zn, Cu y otros metales y en industrias donde se producen pigmentos de cristales, anticorrosivos, baterías de Ni/Cd, e insecticidas (Rodríguez, Martínez, Romero, Del Río, & Sandalio, 2008). La contaminación de cadmio en suelos se da principalmente por el uso de fertilizantes fosfatados. Otra fuente de Cd se debe a los lodos procedentes de aguas residuales que se utilizan en la agricultura (Alloway & Steinnes, 1999). En muchos casos también ocurre una contaminación accidental que se debe a derrames en procesos industriales, por residuos de la minería y por la corrosión de estructuras galvanizadas (Rodríguez et al., 2008).

1.3.1. Efectos del cadmio en la salud humana

Algunos de los síntomas que se presentan por la ingesta de cadmio son náuseas, vómitos, dolores abdominales y cefalea. En muchos casos, hay diarrea intensa con colapso. Estos síntomas aparecen cuando se ingiere agua o alimentos con cadmio en concentraciones de alrededor de 15 mg/L (Pérez-García & Azcona-Cruz, 2012). La ingestión prolongada de cadmio tiene efectos crónicos en la salud como la aparición de un síndrome que incluye enfisema pulmonar y enfermedad de los túbulos renales con proteinuria y otros efectos como anemia, alteraciones hepáticas y cambios en el metabolismo de los minerales. También, con mucha frecuencia se reportan efectos pulmonares, en particular cáncer de pulmón en poblaciones expuestas (ATSDR, 1999).

En las manifestaciones específicas del cadmio, hay efectos en los riñones, los huesos y los pulmones; se tiene menos evidencia de sus efectos neurotóxicos, teratogénicos o alteradores del sistema endocrino. Otras alteraciones pulmonares son el enfisema, la bronquitis obstructiva crónica y la fibrosis pulmonar (Mead, 2011). El cadmio se almacena principalmente en el hígado y los riñones; la excreción es lenta, con una media de vida muy larga (décadas) en el cuerpo humano; se acumula en la mayor parte de los tejidos durante el envejecimiento (Pérez-García & Azcona-Cruz, 2012).

1.3.2. Regulación Ambiental

Para proteger a las personas contra la exposición excesiva del cadmio se han adoptado diferentes medidas. La EPA autoriza sólo hasta 0.005 mg/L en el agua para beber. La EPA también establece límites a la cantidad de cadmio que puede ser vertida en lagos, ríos, vertederos de basura y terrenos de cultivo, y no permite el uso de pesticidas con cadmio. La FDA Administración de Medicamentos y Alimentos (por sus siglas en inglés Food and Drug Administration) de cadmio en los colorantes de los alimentos a 15 mg/L.

Actualmente, en nuestro país las Normas Oficiales Mexicanas 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” y NOM-202-SSA1-2002 “Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasado y a granel” establecen 0.005 mg/L como límite máximo permisible para cadmio en agua de consumo.

1.4. Cromo

El cromo es el sexto elemento en abundancia en la corteza terrestre, donde se encuentra como óxido (Cr_2O_3) y combinado con hierro y oxígeno en forma de cromita. Su número atómico es 24, tiene valencia de 2, 3, 4, 5 y 6, su estado de oxidación es de 3+ y tiene una masa atómica de 51.99 g/mol. Es un metal pesado de la primera serie de metales de transición con propiedades químicas y bioquímicas entre las cuales destacan que tienen varios estados de oxidación, que algunos de sus compuestos son paramagnéticos y que tiende a formar iones complejos (Rozas, 2008).

Los estados de oxidación del cromo más comúnmente encontrados en la naturaleza son Cr (III) y Cr (VI). El Cr(VI) se encuentra principalmente bajo la forma de los oxianiones como bicromato (HCrO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}), y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (Landeros-Rosales, 2014).

La proporción de cada ión depende del pH, esto se puede apreciar en la Figura 3, donde a valores de pH neutro y básico el cromato es la forma predominante, conforme disminuye el pH la concentración de dicromato aumenta, mientras que a pH bajos la especie dominante es el bicromato (Landeros-Rosales, 2014).

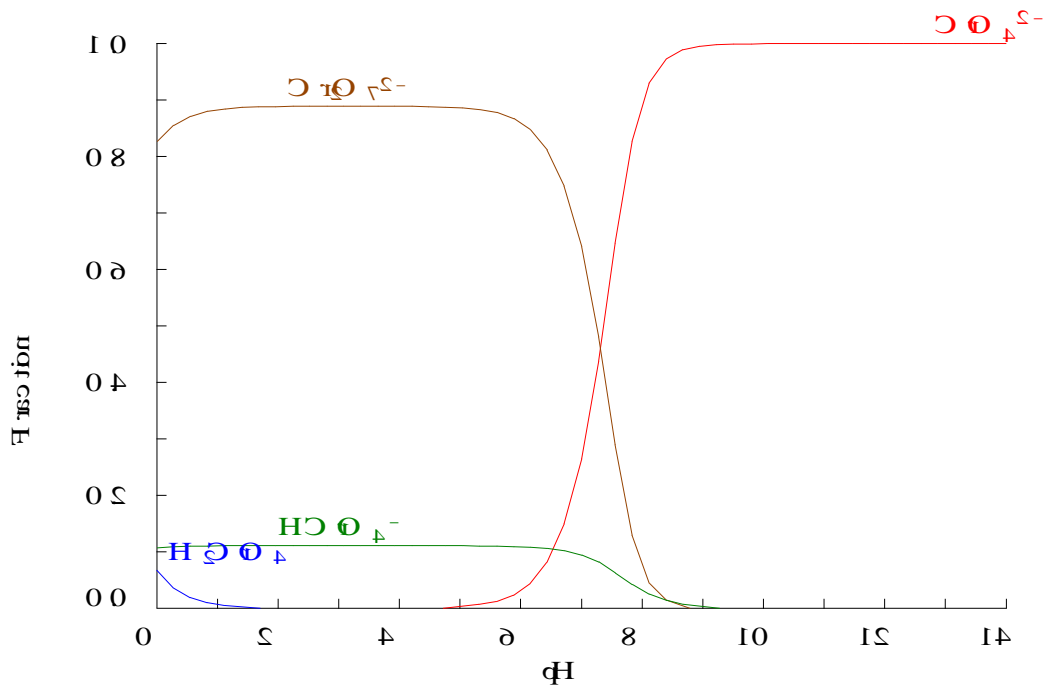


Figura 3. Diagrama de distribución de especies del Cromo (Landeros-Rosales, 2014).

El Cromo (VI) existe en forma de oxianión como $\text{CrO}_3(\text{s})$, CrO_4^{2-} y CrO_2F_2 , es soluble en agua y tiene la capacidad de persistir en este ambiente por largos periodos. El tratamiento

para el cromo hexavalente es su reducción a cromo trivalente, que es una especie menos tóxica y menos móvil en el medio ambiente (Ramírez-Díaz, Riveros-Rosas, Campos-García, & Cervantes, 2009).

Se puede encontrar cromo en el aire, el suelo y el agua después de ser liberado por industrias que usan cromo, tales como industrias involucradas en galvanoplastia, curtido de cuero, producción de textiles, y en la manufactura de productos en base a cromo. El cromo también puede ser liberado al ambiente al quemar gas natural, petróleo o carbón. Generalmente, el cromo no permanece en la atmosfera si no que se queda en el suelo y el agua. El cromo puede cambiar de una forma a otra dependiendo de las condiciones presentes en el agua y el suelo. (ATSDR, 2012).

1.4.1. Efectos del cromo hexavalente en la salud humana

El cromo hexavalente es un peligro para la salud humana, sobre todo para las personas que se encuentran en la industria textil y del acero. El Cr(VI) causa varios efectos sobre la salud como erupciones cutáneas, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración del material genético, cáncer de pulmón y muerte (Wright, 2003).

Cuando el cromo se absorbe por vía oral, respiratoria o dérmica se distribuye a nivel de médula ósea, pulmones, ganglios linfáticos, bazo, riñón e hígado y es rápidamente tomado por los eritrocitos. El Cr(VI) se reduce a Cr(III) intracelularmente a nivel de mitocondrias y el núcleo. A nivel del citoplasma por reductores intracelulares como el ácido ascórbico, glutatión, flavo enzimas y riboflavinas (Landeros-Rosales, 2014).

De acuerdo con la bibliografía el cromo tiene un efecto cancerígeno debido a que dentro de las células, el Cr(VI) funciona como mediador en el proceso de formación de radicales libres, que inducen la formación de fenotipo celulares oncogénicos (Valko, Rhodes, Moncol, Izakovic, & Mazur, 2006).

El ácido crómico y los cromatos tienen como efecto intoxicaciones accidentales agudas por vía digestiva. El envenenamiento agudo por ingestión produce vértigo, sed intensa, dolor abdominal, vómito, choque y oliguria o anuria. La muerte se origina por uremia o por un colapso cardiocirculatorio, y en caso de que el paciente sobreviva puede presentar una insuficiencia renal aguda (ATSDR, 2012).

1.4.2. Regulación Ambiental

Como protección a la exposición del cromo de la población, la EPA establece como límite 0.1 mg/L de cantidad de cromo total en agua potable. Actualmente la EPA está revisando los efectos en la salud del cromo hexavalente y puede que establezca cantidades límites para el agua potable en un futuro. Por su parte, la FDA ha determinado que los niveles de cromo total en el agua en botella no deben exceder la cantidad de 0.1 mg/L.

En México la 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” y la NOM-202-SSA1-2002 “Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasado y a granel” establecen 0.05 mg/L como límite máximo permisible para fluoruro en agua de consumo. Mientras que la NOM002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal indica como promedio por mes el límite máximo permisible es de 0.5 mg/L.

1.5. Plomo

El plomo es un metal gris-azulado inorgánico que se encuentra naturalmente en pequeñas cantidades en la corteza terrestre, que es particularmente peligroso. Su número atómico es 82, tiene valencia de 2 y 4, un estado de oxidación 2+ y una masa atómica 207.19 g/mol. En solución acuosa presenta un estado de oxidación 2+, que es el más estable. La gran parte de plomo presente en las aguas residuales proviene de las actividades tecnológicas como la minería y la manufactura industrial. El plomo tiene muchos usos diferentes, se usa en la fabricación de baterías, municiones, productos de metal (soldaduras y cañerías) y en láminas de protección contra los rayos X (Chand & Pakade, 2013). En la Figura 4 se muestran las especies del Pb al diferente pH de solución.

Debido a las fuentes anteriormente mencionadas las vías de exposición de plomo que resultan son el aire, la comida, el agua, el suelo y la pintura. En México las industrias y el uso del barro vidriado son las principales fuentes de exposición, afectando a los sectores más c ser fuentes de plomo y las partículas contaminadas del suelo que son arrastradas hacia las fuentes de agua (Molina Montoya, Aguilar Casas, & Cordovez Wandurraga, 2010).

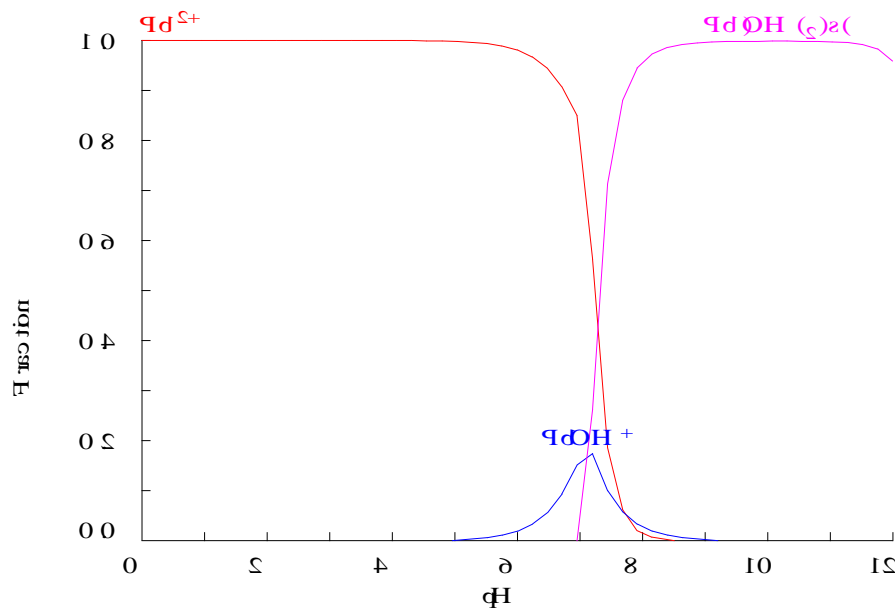


Figura 4. Diagrama de especies del Pb.

1.5.1. Efectos del plomo en la salud humana

El plomo tiene efectos tóxicos en muchos órganos, sistemas y procesos fisiológicos, como el desarrollo de la línea roja hemática, los riñones, el sistema cardiovascular, el aparato reproductor y, probablemente, el de mayor gravedad, el desarrollo del sistema nervioso central. Las manifestaciones de toxicidad no sólo dependen de la magnitud de la exposición, sino también de las características de la persona; la neurotoxicidad del plomo es más crítica para un feto en desarrollo y un niño en crecimiento que para los adultos (González Valdez, González Reyes, Bedolla Cedeño, Arrollo Ordaz, & Manzanares Acuña, 2008).

El plomo y sus compuestos son tóxicos sistémicos y producen distintos efectos adversos a la salud, que fueron observados en trabajadores expuestos por una larga exposición al plomo en una planta de reciclaje de baterías (Fonte, Agosti, Scafa, & Candura, 2007). Estos autores reportaron un caso de un paciente de 47 años con anemia crónica, con cólicos abdominales recurrentes, decoloración de encías, polineuropatía sensitiva de las cuatro extremidades y otras alteraciones.

También, puede producir debilidad en los dedos, las muñecas o los tobillos y puede producir anemia. Una alta exposición al plomo puede dañar el cerebro y los riñones en adultos o en niños y pueden causar la muerte. En el caso de mujeres embarazadas, puede producir abortos. En hombres, la alta exposición de plomo puede alterar la producción de espermatozoides (ATSDR, 2007).

1.5.2. Regulación Ambiental

Con el Reglamento de Plomo y Cobre, la EPA solicita que se analicen los sistemas de suministro de agua públicos, y si más del 10% de las muestras contienen más de 0.015 mg/L, se deben tomarse medidas necesarias para rebajar estos niveles.

En nuestro país, con el fin de proteger la salud de las personas existen distintas normas para regir la concentración del plomo en agua. Una de estas es la NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece que el límite máximo permisible de plomo en las descargas de aguas residuales en efluentes y bienes nacionales para uso público urbano que es de 0.2 mg/L. Otra es la NOM-002-SEMARNAT-1996 que determina la descarga de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Establece que el promedio mensual de descarga del plomo es de 1 mg/L. Y por último la NOM-127-SSA1-1994 que es de "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" y estable como límite máximo permisible la cantidad de 0.025 mg/L.

1.6. Métodos y materiales adsorbentes utilizados para la remoción de metales pesados en agua

En las últimas décadas, los métodos de tratamiento convencionales como la filtración por membrana, el intercambio iónico, la adsorción, la precipitación química, la flotación y la catálisis han sido ampliamente utilizados para la remoción de metales pesados con el fin de cumplir con las regulaciones ambientales. En la Tabla 3 se describen los métodos y se muestra la capacidad de remoción, las ventajas y las desventajas de cada uno de estos.

De los métodos convencionales, la técnica de adsorción presenta remoción de una amplia variedad de contaminantes, alta capacidad, cinética rápida y posiblemente selectiva dependiendo del adsorbente (Caviedes Rubio, Perdomo Gualtero, Rodríguez Acosta, Muñoz Calderón, & Sandoval Rojas, 2017). En las últimas décadas se han realizado incontables estudios sobre materiales capaces de remover metales pesados con el objetivo de ser utilizados en el tratamiento de aguas algunos de ellos se mencionan en la Tabla 4.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de diferentes métodos para la remoción de metales pesados en agua (Caviedes Rubio, Perdomo Gualtero, Rodríguez Acosta, Muñoz Calderón, & Sandoval Rojas, 2017; Adam et al., 2019).

Método	Descripción	Capacidad de remoción	Ventajas	Desventajas
Electrodialisis	Es una técnica de descontaminación que puede remover componentes iónicos de soluciones acuosas empleando membranas permeables selectivas en un campo eléctrico constante.	40 al 90%	Combina ventajas de selectividad y baja demanda de reactivos.	Requiere de una purificación previa.
Ósmosis Inversa	Proceso de permeación a través de membrana para la separación por difusión controlada o cribado.	100%	Tiene pocas piezas móviles o reemplazables que hacen que los sistemas de ósmosis inversa sean fáciles de limpiar y mantener.	Costos altos porque requiere de una alta cantidad de energía.
Nanofiltración	Técnica de tratamiento de agua relativamente reciente que utiliza membranas con poros muy pequeños (<1 nm) y requiere presiones de funcionamiento en el rango de 10-50 bar.	80 al 100%	Sistema compacto y de fácil operación. Puede tratar grandes volúmenes de agua.	El reemplazo de la membrana implica un alto costo.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de diferentes métodos para la remoción de metales pesados en agua (Caviedes Rubio et al., 2017); Adam et al., 2019). (Continuación)

Método	Descripción	Capacidad de remoción	Ventajas	Desventajas
Ultrafiltración	Es un proceso de fraccionamiento selectivo utilizando presiones de hasta 145 psi (10 bares).	>95%	Presenta un ahorro de energía por trabajar a bajas presiones. Requiere pocos trabajadores manuales.	Disminución lenta del flux de filtración con el tiempo. Alto costo de inversión de capital inicial.
Intercambio Iónico	Es el proceso a través del cual los iones en solución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez liberan iones de un tipo diferente, pero de la misma carga.	60 a 90%	La selectividad, menos volumen de lodos producidos.	Alto costo de regeneración. La descarga de los químicos de regeneración debe ser tratada previo a su vertido.
Adsorción	Proceso donde un sólido se utiliza para eliminar una sustancia soluble del agua.	50 al 90 %	Remueve una amplia variedad de contaminantes, alta capacidad, cinética rápida y posiblemente selectiva dependiendo de adsorbente.	Componentes no deseados pueden ser adsorbidos en la superficie del adsorbente en el lugar del adsorbato deseado. La regeneración no es posible después de la quimisorción.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de diferentes métodos para la remoción de metales pesados en agua (Caviedes Rubio et al., 2017; Adam et al., 2019). (Continuación)

Método	Descripción	Capacidad de remoción	Ventajas	Desventajas
Precipitación química	Es la separación de sustancias por asentamiento gravitacional mediante el agregado de reactivos químicos que alteran su estado físico o solubilidad.	80 al 90%	Utilizada en los procesos industriales ya que es relativamente sencilla de operar, económica y selectiva.	Su mantenimiento es costoso debido a la alta generación de lodos.
Flotación	Se basa en impartir las especies iónicas de metal en las aguas residuales hidrófobas mediante el uso de agentes tensoactivos y la posterior eliminación de estas especies hidrófobas por burbujas de aire	60 al 80 %	Su rapidez, eficiencia, bajo costo y poco espacio requerido.	Costos operacionales elevados, principalmente cuando existe necesidad de un riguroso control automático, de parámetros y dosis de reactivos.
Fotocatálisis	Se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada. Ocurre la adsorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie, degradando metales pesados.	60 al 90%	No son necesarios procesos complementarios de pre o post tratamiento. El consumo energético es muy bajo, puesto que el proceso transcurre a temperaturas moderadas y la fuente de radiación puede ser solar.	Limitaciones de transferencia de materia cuando se trabaja en flujo laminar, y la posible volatilización de algunos compuestos orgánicos.

Tabla 4. Capacidades de adsorción de distintos materiales utilizados para la remoción de metales pesados.

Adsorbente	Adsorbato	Capacidad de adsorción (mg/g)	pH	Referencia
Cascara de naranja	Cd (II)	40.0	7.0	Abdolali et al., (2016)
Quitosano	Cd (II)	120.5	6.5	Hydari, Sharififard, Nabavinia, & Parvizi, (2012)
Alga roja	Cd (II)	85.5	5.0	Hydari et al., (2012)
Carbón modificado con ácido	Cr (VI)	8.94	6.0	Ghosh (2009)
Nanopartículas de Maghemita	Cr (VI)	1.5	10.0	Hu, Chen, & Lo, (2005)
Almendra	Cr (VI)	10.6	2.0	Dakiky, Khamis, Manassra, & Mer'eb, (2002)
Carbón comercial	Pb (II)	27.3	5.0	Abdel-Halim, Shehata, & El-Shahat, (2003)
Carbón activado de bagazo	Pb (II)	190.0	6.0	Krishnan & Anirudhan, (2002)
Clinoptilolita	Pb (II)	27.7	6.0	Sprynskyy, Buszewski, Terzyk, & Namieśnik (2006)

1.7. Materiales Adsorbentes

El proceso de adsorción involucra el contacto de una fase solida con una fase liquida o gaseosa, en el que a la fase solida se le denomina “adsorbente y a la fase liquida que contiene uno o más compuestos para ser removidos se les conoce como “adsorbatos. El adsorbato es atraído por la superficie del adsorbente hasta que se alcanza un equilibrio (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, & Reynel-Avila, 2017).

Existen diversos materiales adsorbentes para la remoción de flúor en agua, uno de los más utilizados es la alúmina activada, se han realizado numerosos estudios en donde describen efecto del pH de la solución, la competencia de aniones y el efecto de la temperatura en alúmina activada pura o en alúmina activada modificada (Millar, Couperthwaite, Dawes, Thompson, & Spencer, 2017).

Millar y cols. (2017) encontraron que las capacidades de adsorción de la alúmina dependen del pH de la solución y tienen valores de 6.63, 29.8 y 23.78 g de F⁻ /Kg de alúmina a valores de pH de 8, 6 y 4, respectivamente. En el estudio realizado en columna removieron el fluoruro efectivamente de una muestra de agua subterránea donde la capacidad operativa de la alúmina fue de 2.94 g de F⁻/Kg de alúmina.

Otro material adsorbente son las zeolitas las cuales se utilizan en todo el mundo como intercambiadores de cationes y adsorbente en tratamiento para la potabilización de agua y en el tratamiento de agua residuales. Son aluminosilicatos micro porosos que tienen una estructura de tetraedro de óxido de silicio y aluminio que comparten vértices de oxígeno. Debido a sus propiedades de intercambio catiónico, las zeolitas rara vez se han usado para la eliminación de aniones como el fluoruro (Gómez-Hortigüela, Pérez-Pariente, García, Chebude, & Díaz, 2013). Gómez-Hortigüela y cols. (2013) determinaron las capacidades de adsorción de zeolitas originarias de Etiopía y una de las muestras que contenía principalmente analcima y mordenita tuvo la capacidad de adsorción máxima de 0.47 mg F⁻/g, este adsorbente logró reducir la concentración de flúor más allá del límite seguro establecido por la Organización Mundial de la Salud de 1.5 mg/L. Se reportó que la desorción de fluoruro del adsorbente se logra sometiéndolo a un tratamiento suave de Hidróxido de Sodio 0.001M.

Las arcillas que tienen una gran área de superficie, la estructura del tamiz molecular, estabilidad química y mecánica y una variedad de propiedades superficiales y estructurales son materiales adsorbentes muy efectivos de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Con cantidades sustanciales de gibbsita u óxidos de aluminio, las arcillas exhiben un inmenso potencial para la adsorción de fluoruro. La capacidad de remoción de fluoruro de la arcilla está influenciada por muchos factores como el pH, la fuerza iónica y las condiciones termodinámicas del medio (Vinati, Mahanty, & Behera, 2015). Nabbou et al. (2019) evaluaron la capacidad de adsorción de fluoruro de la arcilla natural caolinita y determinaron que a pH de 4.5 y 6.0, la capacidad de adsorción es de 0.442 y 0.448 mg/g respectivamente, en el estudio se utilizó agua de pozo y se observó que la presencia de iones nitrato y cloruro no

influyen en la adsorción de fluoruro en este material. Sin embargo, la presencia de iones sulfato y carbonato disminuyen la capacidad de adsorción de fluoruros por formar fuerzas repulsivas electrostáticas entre el fluoruro y la superficie de la arcilla.

También, se han estudiado nanomateriales como CuO, MgO y CaO como adsorbentes debido a sus características como área de superficie específica altamente estable, no peligrosa, y de tamaño pequeño. En un estudio para la eliminación simultánea de bacterias y fluoruro en los dientes se sintetizaron nanomateriales Ca-Ce y se obtuvo que una capacidad de adsorción de fluoruro de 83.3 mg/g. Mediante análisis de FTIR y XPS se confirmó que los grupos hidroxilo metálicos fueron los que contribuyeron a la adsorción del flúor (Dhillon, Nehra, Choudhary, Kumar, & Prasad, 2017).

Dhillon y cols. (2015) desarrollaron un nanomaterial de óxido híbrido de Fe-Ca-Zr hidratado que presentó una capacidad de adsorción de fluoruro de 250 mg/g a un pH de 7.0 mucho mayor a otros adsorbentes comercialmente accesibles para muestras de agua sintéticas y reales. El adsorbente se regeneró exitosamente usando una solución alcalina (Dhillon, Nair, Bhargava, & Kumar, 2015).

Existen también los materiales magnéticos los cuales son relativamente nuevos en el proceso de adsorción. Estos consisten en un base adsorbente incrustado con partículas magnéticas que son óxidos de metales como Fe, Co, Ni y Cu. El adsorbente magnético puede ser rápido y fácil de separar del agua por la presencia del componente metálico. Las resinas de intercambio magnéticas fueron las primeras en ser usadas para la eliminación de materia orgánica en 1995, y luego partículas magnéticas modificadas con polímeros (Mehta, Mazumdar, & Singh, 2015).

El carbón activado es un material adsorbente extremadamente poroso y puede llegar a áreas superficiales de hasta 1500 m²/g. El área superficial varía dependiendo de la materia prima y del proceso de activación. Es el resultado de altas temperaturas, una atmósfera especial y una inyección de vapor. Algunos precursores utilizados para la producción de carbón activados son subproductos agrícolas como el eucalipto, madera, cascara de almendra, cascara de cacahuate, cascara de nueces, cascara de pistacho, mazorcas de maíz entre otros (Nabais et al., 2009).

1.8. Isotermas de Adsorción

Una isoterma de adsorción se define como la representación matemática de la relación entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se alcanza el equilibrio a determinada temperatura (Cooney, 1998). Existen varios modelos matemáticos para representar el equilibrio de adsorción en sistemas líquido-sólido y entre estos los más utilizados se encuentran el de Freundlich y el de Langmuir (Chung et al., 2015).

Freundlich propuso un modelo empírico de isotermas de adsorción que se puede aplicar a adsorbentes con superficies energéticamente heterogéneas, es decir, superficies con sitios activos que tienen diferentes calores de adsorción (Freundlich, 1906). Este modelo se representa con la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto adsorbido por unidad en peso del adsorbente en equilibrio (mg/g).

K_F = Constante indicativa de la capacidad relativa de adsorción del adsorbente ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$).

q_m = Capacidad máxima de adsorción (Freundlich) (mg/g).

C_e = Concentración en equilibrio del soluto en la solución (mg/L).

n = Constante indicativa de la intensidad de adsorción.

Langmuir en 1918 obtuvo teóricamente otro modelo fundamentado con las siguientes hipótesis: i) la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente; ii) sobre cada sitio se adsorbe únicamente una molécula del adsorbato; iii) no existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes y iv) el calor de adsorción es el mismo para todos los sitios (Langmuir, 1918; Cooney, 1998). Este modelo se representa matemáticamente con la siguiente ecuación:

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

Donde:

q_m = Capacidad máxima de adsorción (mg/g).

K = Constante relacionada con la energía libre de adsorción ($L\ mg^{-1}$).

Otro modelo utilizado para la interpretación de isothermas de adsorción es el de Prausnitz-Radke el cual se representa como:

$$q_e = \frac{aC_e}{1+bC_e^\beta} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

a = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke (L/g).

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

β = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke.

Esta ecuación implica tres casos en particular: i) la isoterma de Prausnitz-Radke se convierte en la de Langmuir cuando $\beta=1$, ii) la isoterma de Prausnitz-Radke se transforma en la de Freundlich cuando el término bC_e^β es mucho mayor que la unidad, y iii) la isoterma de Prausnitz-Radke es lineal cuando el término bC_e^β es mucho menor que la unidad. Entonces según los tres casos anteriores esta isoterma tiene las características de las isothermas anteriores (Leyva-Ramos, 2007).

1.9. Modelos Cinéticos

Los estudios cinéticos de adsorción se realizan para evaluar el potencial del material en aplicaciones comerciales. Las propiedades de un adsorbente ideal serian una alta capacidad de adsorción y un tiempo de remoción corto. Los modelos cinéticos son utilizados para evaluar los mecanismos de adsorción de contaminantes y sus posibles pasos de control de velocidad incluyen el transporte de masa y procesos de reacción química (Aksu, 2001). Dentro de los objetivos de los estudios cinéticos, se tiene optimizar las condiciones de operación a gran escala. Entonces para comprender la velocidad de adsorción se han establecido modelos cinéticos siendo los más utilizados el de pseudo primer orden y el de pseudo segundo orden (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). La ecuación del modelo de pseudo primer orden se expresa generalmente con la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

q_t = Cantidad de soluto adsorbido por unidad en peso del adsorbente en equilibrio (mg/g) en el tiempo t (min).

k_1 = Constante de la velocidad del pseudo primer orden (min^{-1}).

El modelo de pseudo segundo orden se representa por la ecuación siguiente (Ho & McKay, 1999):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

k_2 = Constante de la velocidad del pseudo segundo orden (min^{-1}).

1.10. Factores que intervienen en el proceso de adsorción

En el proceso de adsorción en fase líquido-sólido existen interacciones entre el soluto en solución y los sitios activos de la superficie del adsorbente, por lo que la capacidad de adsorción depende de las variables que influyan en estas interacciones. Los principales factores se describen a continuación.

1.10.1. Propiedades de textura del adsorbente

Estas propiedades son el área específica, el volumen de los poros y el diámetro promedio de los poros. La capacidad de adsorción depende de estas propiedades ya que afectan en la disponibilidad y accesibilidad de área donde se realiza la adsorción. Sin embargo, en la adsorción líquido-sólido no es muy importante la magnitud de las propiedades si no la cantidad de sitios activos presentes en el adsorbente. La adsorción de un soluto se efectúa principalmente en el área interna de los poros.

Las moléculas del adsorbato se tienen que difundir a través de los poros y luego se adsorben en un sitio activo. Esta difusión ocurrirá siempre y cuando el diámetro del poro sea mayor que el diámetro de la molécula del soluto. Si el diámetro de poro es menor no podría existir la difusión de la molécula en los poros y no podría acceder a los sitios activos.

1.10.2. Carga superficial del adsorbente

Generalmente la superficie de un adsorbente puede estar cargada de manera positiva, neutra o negativamente dependiendo de la naturaleza de la superficie de la solución, el tipo de iones presentes y pH de la solución. La carga superficial del adsorbente es generada por los iones de la solución y los grupos funcionales que hay en la superficie.

1.10.3. pH de la solución

El pH de la solución influye de manera significativa en el equilibrio de la adsorción ya que la carga de la superficie del adsorbente y las especies o complejos iónicos que forma el adsorbato son función del pH. De la misma manera las especies presentes en soluciones acuosas dependen del pH, estado de oxidación y potencial oxidación-reducción.

1.10.4. 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. Existen tres formas en las que la temperatura puede afectar el equilibrio de adsorción: i) el equilibrio de la 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 se puede calcular con la entalpía de adsorción. Cuando el signo de la entalpía es positivo indica que el proceso es endotérmico es decir que la constante de equilibrio aumenta cuando se incrementa la temperatura. Por otra parte, cuando el signo es negativo indica que es un proceso exotérmico donde la constante de equilibrio disminuye cuando se incrementa la temperatura (Leyva-Ramos, 2007).

1.10.5. Características del adsorbente

Las características del adsorbente dependen de la materia prima y del procedimiento de preparación. Los sitios activos donde se lleva a cabo la adsorción dependen de la naturaleza del adsorbente y esto determina la capacidad de adsorción del mismo.

1.10.6. Tamaño de partícula del adsorbente

El tamaño de la partícula del adsorbente normalmente no afecta la capacidad de adsorción de un adsorbente a fase líquida a menos de que la disponibilidad y accesibilidad de los poros sea en función del tamaño de partícula.

El área específica de adsorbentes porosos corresponde al área externa de las partículas y al área interna de los poros. En general, la contribución del área externa al área específica es muy baja y es por esto que una disminución en el tamaño de partícula afecta considerablemente al área externa pero muy poco al área específica.

1.11. Carbonizado de Hueso

Millones de toneladas de desechos óseos se producen anualmente debido a la industria de la carne. De acuerdo con informes de la Organización Cooperación y Desarrollo Económico se espera un aumento de 40 millones de toneladas en la producción de carne en los próximos 10 años (OCDE, 2018). Como consecuencia, habrá un aumento considerable en los residuos de huesos producidos a nivel mundial. Este tipo de residuos han sido utilizados para el tratamiento de agua sobre todo en la remoción de fluoruro y arsénico. Sin embargo, su aplicación en algunos casos se ve obstaculizada por costumbres y creencias religiosas de las personas por ejemplo, el carbonizado de hueso de vaca no es aceptable para los hindúes (Alkurdi, Al-Juboori, Bundschuh, & Hamawand, 2019).

El carbonizado de hueso se considera como uno de los adsorbentes con bajo impacto ambiental negativo y en la salud humana, esto en comparación con otros adsorbentes como el carbón obtenido a partir de residuos de madera (Usón, López-Sabirón, Ferreira, & Llera Sastresa, 2013). Otra característica que posee el carbonizado de hueso y lo hace un adsorbente verde prometedor es su capacidad de regeneración. Sin embargo, la vida útil del carbonizado de hueso solo puede estimarse en función de varios factores como la concentración inicial del adsorbato y la capacidad de adsorción del material (Naliaka, 2016).

Los huesos contienen apatita ósea la cual es una apatita de carbonato con una composición del 6 a 9% de carbonato en la estructura de la apatita (Ishikawa et al., 2018). El proceso de carbonización conduce a cambiar la forma de mineral en el hueso pasando de apatita a hidroxiapatita. Figueiredo et al. (2010) evaluaron el efecto de la temperatura de calcinación en la forma de apatita a partir de huesos bovinos y se encontró que el carbonizado obtenido a 600 °C estaba formado de apatita de carbonato, mientras que al

elevar la temperatura hasta 900 y 1200 °C resulta la formación de hidroxiapatita. Por lo que, la cantidad y la forma del contenido de apatita en el carbonizado de hueso están relacionadas de forma directa con la temperatura de carbonización y el periodo de tratamiento térmico.

El carbonizado de hueso ha sido utilizado durante mucho tiempo en la industria azucarera para la decoloración (Kader, Aly, & Girgis, 1996). Tiene una alta eficiencia de remoción de contaminantes la cual se atribuye a sus propiedades texturales y a su contenido de hidroxiapatita. El carbonizado de hueso está compuesto de 70-76% de hidroxiapatita, 7-9% de carbonato de calcio y 9-11% de carbono amorfo (Mendoza-Castillo, Bonilla-Petriciolet, & Jáuregui-Rincón, 2015; Rojas-Mayorga, Silvestre-Albero, Aguayo-Villarreal, Mendoza-Castillo, & Bonilla-Petriciolet, 2015). Con el fin de pirolizar la materia prima de un material carbonoso en este caso huesos de animales, se someten a un tratamiento térmico principalmente a temperaturas superiores a los 500 °C y por debajo de los 700 °C en un entorno de oxígeno limitado (Cheung, Porter, & Mckay, 2001a). Las temperaturas mayores provocan la degradación de grupos funcionales y disminuyen la eficiencia en la remoción de contaminantes en el agua. Por otro lado, temperaturas menores dan como resultado la adición de más materia orgánica al agua tratada debido a la eliminación incompleta de la materia orgánica en la estructura ósea (Kawasaki, Ogata, Tominaga, & Yamaguchi, 2009).

Estudios anteriores reportan la síntesis de carbón de hueso a diferentes temperaturas de calcinación y su modificación con soluciones de HNO₃ con distintas concentraciones. Estas variables afectaron directamente a la estructura cristalina y a las propiedades fisicoquímicas del carbón. La capacidad de adsorción disminuyó linealmente conforme la temperatura de calcinación aumentaba de 400 a 800°C (N. A. Medellín-Castillo, Tovar, & Leyva-Ramos, 2016).

En otro estudio se evaluaron los efectos del pH y la temperatura de la solución sobre la adsorción de fluoruro en carbón de hueso de ganado. Se determinó que la capacidad de adsorción máxima ocurre a un pH de 3 y está disminuyó casi 20 veces aumentando el pH de 3 a 12. No se observó un efecto respecto a la temperatura y se reveló que la capacidad de adsorción de hueso era 2.8 y 36 veces mejor que la de una alúmina activada comercial y un carbón activado comercial (N. Medellín-Castillo et al., 2007).

En un estudio de optimización para la síntesis de carbón de hueso, se reportó que la mejor temperatura de pirolisis es a 700°C ya que las temperaturas superiores causan

deshidroxilación de la hidroxiapatita del hueso carbonizado reduciendo su capacidad de adsorción. La capacidad máxima de adsorción de fluoruro del carbón de hueso fue de 7.32 mg/g (Rojas-Mayorga et al., 2013b).

Recientemente, se sintetizó carbón a partir de huesos de bacalao evaluando la adsorción de los contaminantes diclofenaco, fluoxetina y Pb (II). La pirolisis se llevó a cabo a temperaturas entre 200 y 1000 °C, y se concluyó que en los materiales calcinados hasta 800°C el componente principal fue carbonato apatita, mientras que a temperaturas más altas fue hidroxiapatita. En este trabajo se muestra que un subproducto de la industria pesquera podría convertirse en un material eficiente para la remediación ambiental (Piccirillo et al., 2017).

1.12. Fibras por electrohilado

Las nanofibras por sus características estructurales, como una alta relación superficie/volumen, alta porosidad y buena estabilidad estructural son un material adecuado para ser utilizadas en el proceso de adsorción de metales pesados y otros contaminantes. El proceso de electrohilado ha sido reconocido como una técnica eficiente para la fabricación de nanofibras de polímeros y es también la técnica más prometedora utilizada para la producción de nanofibras continuas a gran escala (Kalluri et al., 2010) .

Las fibras poliméricas han sido de gran interés para los sectores de ciencia y tecnología debido a sus aplicaciones en la industria, la medicina y el medio ambiente (Roque-Ruiz, Cabrera-Ontiveros, Torres-Pérez, & Reyes-López, 2016). Han sido utilizadas como refuerzos de materiales compuestos, membranas y filtros, sensores y biosensores, protector de calzado y vestido, soportes de enzimas y catalizadores en la ingeniería de tejidos y en dispositivos optoelectrónicos (Tomczak, Gu, Han, Hulst, & Julius Vancso, 2006).

Las fibras se obtienen a partir del proceso de electrohilado que consiste en generar fibras a partir de soluciones poliméricas con la ayuda de un fuerte campo electrostático. Al aplicar un campo electrostático de alto voltaje las gotas de polímero se someten a una inestabilidad, formándose fibras al ser superada la tensión superficial de la gota de solución polimérica. Las fibras se pueden formar en función de parámetros como la distancia entre la aguja y el colector y el voltaje aplicado (Dan Li & Xia, 2004).

El sistema para el proceso de electrohilado consiste en una jeringa a través de la cual debe ser expulsada la solución polimérica, una fuente de alto voltaje con dos electrodos uno

conectado a la salida de la solución y otro directamente al plato colector que a su vez está conectado a tierra. El proceso se puede realizar de forma horizontal o vertical como se observa en la Figura 5. El principal obstáculo al utilizar la configuración vertical es la posible salida de gotas de solución desde la aguja haciendo defectuosa la superficie de estas e interrumpiendo el proceso.

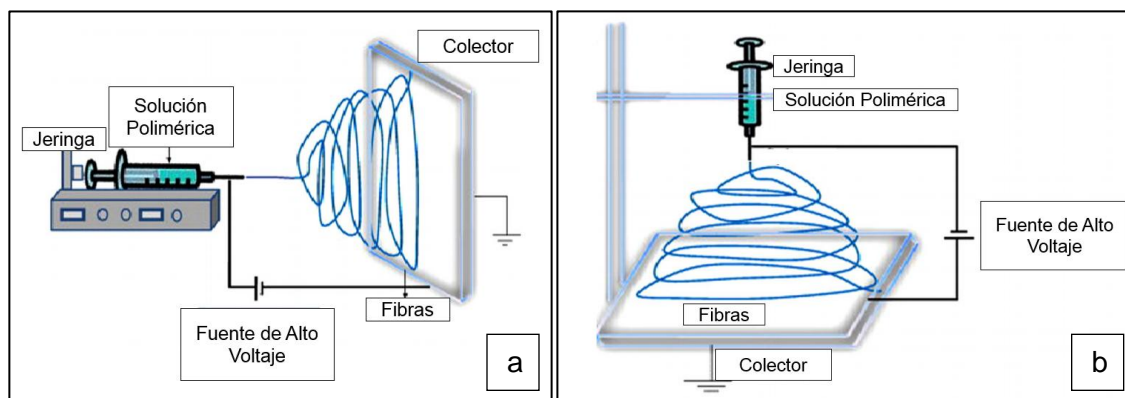


Figura 5. Diagrama esquemático del sistema de electrohilado horizontal (a) y vertical (b) (Pereao, Bode-Aluko, Ndayambaje, Fatoba, & Petrik, 2017).

El control de la morfología y el diámetro de las fibras producidas mediante la técnica de electrohilado está influenciada por las propiedades del polímero y de los parámetros del proceso. Entre las propiedades del material esta la elección del solvente adecuado para una fácil disolución del polímero, concentración de la solución, viscosidad, conductividad eléctrica, polaridad, tensión superficial y volatilidad del solvente (Dan Li & Xia, 2004).

Un parámetro de esta técnica es el voltaje aplicado ya que proporciona las cargas necesarias en la solución y junto con el campo eléctrico externo permite realizar el proceso. La distancia de la punta de la aguja al colector es otro parámetro que afecta a la estructura y morfología de las fibras ya que se ha demostrado que independientemente a la concentración de la solución en una menor distancia de la punta de la aguja al colector se producen fibras y estructuras de gota (Buchko, Chen, Shen, & Martin, 1999). La velocidad de alimentación de la solución polimérica es otro parámetro importante ya que tiene influencia sobre la velocidad del hilo y la transferencia de material (Subbiah, Bhat, Tock, Parameswaran, & Ramkumar, 2004).

Recientemente, se han estudiado membranas de fibras electrohiladas para su empleo en el tratamiento de aguas debido a las ventajas de fiabilidad de procesamiento y la operabilidad de la industrialización (Yang et al., 2019). Las fibras obtenidas mediante

electrohilado han atrapado un interés considerable para la remoción de metales pesados por sus áreas superficiales, su alta porosidad y sus propiedades de superficie altamente controlables. Por su parte la técnica de electrohilado ha llamado la atención por ser una técnica simple, conveniente y ampliamente utilizada para preparar membranas de nanofibras (Fan et al., 2019).

Roque-Ruiz y cols. (2016) obtuvieron fibras de polímero y arcilla por el método de electrohilado y evaluaron su capacidad para remover metales pesados en agua. Utilizaron como precursores poli- ϵ -caprolactona, alcohol polivinílico polímeros, caolín y arcillas de metacaolín. Realizaron pruebas de adsorción de los metales Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} obteniendo un resultado favorable. Donde las condiciones óptimas para las fibras de las fibras de poli- ϵ -caprolactona y de alcohol polivinílico son de 10 kV y 15 $\mu\text{L}/\text{min}$ y 11 kV y 2 $\mu\text{L}/\text{min}$ respectivamente (Roque-Ruiz et al., 2016).

En estudios recientes, se utilizó poliacrilonitrilo como polímero base para el proceso de electrohilado para obtener nanofibras fácilmente modificables y versátiles capaces de remover iones de metales pesados en agua. Las fibras se modificaron químicamente con etilendiamina, etilenglicol y dietilentriamina dando como resultado tres materiales nanofibrosos selectivos de iones. Se obtuvo una capacidad de adsorción para Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} de 6.1, 8.8 y 7.2 mmol/g, respectivamente (Morillo Martín, Faccini, García, & Amantia, 2018).

1.13. Peces Pleco

En México, existe un problema de invasión biológica provocado por la especie *Pterygoplichthys* conocida también como peces pleco, gato, o diablo. Esta especie tiene un alto potencial invasivo por diversas particularidades de su morfología, su fisiología y su comportamiento como una reproducción precoz y con una alta tasa reproductiva, un comportamiento de anidación que junto con sus hábitos nocturnos los hacen imperceptibles, y el cuidado parental que resulta en una alta supervivencia larval (Mendoza et al., 2007).

Esta especie presenta una carencia de depredadores por el desarrollo de escamas con fuertes espinas y placas óseas, en su hábitat natural son depredados por cocodrilos, nutrias y algunos peces grandes. Son extremadamente adaptables, algunos son tolerantes a la salinidad y su gran estómago funciona como pulmón, permitiéndoles respirar aire atmosférico en condiciones donde los niveles de oxígeno son bajos y resistir la desecación

durante varios días. Otra característica de la especie es que su boca se asemeja a un chupón y pueden fijarse fuertemente en los sustratos naturales y resistir corrientes muy rápidas. Son esencialmente nocturnos, sus ojos están adaptados para ver en condiciones de baja luminosidad y los pueden oscurecer voluntariamente para camuflarse y evitar a sus predadores (Mendoza et al., 2007).

Esta invasión tiene impactos negativos en el ecosistema como la muerte de algunas aves ya que al tener poca movilidad atraen a las aves y su reacción defensiva es levantar sus fuertes espinas dorsales lo que termina matándolas. Desplazan especies y cuando se alimentan dañan o arrancan la vegetación nativa. Además al anidar cavan hasta metro y medio de profundidad lo que genera grandes cantidades de sedimento afectando la calidad el agua (Mendoza et al., 2007).

En México una consecuencia de la presencia invasores de estos peces es la devastación de la tilapia en la presa de Infiernillo en Michoacán y Guerrero donde se llegaron a registrar producciones de 20 000 toneladas al año y su captura disminuyó en un 80% (Mendoza et al., 2007).

En Brasil esta especie es el segundo pez en la selección de consumidores por la excelente calidad de su carne llegando a competir en precio con la tilapia y están protegidos por vedas estrictas pues la pesca ha provocado su disminución por lo cual actividades de concientización, difusión y educación culinaria podrían convertirlo en un recurso potencial de explotación y así reducir su impacto en México (Martínez-Palacios et al., 2010).

Sin embargo, en lugares como la cuenca Grijalva-Usumacinta se desarrollan actividades como la minería y la agricultura lo que expone a los peces pleco a contaminantes como metales pesados lo cual es de gran preocupación debido a que los peces pleco son susceptibles a bioacumular metales pesados.

Entonces, la invasión de los peces pleco necesita de soluciones inmediatas ya que por el momento en México no tienen ningún interés económico. Existen investigaciones para que los pleco se utilicen como alimento en general, para obtener productos como fertilizantes, ensilado de pescado como complemento alimenticio para ganado, así como harina de pescado para alimento de peces. Todo esto sin tener mucha aceptación por el momento debido a la característica del pez de bioacumulador.

Para reducir los impactos de los peces pleco en México en este estudio se considera utilizar como materia prima a estos peces para la síntesis de carbonizados y fibras de

electrohilado para su empleo en la remoción de fluoruros, colorantes, fármacos, arsénico, metales pesados y otros contaminantes de soluciones acuosas.

2. Síntesis de carbonizado de hueso para la remoción de contaminantes en agua

2.1. Introducción

Un factor fisicoquímico que tiene gran impacto en los ecosistemas y en la salud humana es la presencia de metales pesados debido a su persistencia y a que no son biodegradables. La acumulación de estos metales en los tejidos de diferentes organismos durante periodos prolongados ocasiona diferentes enfermedades y daños metabólicos (Pérez-García & Azcona-Cruz, 2012). La presencia de metales pesados en el medio acuoso también puede llegar a limitar la disponibilidad de agua. Por lo que se han creado regulaciones ambientales a nivel nacional e internacional para limitar la concentración de metales pesados en efluentes antes de la descarga en acuíferos (Molina Montoya et al., 2010). También existen regulaciones para limitar la concentración de metales pesados en agua para uso y consumo humano. A pesar de esto en los países en desarrollo, el crecimiento industrial junto con la falta de control de descargas genera un problema ambiental relevante.

Otro factor fisicoquímico de gran impacto sobre la salud humana es la presencia de fluoruros en el agua. Las consecuencias de un alto contenido de fluoruros en el agua van desde la fluorosis dental hasta la deformación de los huesos. Para prevenir estos efectos, se han impuesto regulaciones tanto a nivel nacional como internacional que establecen los límites máximos permisibles de la concentración de fluoruros en agua potable.

Para la remoción de fluoruros y metales en el agua se utilizan diversas tecnologías que pueden ser de tratamientos físicos, químicos, biológicos y electroquímicos. Entre estos tratamientos se encuentra el proceso de adsorción el cual es utilizado ampliamente para remover los iones del agua debido a su bajo costo operativo, alta eficiencia, facilidad de manejo y una mínima generación de lodos (Yin, Wang, Wang, & Li, 2016).

En el proceso de adsorción, los materiales adsorbentes más utilizados en el mundo son las zeolitas por su propiedad de tamiz molecular y su capacidad de intercambio iónico que se da ya que los poros le permiten ganar y perder agua reversiblemente e intercambiar

los cationes de su estructura sin que se altere (Leake et al., 1997); la alúmina activada por sus características ácido/base, su estabilidad térmica y química, por las interacciones que muestra al combinar su estructura con los metales de transición y sobre todo por su bajo costo de obtención (Sanchez-Valente, Bokhimi, & Toledo, 2004); las arcillas por ser minerales aluminosilicatos cargados negativamente son buenos adsorbentes catiónicos y tienen un bajo costo por su abundancia en el planeta (Mnasri-Ghnimi & Frini-Srasra, 2019); y el carbón activado por su elevada área superficial y la presencia de un amplio espectro de superficie funcional que lo hace accesible a diferentes adsorbatos (Caviedes Rubio et al., 2017) .

Durante mucho tiempo se ha utilizado el carbonizado de hueso como un adsorbente para la decoloración en la industria azucarera. Tiene una alta capacidad de remoción de contaminantes la cual se atribuye a sus propiedades de textura y al contenido de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Para la producción de carbonizado de hueso se han utilizado precursores como hueso de ganado vacuno, de pollo y de res. Una de las ventajas reportadas del uso de estos huesos para la generación de carbonizado es su alta disponibilidad al ser residuos de la industria de la carne (Alkurdi, Al-Juboori, Bundschuh, & Hamawand, 2019a).

En el presente trabajo se estudió la síntesis del carbonizado de hueso ya que en trabajos anteriores ha resultado ser un buen adsorbente de fluoruros y de algunos metales pesados como se muestra en la Tabla 5.

Además, para la obtención de carbonizado de hueso en este trabajo se propone el uso de los peces pleco como materia prima con el fin de reducir su impacto ecológico en varios lugares del país ya que la presencia de los peces pleco ha desplazado especies como la tilapia que es de suma importancia para actividades pesqueras en algunas regiones del país. Esta especie tiene un alto potencial invasivo por diversas particularidades de su morfología, su fisiología y su comportamiento. Cuentan con una alta tasa reproductiva, un comportamiento de anidación que junto con sus hábitos nocturnos los hacen imperceptibles, y un cuidado parental que resulta en una alta supervivencia larval. Todo esto, aunado a que esta especie invasora no tiene depredadores nativos, provoca un crecimiento sin control de la población (Ríos-Muñoz, 2011).

En nuestro país un ejemplo de las consecuencias de la invasión de los peces pleco es la devastación de la tilapia en la presa de Infiernillo en Michoacán y Guerrero donde se

registró que 70 y 80% de la captura de tilapia se ha sustituido por al menos tres especies de peces pleco y algunos probables híbridos (Mendoza et al., 2007). Esta presa es uno de los mayores cuerpos de agua dulce de México por sus aproximadamente 12 mil millones de m³, lo que la hacía el principal sitio para la pesca de agua dulce del país antes de la invasión. Previo a la invasión se capturaban 20 000 toneladas de tilapia al año, lo cual se redujo hasta 13000 y 15000 toneladas, afectando directamente al número de empleos y a la economía del lugar (Mendoza Alfaro et al., 2009).

Tabla 5. Capacidad de adsorción y condiciones experimentales del carbonizado de hueso para la remoción de contaminantes en agua.

Carbonizado de Hueso	Adsorbato	Capacidad de adsorción (mg/g)	pH	Concentración inicial de la solución (mg/L)	Temperatura de carbonización (°C)	Referencia
Ganado vacuno	Azul de metileno	0.7	10.0	5.0	400	Jia, Tan, Liu, & Gao (2018)
Ganado vacuno	Fluoruro	10.0	7.0	50.0	350	Shahid, Kim, & Choi (2019)
Comercial	Cobre (II)	69.4	-	-	-	Martins, Órfão, & Soares (2017)
	Cadmio (II)	85.5	3.0	-	-	
	Níquel (II)	26.6	-	-	-	
Fémur de vaca	Fluoruro	7.32	7.0	60	700	Rojas-Mayorga et al. (2013)
Ganado vacuno	Cromo (VI)	4.8	1.0	800	450	Hyder, Begum, & Egiebor (2015)
Comercial	Cadmio (II)	0.57mmolg ⁻¹	5.0	-	-	Cheung, Porter, & Mckay (2001)
Ganado Vacuno	Fluoruro	11.9	3.0	20	-	Medellin-Castillo et al., 2007
Peces	Fluoruro	5.01	7.0	-	400	Brunson & Sabatini (2009)

Además del impacto económico, la invasión de los peces plecos tienen un alto impacto ambiental por sus efectos negativos en especies endémicas, por la competencia de alimento y espacio (Hoover, Murphy, & Killgore, 2014) y por la ingestión accidental de huevos adheridos al sustrato, caracoles y otros organismos (Bunkley-Williams et al., 1994). Los peces pleco “aran” los cauces de corriente y lagos al momento de alimentarse, estos hábitos provocan que arranquen o corten las plantas acuáticas y reducen la abundancia de lechos de vegetación acuática sumergida (Armbruster, 2003). Por lo anterior, los peces pleco son una especie adecuada para utilizar como precursor en la producción de carbonizado de hueso sin alterar de manera negativa al hábitat en el que se encuentran.

2.1.1. Objetivo General

El objetivo de este capítulo fue estudiar la adsorción de fluoruro, cadmio, cromo y plomo sobre carbonizado de hueso preparado a partir de huesos de peces pleco además de realizar la caracterización de los materiales sintetizados y relacionarlas con el proceso de adsorción.

2.1.2. Objetivos Específicos

- I. Sintetizar los carbonizados de huesos a partir de huesos de peces pleco en un horno tubular.
- II. Determinar las propiedades fisicoquímicas de los materiales adsorbentes sintetizados por medio de fisisorción de nitrógeno, determinación de sitios ácidos y básicos, determinación del punto de carga cero, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico.
- III. Estudiar el equilibrio y cinética de adsorción en solución acuosa de fluoruro, Cadmio (II), Cromo (VI) y Plomo (II) sobre los materiales sintetizados.
- IV. Establecer los mecanismos de adsorción de fluoruro, Cadmio (II), Cromo (VI) y Plomo (II) sobre los carbonizados de hueso a partir de huesos de peces pleco.

2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Captura de peces pleco

Los peces pleco fueron capturados en un pantano conocido como “Popalillo” ubicado en el Municipio de Balancán, Tabasco. En este sitio se evisceraron y congelaron las muestras para su traslado a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. En la Figura 6 se muestra la ubicación del sitio ($17^{\circ}59'35.10''N$ y $92^{\circ}55'34''O$).

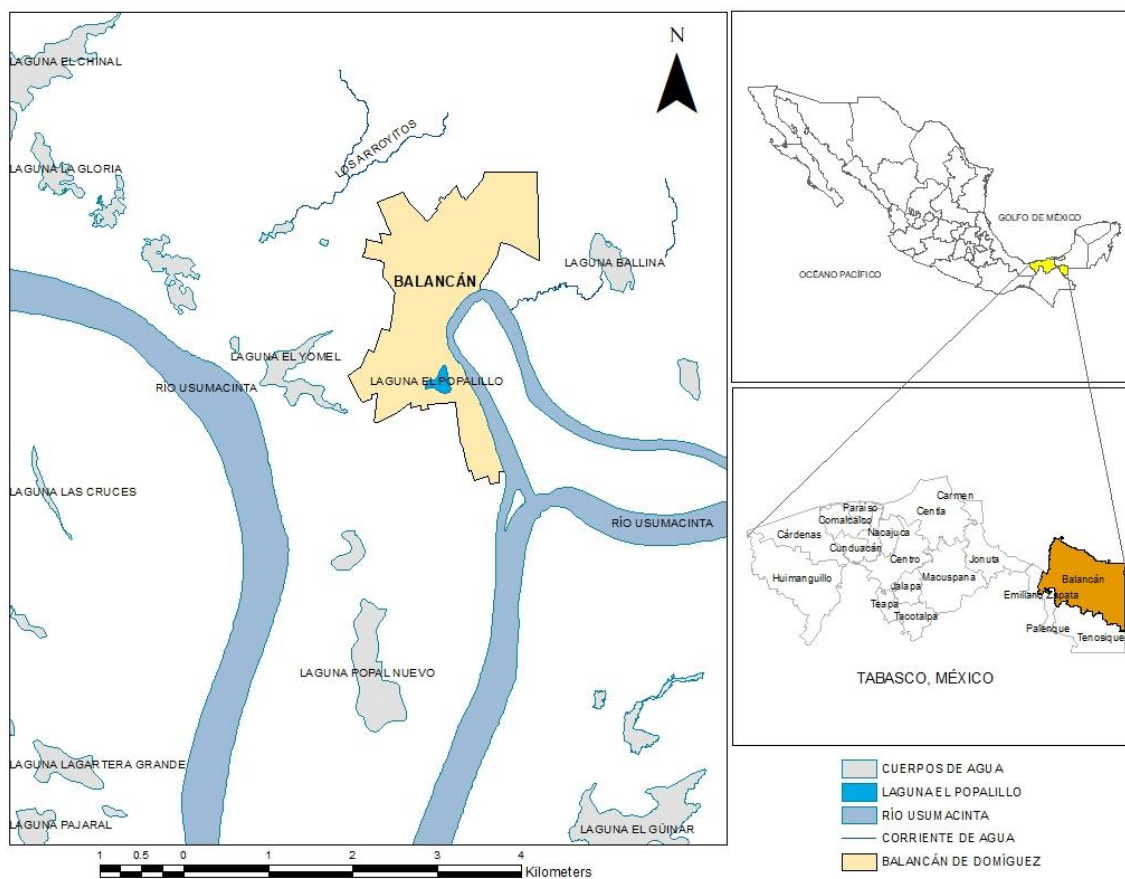


Figura 6. Ubicación del sitio de muestreo de los peces pleco.

2.2.2. Obtención de los huesos de peces pleco

En la Figura 7 se muestran los peces pleco capturados, a los cuales se les retiraron las aletas y las escamas para luego poder retirar su materia orgánica. Los huesos se

pusieron en contacto con agua hirviendo durante una hora y a continuación se pusieron en contacto con una solución de peróxido de hidrógeno y agua desionizada en una relación 3:1 en un volumen de 3 L. Posteriormente, los huesos se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas.



Figura 7. Peces pleco capturados en Balancán, Tabasco.

2.2.3. Carbonizado del hueso

Los huesos de peces pleco fueron sometidos a un proceso de pirólisis en un horno tubular marca Carbolite modelo CTF-1200°C de atmósfera controlada mediante el uso de nitrógeno como se muestra en la Figura 8. La temperatura de síntesis fue de 600 °C la cual se mantuvo durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de N₂ de 100 mL/min. Los huesos obtenidos y los huesos carbonizados se muestran en la Figura 9.

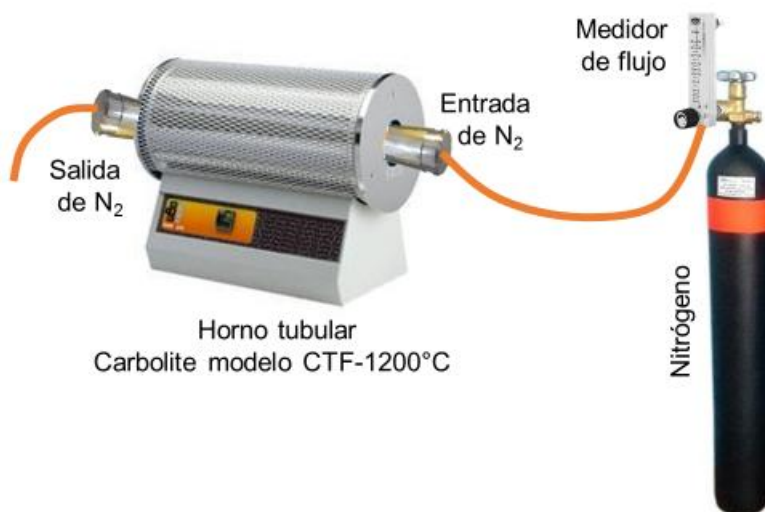


Figura 8. Sistema utilizado para la carbonización de los huesos.

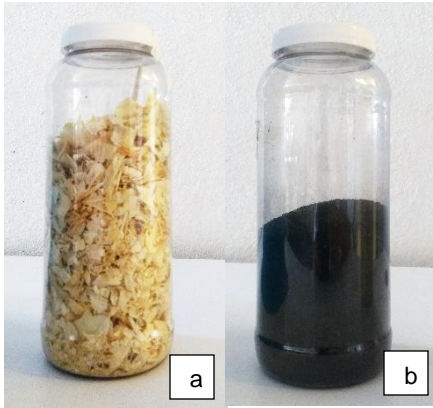


Figura 9. Hueso (a) y carbonizado de hueso de peces pleco (b).

2.2.4. Pretratamiento del hueso y el carbonizado de hueso

El carbonizado de hueso y los huesos de peces pleco fueron triturados y tamizados por separado hasta un diámetro de partícula promedio de 0.79 mm para después ser lavados con agua desionizada. Posteriormente, se secaron en un horno a 110 °C durante 24 horas. Los materiales fueron almacenados en recipientes de polipropileno para su posterior uso.

2.2.5. Caracterización de los materiales

Se realizó la caracterización de los materiales con el fin de conocer sus propiedades químicas y físicas con diferentes técnicas las cuales se mencionan a continuación.

2.2.6. Fisisorción de Nitrógeno

El área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de los poros del carbonizado de hueso y de los huesos de peces pleco fueron determinados por medio de fisisorción de nitrógeno con un equipo *Micromeritics ASAP 2020*. El funcionamiento del equipo consiste en el método de adsorción de N₂ a temperatura cercana al punto de ebullición (77K).

Para la determinación del área específica se utiliza el fundamento de la teoría de BET (Brunauer, Emmett y Teller). El equipo registró el volumen del N₂ adsorbido (V) a diferentes presiones en el equilibrio (P). El volumen de N₂ adsorbido que generalmente se encuentra en una temperatura y presión total estándares (0°C y 1 atm) se graficó contra la presión de N₂. Los datos de la isoterma de adsorción de N₂ sobre el material adsorbente (V vs. P) se

interpretaron con la siguiente ecuación que pertenece a la isoterma de BET linealizada (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938):

$$\frac{1}{V(P_0/P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ec. 6}$$

$$C = \exp \left\{ \frac{[E_1 - E_2]}{RT} \right\} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

- P/P_0 = Presión Relativa.
- V = Volumen de nitrógeno adsorbido (cm³/g STP).
- V_m = Volumen de la monocapa (cm³/g STP).
- R = Constante de los gases ideales (cm³atm/mol-K).
- T = Temperatura absoluta (K).
- E_1 = Calor de adsorción de la primera capa de N₂ (cal/mol).
- E_2 = Calor de licuefacción del N₂ (cal/mol).

El área específica del adsorbente, S , se evaluó a partir de $V_m C$ y el área ocupada por cada molécula de N₂ a las condiciones a las cuales se determinó la isoterma de adsorción. El cálculo del área específica se realizó con la siguiente ecuación:

$$S = \left(\frac{P_S V_m C}{RT_0} \right) N S_{N_2} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

- N = Número de Avogadro (6.023 x 10²³ moléculas/mol).
- P_S = Presión estándar (1 atm).
- q_m = Capacidad máxima de adsorción (Freundlich) (mg/g).
- C_e = Concentración en equilibrio del soluto en la solución (mg/L).
- n = Constante indicativa de la intensidad de adsorción.
- S = Área específica del adsorbente (m²).
- S_{N_2} = Área proyectada que ocupa una molécula de N₂ (16.2 nm²/molécula).
- T_0 = Temperatura estándar (273.15 K).

Los datos experimentales para las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron de la siguiente manera. Un tubo portamuestras se tapó con un sello filtrante y se instaló en el puerto de desgasificación para aplicarle vacío hasta que se alcanzó una presión

menor de 100 μm de Hg. Luego al tubo se le agregó nitrógeno y se pesó en una balanza analítica. A continuación, se retiró el sello filtrante y se agregaron los materiales adsorbentes (hueso y carbonizado de hueso) que fueron anteriormente secados en una estufa a 110 °C durante 24 horas. Al tubo se le colocó el sello filtrante y se registró el peso del tubo con la muestra. Después se calentó por medio de una canastilla de calentamiento a 150 °C y fue sometido nuevamente a un proceso de desgasificación automática hasta que se alcanzó una presión menor de 100 μm de Hg. Enseguida, se volvió a pesar el tubo y por diferencia de pesos se determinó el peso de muestra después de desgasificar. Para finalizar, el tubo con la muestra se colocó en el puerto de adsorción de nitrógeno y se realizó el análisis de manera automática por medio del software del equipo de fisisorción.

2.2.7. Determinación de sitios ácidos y básicos

La determinación de sitios ácidos y sitios básicos de los huesos de peces pleco y del carbonizado de hueso se realizó a través del método de Boehm. 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 realizó pesando 0.2 g del material adsorbente en un tubo falcón, para después agregarle 45 mL de la solución neutralizante.

Los tubos se sumergieron parcialmente en un baño de agua a temperatura constante de 25 °C durante 7 días hasta que se alcanzó el equilibrio; durante este período los tubos se agitaron 3 veces al día durante 30 minutos en un equipo MS Orbital Shaker. Después, se tomó una muestra de 20 mL y se tituló con soluciones valoradas de HNO₃ ó NaOH, según fuera el caso. Las titulaciones se llevaron a cabo utilizando un titulador automático marca EasyPlus, modelo Titrator Easy pH.

Las concentraciones de los sitios activos de la superficie de los huesos de peces pleco y del carbonizado de hueso se calcularon con la siguiente ecuación:

$$C_{sa} = \frac{V_{in}(C_{in}-C_{fn})1000}{m} \text{ Ec. 9}$$

Donde:

- C_{sa} = Concentración de los sitios activos (meq/g).
- V_{in} = Volumen inicial de la solución neutralizante (L).
- 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).

La concentración final de la solución neutralizante fue calculada usando los datos de la titulación en la siguiente ecuación:

$$C_{fn} = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

V_T = Volumen utilizado de la solución titulante (mL).

C_T = Concentración de la solución titulante (eq/L).

V_m = Volumen de la muestra neutralizante (mL).

2.2.8. Determinación del Punto de Carga Cero (PCC)

El punto de carga cero es el pH al cual la carga neta del adsorbente es neutra. Las concentraciones de H^+ y OH^- adsorbidos sobre la superficie son iguales en el PCC. La carga superficial del adsorbente es positiva para valores de pH menores al PCC y es negativa para valores mayores al PCC (Babić, Milonjić, Polovina, & Kaludierović, 1999)

Se agregaron 10 mL de una solución de 0.1M NaCl en 6 tubos tipo Falcon de 50 mL, ajustando el pH de cada solución entre 3.0 y 11 unidades, agregando las cantidades adecuadas de 0.1 M HNO_3 y 0.1 M NaOH. A estas soluciones se les añadió 0.125 g de muestra del material adsorbente (huesos de peces pleco y carbonizado de hueso) y se dejaron en agitación durante 7 días a 130 rpm y a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de agitación se registró el valor del pH final de cada tubo.

Para determinar el punto de carga cero se graficaron los valores del pH final vs los valores del pH inicial y el PCC correspondió al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal (Pashai Gatabi, Milani Moghaddam, & Ghorbani, 2016).

2.2.9. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La superficie de los huesos de peces pleco y el carbonizado de hueso se observaron en un Microscopio Electrónico de Barrido FEI-QUANTA 200 bajo vacío utilizando un voltaje de 25 kV. El Microscopio está equipado con un sistema de microanálisis EDAX-DX de energía dispersa que pertenece al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología del IPICYT.

Para la obtención de las micrografías de la superficie de las muestras (huesos y carbonizado de hueso de peces pleco) se siguió el siguiente proceso. Las muestras fueron colocadas uniformemente sobre una cinta de carbón de doble cara colocada en un portamuestras de aluminio. Los portamuestras se introdujeron en una cámara interior del microscopio donde se bombardeó con un haz de electrones y las señales emitidas por la superficie fueron colectadas por los detectores correspondientes teniendo como resultado imágenes en diferentes tonos de grises la superficie del material.

El análisis elemental de la superficie de los materiales se obtuvo por medio de Energía Dispersa la cual proporciona información acerca de la composición química de las partículas ya que cuando el material es irradiado con un haz de electrones se generan rayos X que pueden ser detectados. Al recoger los fotones emitidos por el material en un periodo determinado de tiempo se obtiene un espectro de EDX, el cual permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra.

2.2.10. Espectroscopia Infrarroja

La técnica de espectroscopía infrarroja se fundamenta en que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja el enlace químico que mantiene sus átomos vibra, y esta vibración de tensión supone un movimiento rítmico a lo largo del eje del enlace de manera que la distancia interatómica aumenta o disminuye. La vibración se caracteriza por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y puede ser tijereo, balanceo, aleteo y de torsión. En su mayoría las moléculas, absorben radiación infrarroja en la región media la cual se encuentra en el espectro magnético entre 4000 y 400 cm^{-1} . Cada grupo funcional presenta frecuencias de vibración características que se muestran como bandas o picos en un espectro infrarrojo y tiene una relación directa con la estructura química del material.

La obtención del análisis infrarrojo de los huesos de peces pleco y del carbonizado de hueso se hizo mediante un espectrofotómetro FTIR, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10. Con el software OMNIC se programaron 16 ciclos de lectura con un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} y se generaron los espectros infrarrojos de los materiales.

2.2.11. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de sustancias cristalinas debido a que cada material posee un patrón único e

intrínseco. Este método se basa en hacer incidir un haz de rayos X colimado sobre el material, el cual debe estar en forma de polvo. Cuando el haz de rayos X llega a la superficie de un cristal formando un ángulo Θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie y la porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde nuevamente una fracción es difundida y la que queda pasa a la tercera capa y así sucesivamente (Skoog & Crouch, 2008).

El efecto acumulativo de la difusión producida por los centros con separaciones del cristal es la difracción del haz. Al material en rotación se le hace incidir el haz de rayos X para producir las difracciones del haz en diferentes ángulos, las cuales son recibidas por un detector y posteriormente presentadas en una gráfica (intensidad de haces difractados vs ángulo de difracción) llamada difractograma. Estas reflexiones van cambiando según el ángulo de incidencia, y dichas intensidades son intrínsecas para cada tipo de material de tal forma que el difractograma generado es único para ese material. Para establecer la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda de la radiación de rayos X y las distancias interplanares de los planos cristalinos se utiliza la siguiente ecuación conocida como ley de Bragg.

$$\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

- λ = Longitud de onda de los rayos X.
- d = Distancia entre planos de la red cristalina.
- θ = Ángulo entre los rayos incidentes y los planos difractados.

Los difractogramas de los de los huesos de peces pleco y el carbonizado de hueso se obtuvieron en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, se utilizó un difractómetro de rayos X, marca Bruker modelo D8-DISCOVER con un detector PILATUS3R 100K-A. Las condiciones para realizar el análisis cristalográfico fueron de un intervalo de 2θ de 2 a 90 grados, 1 mA, 50 KVA y una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm). De acuerdo con los difractogramas obtenidos de los materiales se compararon con los patrones de difracción de diversas sustancias de la base de datos para después identificar las especies cristalinas contenidas en los materiales.

2.2.12. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico se define como un grupo de técnicas en la que la propiedad de un material es monitoreada con relación al tiempo o bien a la temperatura, dentro de una atmósfera específica, a un régimen programado de temperatura. En esta técnica se registra la pérdida de peso del material a medida en que se aumenta la temperatura, la cual puede llegar hasta 1200 °C bajo condiciones controladas como la velocidad de calentamiento y las diferentes atmosferas de reacción. Se obtienen curvas denominadas TG o termogramas y curvas de análisis termogravimétrico diferencial DTG por sus siglas en ingles.

Para la generación de los termogramas de los materiales adsorbentes se utilizó un equipo TA Instrument TGA Q500, se pesaron aproximadamente 10 mg aproximadamente del adsorbente en una canastilla de porcelana y después se colocó en el equipo de TGA con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min y se elevó la temperatura del equipo hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

2.2.13. Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS)

La espectroscopia de foto electrones de rayos X (XPS) es una técnica analítica donde se utilizan fotoelectrones excitados por la radiación de rayos X (generalmente Mg K α o Al K α) para la caracterización de superficies de materiales a una profundidad de 2-5 nm. Con esta técnica se obtiene la identificación elemental y la información sobre enlaces químicos, los cuales se derivan de la energía electrónica medida y los cambios de energía, respectivamente. El uso de vacío ultra alto (UHV) durante el análisis requiere un manejo especial de la muestra. El perfilado de profundidad es posible utilizando pulverización iónica. El límite de detección (de aproximadamente 0.1 a%) no es tan bajo como para las técnicas espectroscópicas de masas, pero la cuantificación de las mediciones del área de pico XPS es más confiable, incluso renunciando a las mediciones de muestra estándar (Oswald, 2013).

Los espectros de fotoemisión de rayos X del hueso y del carbonizado de hueso de peces pleco fueron determinados en el Centro de Instrumentación de la Universidad de Granada, con un espectrómetro Kratos Axis Ultra-DLD usando como fuente la radiación de MgK α ($h\nu = 1253.6$ eV) y un analizador hemisférico de electrones operando a 12 kV y 10 mA. Las muestras analizadas se colocaron en un porta muestras de acero y se introdujeron

en en la cámara de análisis para ser sometidas a una desgasificación a una presión menor a 10^{-8} Torr.

Se analizaron las regiones correspondientes a C, P, O, Ca, F, Cd, Cr y Pb (C_{1s} , $P_{2p3/2}$, O_{1s} , $Ca_{2p3/2}$, F_{1s} , $Cd_{2d5/2}$, $Cr_{2p3/2}$ y $Pb_{4f7/2}$). Estas señales se deconvolucionaron mediante funciones de tipo asimétricas Gaussianas-Lorentzianas para determinar el número de componentes, la ligadura de los picos (B.E.) y las áreas de estos (con el fin de su análisis cuantitativo). La energía de ligadura del pico de la región C_{1s} correspondiente a C=C se utilizó como pico de referencia para conocer la posición de los demás, otorgándole el valor de 284.6 eV y por último se realizó la asignación de picos con la bibliografía disponible.

2.2.14. Pruebas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II), Cromo (VI) y Plomo (II) sobre el hueso y carbonizado de hueso

La determinación de la capacidad de adsorción de fluoruros sobre hueso y carbonizado de hueso de peces pleco se obtuvo mediante adsorbedores de lote. El equilibrio de adsorción se realizó con el siguiente procedimiento: una masa de 0.05 g de material adsorbente y 45 mL de una solución de concentración inicial de fluoruros de 10 mg/L se pusieron en contacto dentro de un tubo de centrifuga de 50 mL (adsorbedor en lote). El adsorbedor fue sumergido parcialmente en un baño de agua con temperatura regulada. En la Figura 10 se muestra el sistema utilizado para los experimentos. La solución se agitó una vez al día durante 30 minutos sobre un agitador orbital a 90 rpm en un periodo de 7 días. El pH de la solución se mantuvo constante agregando gotas de soluciones de 0.01 N de HNO_3 o NaOH. Los experimentos fueron realizados con un pH de solución a 5.0, 7.0 y 9.0.

En el caso de la determinación de la capacidad de adsorción de metales pesados sobre el hueso y el carbonizado de hueso de peces pleco se utilizó el mismo procedimiento que para la determinación de la capacidad de adsorción de fluoruros, pero la concentración inicial de los experimentos fue de 200 mg/L de Cadmio (II) a un pH de 3.0, 4.0, 5.0 y 7.0, 200 mg/L de Cromo (VI) a un pH de 3.0, 5.0 y 7.0 o 200 mg/L de Plomo (II) a un pH de solución de 3.0, 4.0 y 5.0. Para todos los casos, las pruebas de adsorción se realizaron por triplicado.

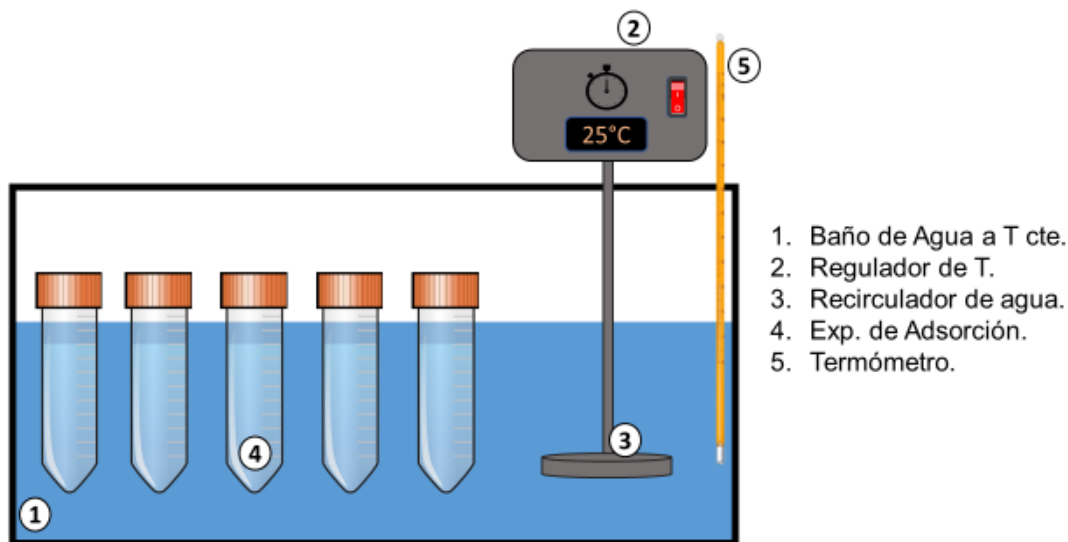


Figura 10. Esquema de los experimentos de adsorción.

2.2.15. Equilibrio de adsorción de fluoruros, Cadmio (II), Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso

La determinación de las isotermas de adsorción con los distintos contaminantes sobre el carbonizado de hueso se realizó con la siguiente metodología. Una masa de 0.1 g de material adsorbente y 45 mL de una solución de concentración inicial de fluoruros de 5 a 100 mg/L se pusieron en contacto dentro de un adsorbedor de lote (tubo de centrifuga de 50mL). En la Figura 5 se muestra el sistema utilizado en los experimentos que consiste en regular la temperatura de los adsorbedores en lote mediante un baño de agua. Los adsorbedores fueron agitados una vez al día durante 30 minutos sobre un agitador orbital a 90 rpm en un periodo de 7 días. El pH de la solución se mantuvo constante agregando gotas de soluciones de 0.01 N de HNO₃ o NaOH. Para el caso de los experimentos de adsorción de fluoruros fueron realizados con un pH de solución a 5.0, 7.0 y 9.0.

Los datos experimentales de los isotermas de adsorción de Cadmio (II) y Cromo (VI) se obtuvieron con la metodología anterior con concentraciones iniciales que variaron de 20 a 600 mg/L. Los experimentos para las isotermas de adsorción de los metales pesados fueron realizados con un pH de solución a 3.0, 4.0 y 5.0.

Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, el cual se consideró cuando dos concentraciones sucesivas a distintos tiempos no cambiaron, se determinó la capacidad de adsorción de cada material con los diferentes adsorbatos mediante la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0) - (C_f)}{m} * V \text{ Ec. 12}$$

Donde:

- q = Capacidad de adsorción (mg/g).
- C_0 = Concentración inicial de la solución (mg/L).
- V = Volumen de la solución (L).
- C_f = Concentración final de la solución (mg/L).
- m = Masa utilizada de material adsorbente (g).

2.2.16. Cinéticas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II) y Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso

Las cinéticas de adsorción de fluoruros se realizaron en un adsorbedor de lote (matraz Erlenmeyer de 500 mL). Para estos estudios, se colocaron 0.25, 0.5 o 1.0 g de adsorbente en el adsorbedor de lote y se agregaron 500 mL de una solución de concentración inicial de fluoruros de 100 mg/L a un pH de 5.0. Este pH se obtuvo mezclando volúmenes necesarios de soluciones 0.01 N de HNO₃ o NaOH. Los adsorbedores en lote se colocaron sobre un agitador orbital a 100 rpm. Las cinéticas de adsorción se realizaron T= 25 °C, el sistema utilizado para los experimentos se muestra en la Figura 11. Periódicamente, se tomó una alícuota de 1 mL en diferentes tiempos y se analizó para determinar la concentración de fluoruros.

Las cinéticas de adsorción de Cadmio (II) sobre el carbonizado de hueso de peces pleco se realizó con el sistema anterior con una solución de concentración inicial de Cadmio (II) de 500 mg/L a un pH de 5.0. Mientras que las cinéticas de adsorción de Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso se realizaron con una solución de concentración inicial de Cromo (VI) de 200 mg/L a un pH de 5.0

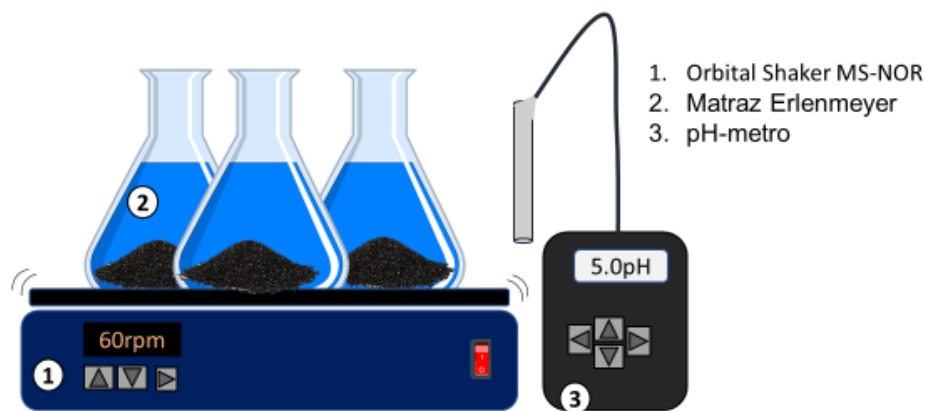


Figura 11. Esquema del sistema utilizado para las cinéticas de adsorción.

2.2.17. Determinación de fluoruros en solución acuosa

Para estimar la concentración de fluoruros en solución acuosa se utilizó un electrodo selectivo al ión fluoruro. Este método electrométrico empleado se utiliza para medir al ión fluoruro en solución en el intervalo de concentraciones de 0.02 mg/L hasta soluciones saturadas, este método no puede medir al ión fluoruro ligado o formando complejos. Para evitar interferencias de acomplejamiento, se debe agregar una solución de alta fuerza iónica (TISAB) la cual contiene un quelato que deshace los posibles complejos del fluoruro (Rivera-Huerta & Martín-Dominguez, 2011).

La concentración de fluoruros se determinó mediante una curva de calibración con 7 soluciones estándares con concentraciones de 0.2 a 10 mg/L. Los estándares fueron preparados agregando el volumen necesario de la solución patrón y 25 mL de TISAB para luego ser aforados con agua desionizada en matraces volumétricos de 50mL. Las soluciones estándares fueron transferidas a envases de polipropileno y se registró el voltaje de cada solución. Previamente el potenciómetro se calibró a 0 mV con una solución estándar de 2 mg/L. La curva de calibración se obtiene graficando la concentración del fluoruro contra el potencial y los datos se ajustan mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Log } C = a(mV) + b \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

a y b = Constantes de ajuste.

C = Concentración del fluoruro (mg/L).

mV = Potencial medido (mV).

Para la determinación de la concentración de fluoruros en las muestras, primero se agregaron 5 mL de la muestra en un vaso de polipropileno y luego 5 mL de TISAB y se dejó agitando por 1 minuto para posteriormente leer su potencial. Después se calculó la concentración por medio de la ecuación de la curva de calibración multiplicando por el factor de dilución correspondiente.

2.2.18. Determinación de metales pesados en solución acuosa

La determinación de las concentraciones de Cadmio (II), Cromo (VI) y Plomo (II) en solución acuosa se realizó por espectroscopia de absorción atómica midiendo la absorbancia en un espectrómetro de doble haz, modelo Varian Spectra AA-220. Las concentraciones fueron calculadas con curvas de calibración de 8 soluciones estándar con concentraciones entre 10 y 300 mg/L. Las mediciones se realizaron un tipo de flama Aire-Acetileno y con un flujo de 3.5 y 1.5 L/min respectivamente, para la lectura del Cadmio (II) se utilizó una longitud de onda de 326.1 nm, para el Plomo (II) de 283.3 nm y para el cromo de 357.9 nm.

2.3. Resultados y Discusión

2.3.1. Propiedades de Textura

Las propiedades de textura determinadas (área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de los poros) para el hueso y el carbonizado de hueso se muestran en la Tabla 6. Se puede observar que, al carbonizar el hueso, el área específica y el volumen de poro se incrementan hasta 87 y 41 veces, respectivamente. Este aumento se atribuye a la descomposición de la materia orgánica y a la formación de la hidroxiapatita (Cheung et al., 2001).

En la última década, se han realizado diversos estudios donde se reportaron algunas propiedades de textura de carbonizado de hueso de ganado vacuno, bovino y de peces las cuales se pueden apreciar en la Tabla 6. La temperatura de carbonización de los materiales mencionados en la Tabla 6 se encuentran en un rango de 400 a 500 °C. El área específica encontrada por los autores en el carbonizado de hueso varió desde 85 hasta 114.2 m²/g. Por

su parte, el área específica encontrada en este trabajo fue mayor que las reportadas siendo de 165.6 m²/g.

El diámetro promedio de poro del hueso y del carbonizado de hueso fueron de 15.1 y 7.2 nm, respectivamente. Según la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés IUPAC) el hueso y el carbonizado de hueso de peces pleco pertenecen a materiales mesoporos por tener poros entre 2 y 50 nm. El diámetro promedio de poro de carbonizado de hueso registrado por otros autores es similar al obtenido en este trabajo, lo anterior se observa en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades de textura del hueso y de carbonizados de hueso.

Material	Temperatura de Carbonización (°C)	Área específica (m ² /g)	Diámetro de Poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Referencia
Hueso de peces pleco	-	1.9	15.1	0.0073	Este estudio
Carbonizado de hueso de peces pleco	500	165.6	7.2	0.2993	Este estudio
Carbonizado de ganado vacuno y bovino	400	92.5	15.5	0.36	Ghanizadeh & Asgari (2011)
Carbonizado de ganado vacuno y bovino	450	105.2	13.95	0.367	Rezaee, Rangkooy, Jonidi-Jafari, & Khavanin (2013)
Carbonizado de ganado vacuno	400	85	ND	ND	Dimović, Smičiklas, Plečaš, Antonović, & Mitrić (2009)
Carbonizado de huesos de pescado	500	111	ND	ND	Brunson & Sabatini (2009)
Carbonizado de ganado vacuno	400	114.2	9.6	0.294	Patel, Han, Qiu, & Gao (2015)

ND: Dato no disponible.

En la Figura 12 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ sobre el hueso (a) y el carbonizado de hueso de peces pleco (b). La isoterma obtenida del hueso de acuerdo con la IUPAC corresponde al tipo III que se presenta en materiales macroporosos o no porosos.

Mientras que la isoterma del carbonizado de hueso pertenece al tipo IV el cual es característico de materiales mesoporosos, el comportamiento inicial de este tipo de isoterma consiste en formar una monocapa, para después mostrar un comportamiento de formación de multicapas hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo a una presión máxima (Rojas, Díaz, Medina, & Rodríguez, 2012).

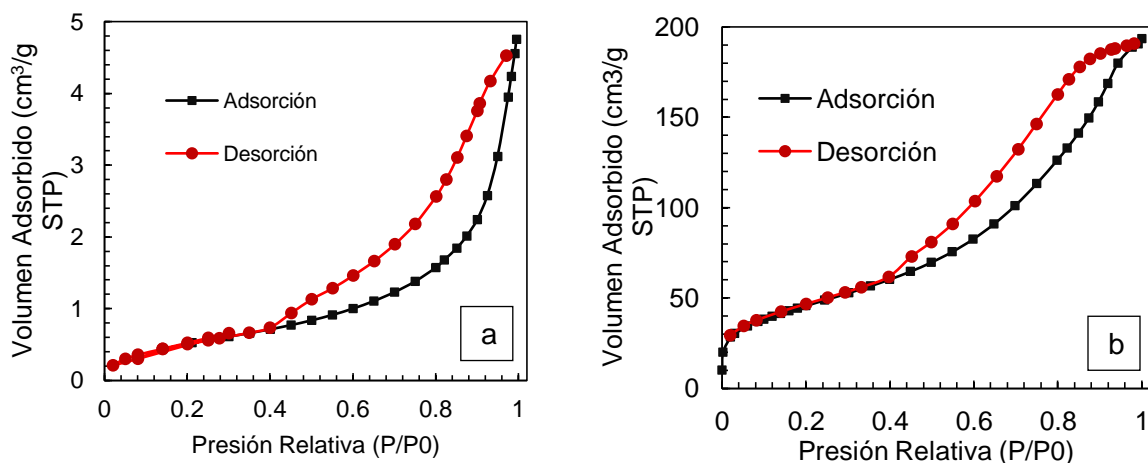


Figura 12. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 sobre el hueso (a) y el carbonizado de hueso (b).

2.3.2. Sitios ácidos y básicos

La concentración de sitios ácidos y de sitios básicos del hueso y del carbonizado de hueso se presenta en la Tabla 7. Se puede apreciar que la cantidad los sitios básicos es mayor a la cantidad de sitios ácidos por lo que el punto de carga cero de ambos materiales corresponde a un pH básico.

Tabla 7. Concentraciones de los sitios ácidos y básicos de los materiales.

Material	Sitios básicos (meq/g)	Sitios ácidos (meq/g)	PCC
Hueso	3.2	2.61	6.8
Carbonizado	2.56	2.19	8.0

2.3.3. Punto de Carga Cero

En la Figura 13 se presentan los puntos de carga cero (PCC) obtenidos para el hueso y para el carbonizado de hueso. El PCC corresponde al punto donde el pH final en función del pH inicial corta con la diagonal en la gráfica. El PCC es el pH al cual la carga neta del material es neutra, es decir, donde las concentraciones de H^+ y OH^- en la superficie son iguales. Cuando el pH de la solución es menor al PCC, la carga superficial del material es positiva y cuando el pH de la solución es mayor, la carga superficial del material es negativa (Babić et al., 1999).

Los valores de PCC del hueso y del carbonizado de hueso fueron de 6.8 y 8.0, respectivamente. En varios estudios se ha determinado el PCC de carbonizados de huesos de diferentes animales, y este varió en un intervalo de 7.5 a 8.4 (Brunson & Sabatini, 2009; Martins et al., 2017; Mendoza-Castillo et al., 2015; Medellín-Castillo, Leyva-Ramos, Padilla-Ortega, Ocampo-Perez, & Berber-Mendoza, 2014; Jia et al., 2018). El valor encontrado del PCC en el carbonizado de hueso de peces pleco se encuentra dentro de los reportados en la literatura.

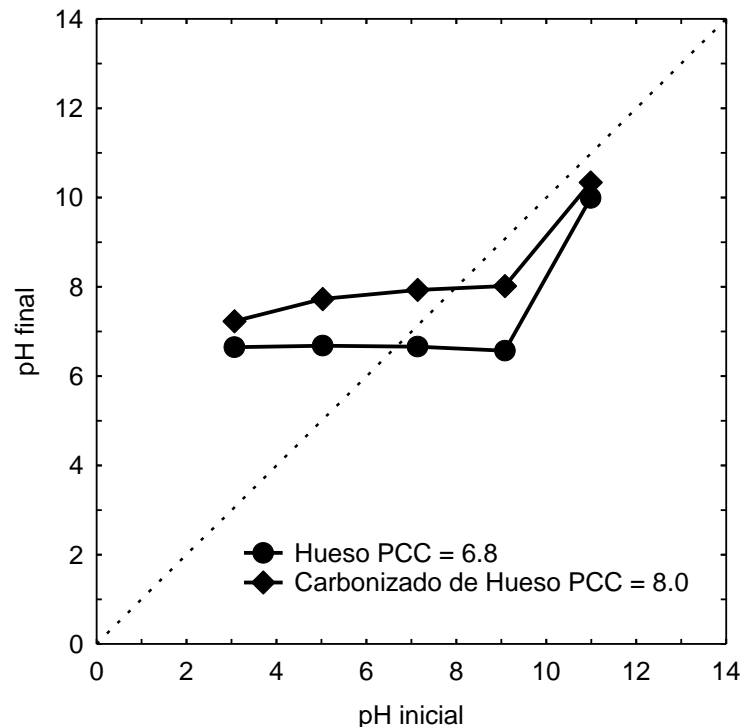
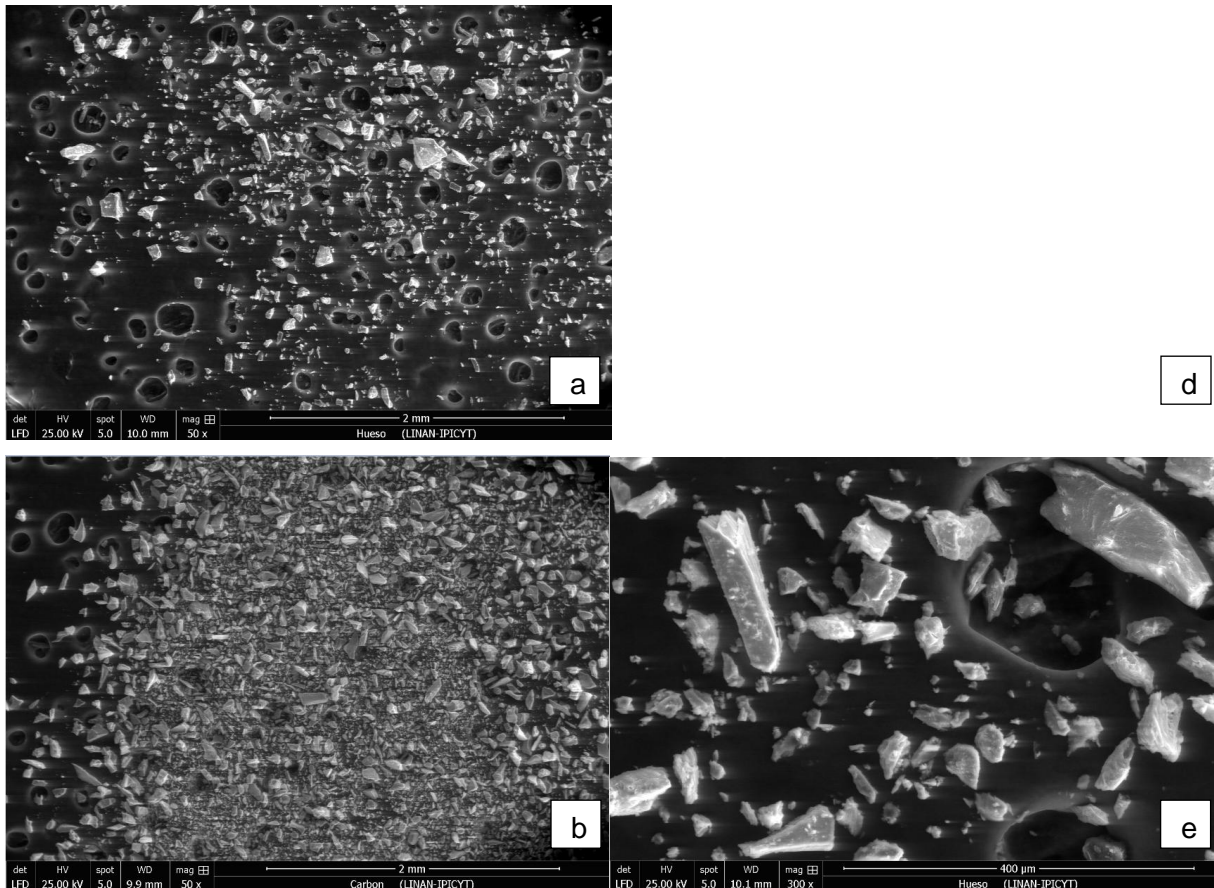


Figura 13. Punto de carga cero del hueso y el carbonizado de hueso de peces pleco.

2.3.4. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La superficie y la morfología de los huesos y el carbonizado de hueso fueron observadas mediante un Microscopio Electrónico de Barrido. Las fotomicrografías obtenidas de los materiales se presentan en la Figura 14. En las Figuras 11 (a) (b) y (c) se muestran las partículas de los huesos de peces pleco a diferentes aumentos de 50x 300x y 1300x, respectivamente. Se observa que las partículas de hueso tienen una forma irregular y superficie rugosa y que la distribución del tamaño de partículas no es uniforme ya que varía en un rango de 8 a 200 μm . En las Figuras 14 (d) (e) y (f) se presentan las fotomicrografías de las partículas del carbonizado de huesos a distintos aumentos de 50x 300x y 1300x, respectivamente, estas partículas también presentan forma irregular y superficie rugosa. La distribución del tamaño de partícula no es homogénea ya que hay partículas desde los 4 μm hasta los 150 μm .



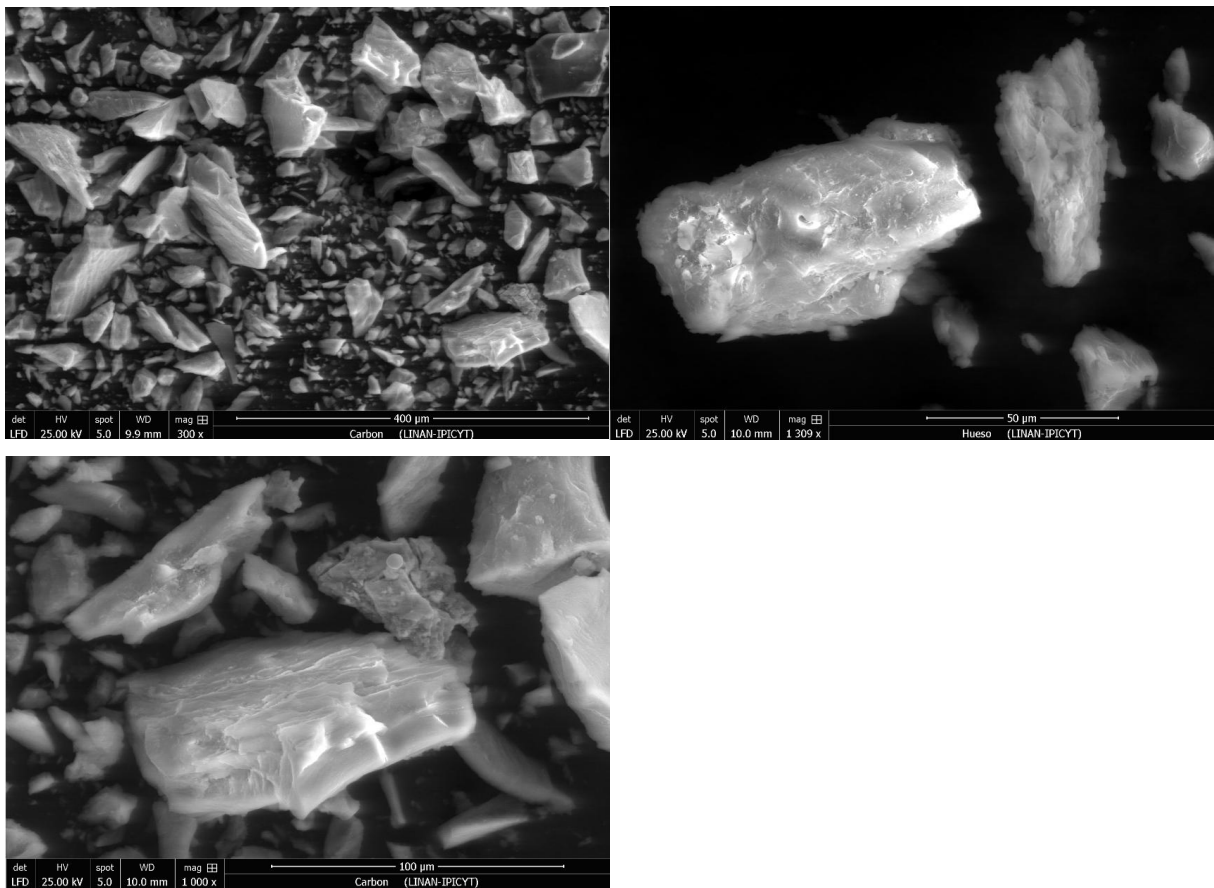


Figura 14. Fotomicrografías del hueso de peces pleco 50x (a) 300x (b) 1300x (c) y del carbonizado de hueso 50x (d) 300x (e) 1000x (f).

También, se realizó un análisis elemental para conocer la composición química elemental de la superficie de los huesos de peces pleco y el carbonizado de hueso mediante el microanálisis de fluorescencia de rayos X acoplado al MEB. De acuerdo con la Figura 15 (a) el análisis elemental reveló que los huesos de peces pleco están constituidos por 29.06, 38.42, 0.48, 0.09, 0.13, 9.34, 0.25 y 22.23 % de C, O, Na, Mg, Al, P, Cl y Ca, respectivamente

En el caso del carbonizado de hueso de peces pleco, el análisis químico elemental obtenidos por microanálisis de fluorescencia de rayos X se muestra en la Figura 15 (b) donde se presentan los picos correspondientes a los elementos C, O, Na, Mg, Al, P y Ca. Según el análisis de la composición química elemental el carbonizado de hueso está constituido por 14.53, 43.12, 1.03, 0.17, 0.5, 11.5 y 29.16 % de C, O, Na, Mg, Al, P y Ca, respectivamente.

El contenido de las muestras de huesos de peces pleco y del carbonizado de hueso presentan los elementos anteriormente mencionados debido a la presencia de hidroxiapatita en los huesos $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ (Mendoza-Castillo et al., 2015), carbón y calcita CaCO_3 (Rezaee et al., 2013). La composición química elemental del carbonizado de hueso de peces pleco resultó ser similar a la de otros trabajos donde se empleó carbonizado de hueso de ganado vacuno (Medellin-Castillo et al., 2014).

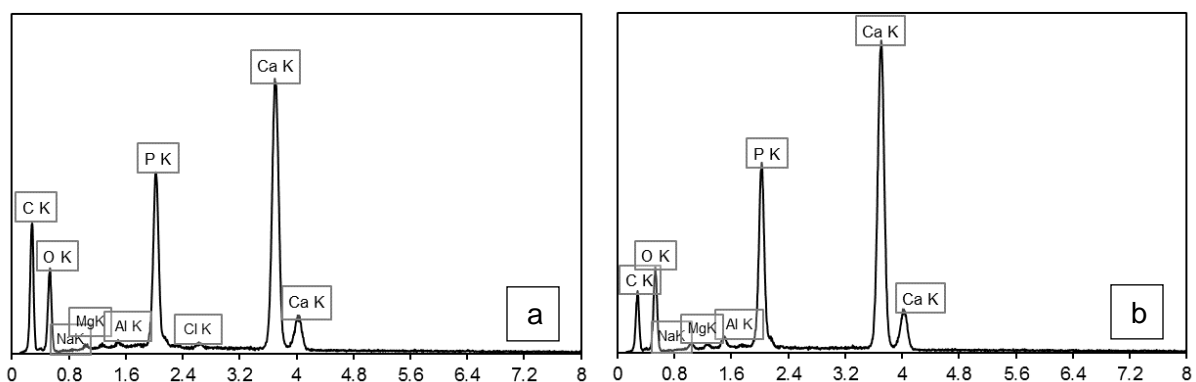


Figura 15. Espectros de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de una partícula de hueso (a) y de una partícula carbonizado de hueso de peces pleco (b).

Se obtuvieron fotomicrografías y espectros de fluorescencia de rayos X del carbonizado de hueso saturados con los adsorbatos utilizados en los estudios de equilibrio y cinética de adsorción (F, Cd (II) y Cr (VI)) y del carbonizado de hueso donde el Pb (II) fue precipitado por el material. En la Figura 16 se muestra la fotomicrografía del carbonizado de hueso saturado con fluoruro a un aumento de 1000x y su espectro de fluorescencia de rayos X. En la fotomicrografía se puede observar que el tamaño de partícula no es uniforme y que la morfología de las partículas no presenta algún cambio con respecto al partículas de carbonizado de hueso sin saturar. El análisis elemental reveló la presencia de los elementos C, O, F, Na, Mg, Al, P, Ca y Zn. Lo cual confirmó la presencia del flúor en la superficie del carbonizado de hueso, también aparece el elemento Zn lo que se debe a una posible contaminación por otras muestras del laboratorio.

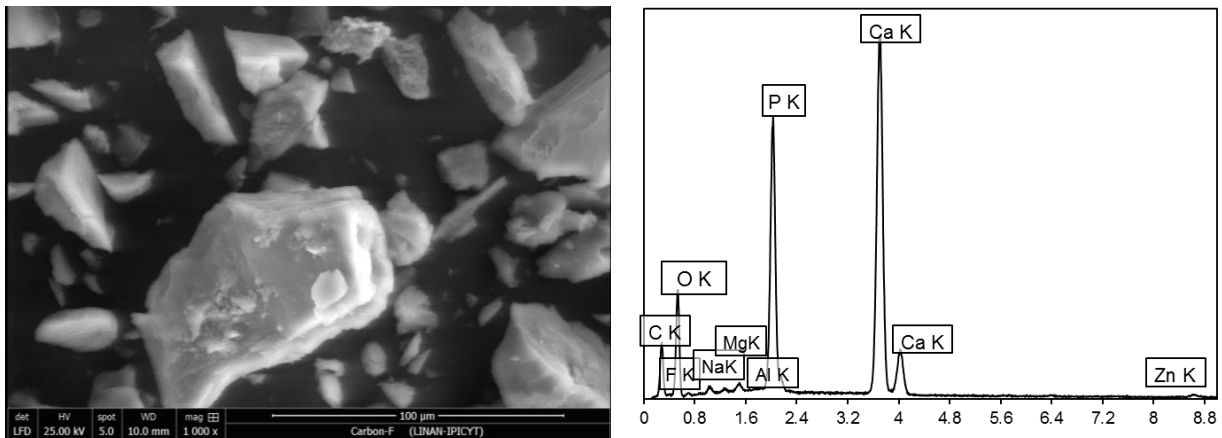


Figura 16. Fotomicrografía del carbonizado de hueso de peces pleco saturado con fluoruro 1000x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la muestra.

En la Figura 17 se presenta la fotomicrografía del carbonizado de hueso saturado con Cd (II) a un aumento de 600x y su respectivo espectro de fluorescencia de rayos X. En la fotomicrografía se puede observar como el color de las partículas de carbonizado es en su mayor parte de la superficie homogéneo con un brillo más intenso en las orillas, la superficie rugosa de partículas de carbonizado se mantiene después de la adsorción de Cd (II). El análisis químico elemental obtenido por microanálisis de fluorescencia de rayos X mostró la presencia de los elementos C, O, Na, Al, P, Cd y Ca. Este análisis se realizó de manera general en toda zona donde se tomó la fotomicrografía, lo que nos indica que el Cd (II) está presente en la superficie del material.

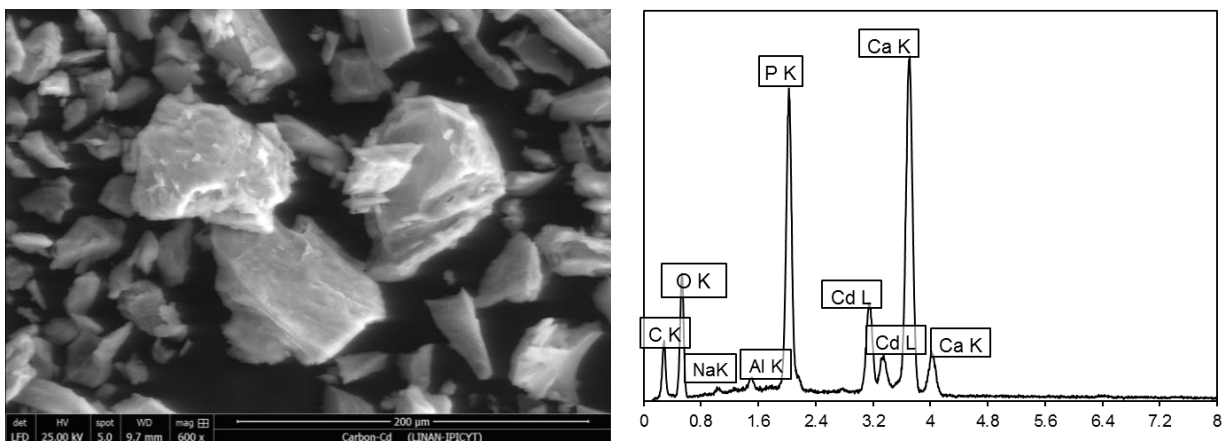


Figura 17. Fotomicrografía del carbonizado de hueso de peces pleco saturado con Cadmio (II) 600x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la muestra.

En la Figura 18 se muestra la fotomicrografía del carbonizado de hueso saturado con Cr (VI) a un aumento de 500x y su respectivo espectro de fluorescencia de rayos X. En la foto micrografía de pueden observar ciertas partículas brillan más que el resto, lo cual se

debe a la presencia de metales como el Zn y el Cr. La presencia de estos elementos se reveló con el análisis elemental y se observa que en el espectro aparecen los elementos Ca, C, O, Na, Zn, Al y P. Con esto se confirma la presencia del Cr en la superficie del carbonizado de hueso. Las partículas con mayor brillo reportan la presencia de Zn, el se encuentra presente por una posible contaminación del material con el horno tubular al momento de la síntesis.

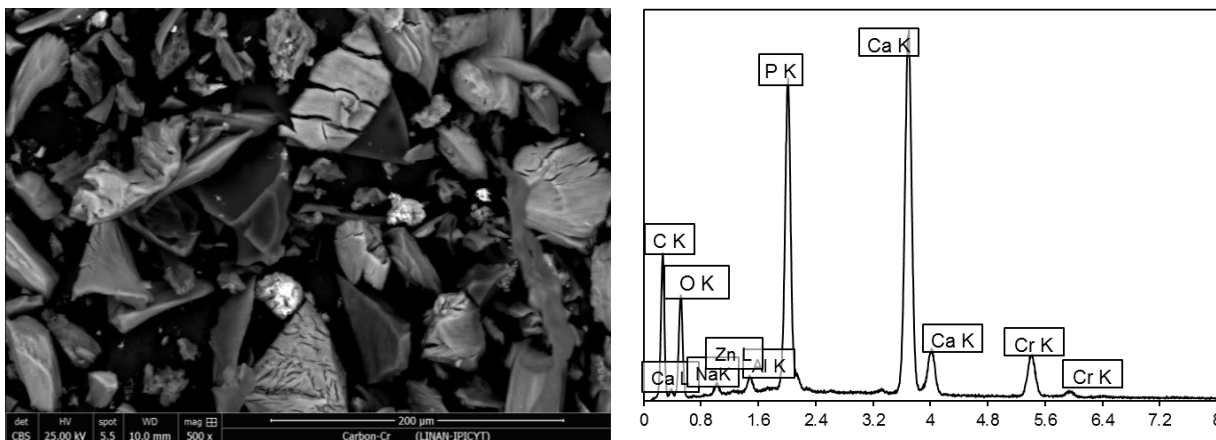


Figura 18. Fotomicrografía del carbonizado de hueso de peces pleco saturado con Cromo (VI) 500x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la muestra.

En la Figura 19 se muestran las fotomicrografías del carbonizado de hueso saturadas con plomo a distintos aumentos 500x (a), 5 000x (b) y 25 000x (c), así como su respectivo espectro de fluorescencia de rayos X (d). En las fotomicrografías se puede observar que en algunas partes de la superficie de las partículas de carbonizado de hueso se encuentran otras que brillan, conforme la imagen va ampliándose se puede observar que sobre la superficie se formaron sólidos alargados. Estos sólidos se atribuyen al plomo precipitado que queda en el material luego de retirar la solución ya que por la presencia de hidroxiapatita que al entrar en contacto con el plomo y fosfatos, estos reaccionan y precipitan al plomo y forman el compuesto $[Pb_5(PO_4)_3OH]$ (Miretzky & Fernandez-Cirelli, 2008). La morfología de los sólidos formados en la superficie del material concuerda con la de la piromorfita reportada en la bibliografía (Topolska, Manecki, Bajda, Borkiewicz, & Budzewski, 2016). El análisis elemental reveló la presencia de los elementos Ca, C, O, Na, Al, P, Pb y Cl donde la presencia del plomo se debe al precipitado que quedó acumulado en la superficie al retirar la solución.

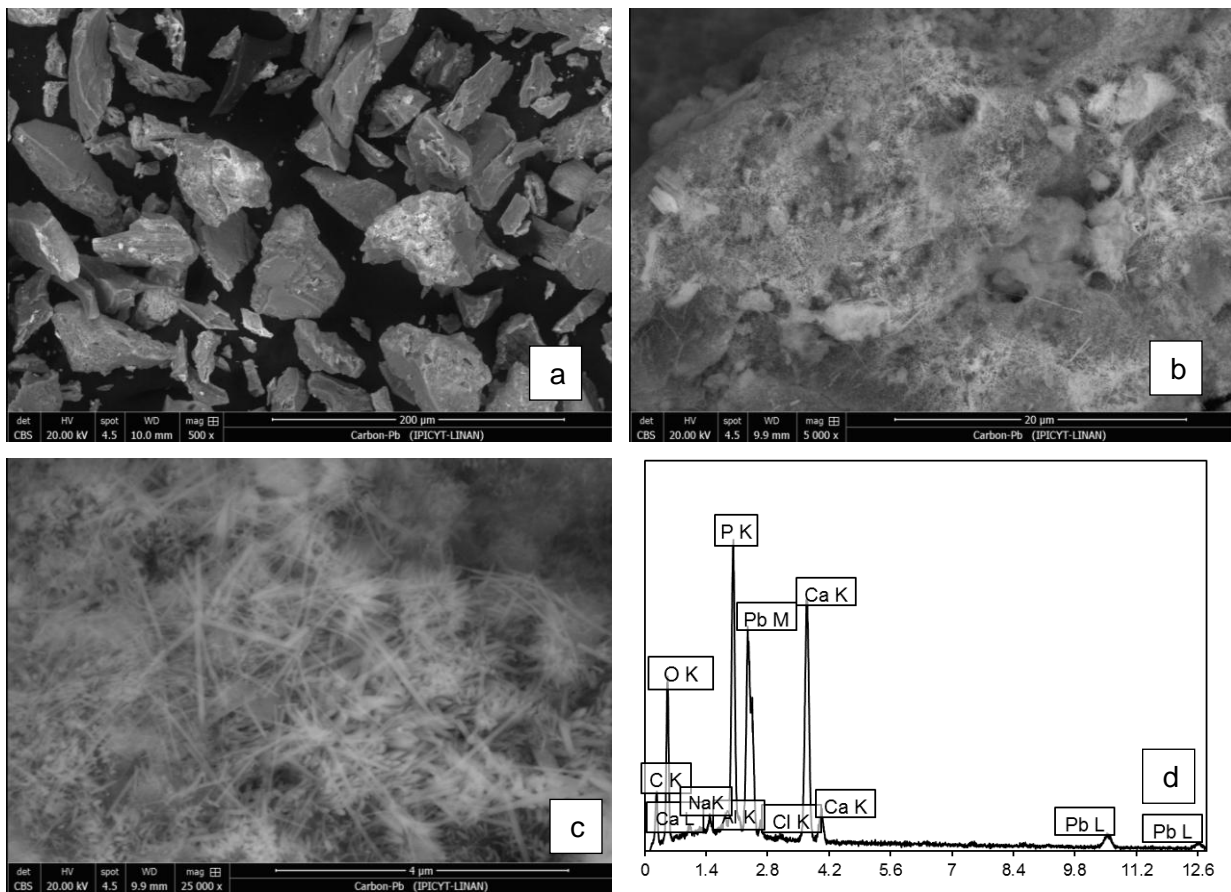


Figura 19. Fotomicrografías del carbonizado de hueso de peces pleco saturado con Plomo (II) 500x (a) 5000x (b) y 25 000x (c) y el espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la muestra (d).

2.3.5. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja

La caracterización por espectroscopia infrarroja se realizó con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en el hueso y el carbonizado de hueso de peces pleco. En la Figura 20, se muestra el espectro infrarrojo correspondiente al hueso y al carbonizado de hueso. En los espectros del hueso y del carbonizado de hueso se aprecian picos específicos que corresponden a vibraciones del grupo PO_4^{3-} , estos se ubican en las bandas 1018 y 1090 cm^{-1} (Medellin-Castillo et al., 2016), se puede apreciar que estas bandas aumentan su intensidad en el carbonizado de hueso. Los picos que se encuentran en las bandas 874 , 1410 y 1442 cm^{-1} pertenecen al grupo CO_3^{2-} (Zúñiga-Muro et al., 2017). En el espectro del hueso se observa un pico en la banda 1648 cm^{-1} el cual se atribuye al agua adsorbida (Piña, Murguía, Palma, & Lima, 2006), este pico no se hace presente en el espectro del carbonizado de hueso debido al tratamiento térmico del material. El pico de la banda 1554

cm^{-1} se atribuye a los grupos proteína $\text{C}=\text{O}$ y colágeno $\text{C}=\text{C}$ presentes en los huesos (Álvarez, Rodríguez, Romanek, Gaines, & Congdon, 2006), este pico se pierde después del proceso de carbonización debido a la degradación de materia orgánica.

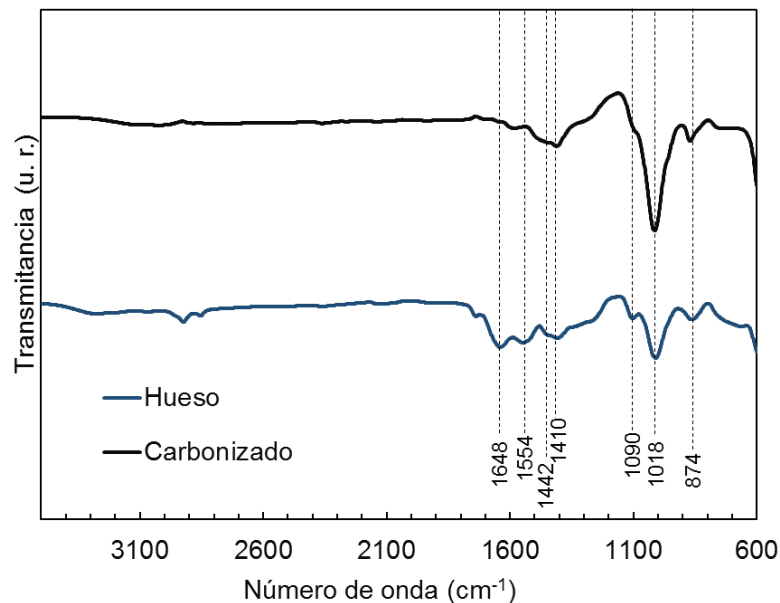


Figura 20. Espectro infrarrojo del hueso de peces pleco y del carbonizado de hueso.

2.3.6. Análisis por Difracción de Rayos X

Las estructuras cristalinas del carbonizado de hueso fueron analizadas mediante difracción de rayos X. En la Figura 21 se presenta el difractograma del hueso (a) y del carbonizado de hueso de peces pleco (b). Se utilizó la base de datos del software Match! (Crystal Impact Inc.) para identificar la fase cristalina que presenta el material. De acuerdo con la base de datos los picos máximos característicos tanto del hueso como del carbonizado de hueso pertenecen a la hidroxiapatita, en el difractograma se observan líneas rojas las cuales pertenecen a los picos e intensidad característicos de la hidroxiapatita. Se puede apreciar que cuando el hueso se somete al proceso de carbonización los picos característicos adquieren una intensidad más definida ya que se pierde materia orgánica y se obtiene más cristalinidad por el contenido de hidroxiapatita. Estos resultados coinciden con los reportados en la bibliografía (Medellín-Castillo et al., 2020; Wang, Liu, Yao, Han, & Liu, 2019).

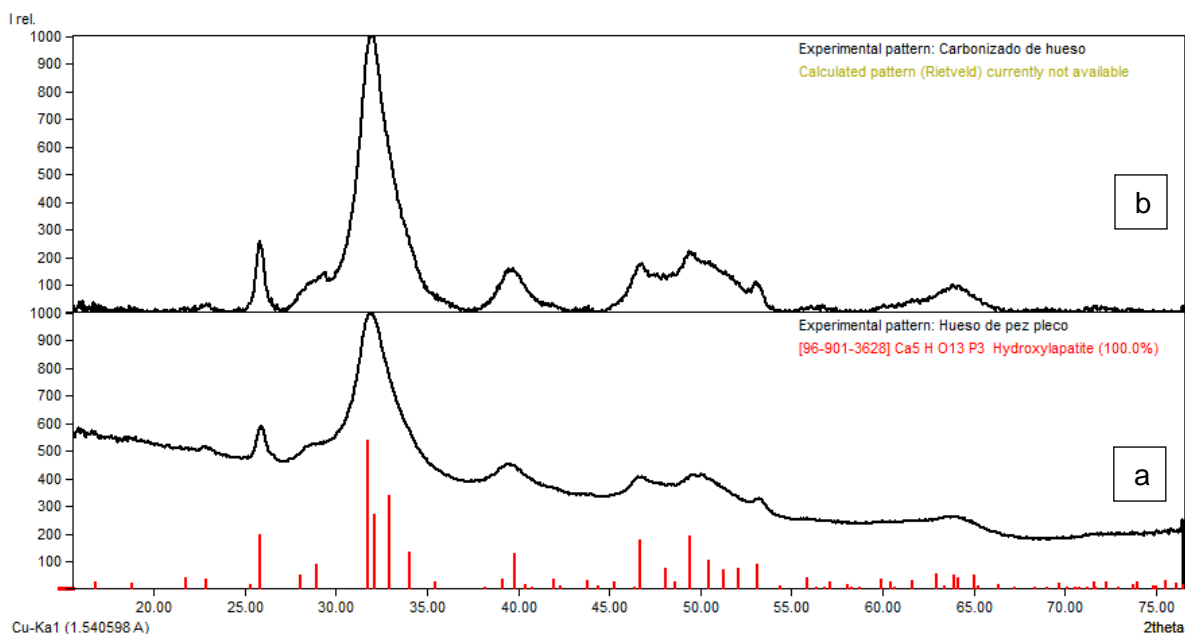


Figura 21. Difractogramas del hueso (a) y del carbonizado de hueso de peces pleco (b).

La estructura cristalina del carbonizado de hueso saturado con fluoruro fue analizada mediante difracción de rayos X. En la Figura 22 se presenta el difractograma del carbonizado de hueso sin saturar (a) y del carbonizado de hueso saturado con fluoruro (b). Se utilizó la base de datos del software Match! (Crystal Impact Inc.) para identificar la fase cristalina que presenta el material y de acuerdo con el difractograma obtenido de la muestra se identificó la presencia de fluorapatita. Las líneas rojas que se muestran en la parte inferior de los difractogramas representan los picos característicos y la intensidad de la fluorapatita. Al ocurrir la adsorción del flúor sobre el carbonizado de hueso, este presenta una mayor cristalinidad que se puede observar en los difractogramas donde los picos con el material saturado se encuentran más definidos y con mayor intensidad. La presencia de la fluorapatita en la muestra se debe a que durante los experimentos de remoción de fluoruro algunos iones F^- remplazan cierta parte de los iones OH^- (Rojas-Mayorga et al., 2015).

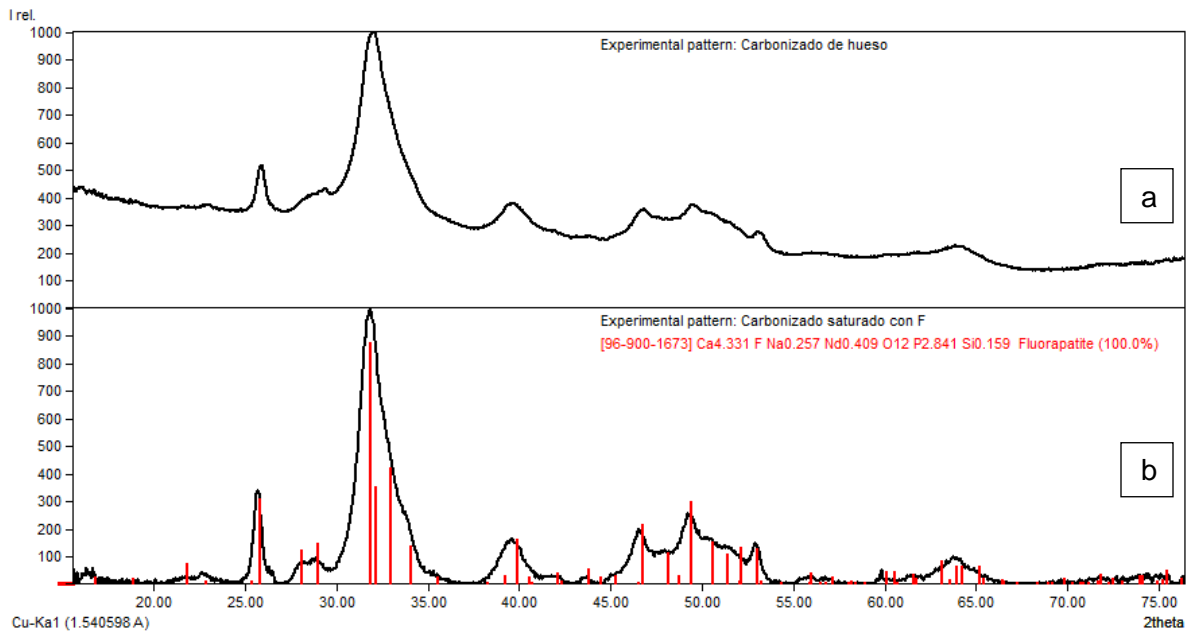


Figura 22. Difractogramas del carbonizado de hueso sin saturar (a) y del carbonizado de hueso con fluoruro (b).

En la Figura 23 se presenta el difractograma del carbonizado de hueso sin saturar (a), del carbonizado de hueso saturado con Cadmio (II) (b) y el difractograma de carbonizado de hueso saturado con Cromo (VI). Las líneas rojas ubicadas en la parte inferior de los difractogramas señalan los picos e intensidad característica de la hidroxiapatita, material del cual está constituido principalmente el carbonizado de hueso. Esta fase fue identificada por medio de la base de datos del software Match! (Crystal Impact Inc.). Se puede observar que las muestras de carbonizado de hueso saturadas con Cadmio (II) y con Cromo (VI) no presentaron cambios significativos respecto al material sin saturar.

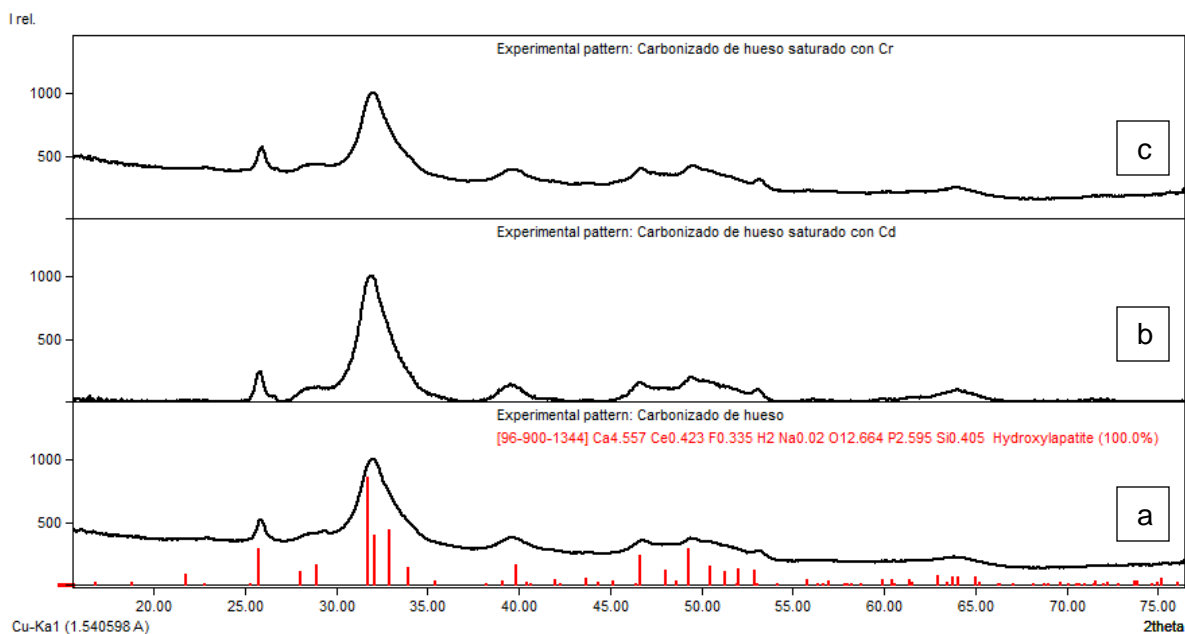


Figura 23. Difractogramas del carbonizado de hueso sin saturar (a), de carbonizado de hueso saturado con Cd (b) y de carbonizado de hueso saturado con Cr (VI) (c).

Se realizó un análisis de la estructura cristalina del carbonizado de hueso saturada con plomo y el difractograma obtenido se muestra en la Figura 24. Al realizar los experimentos de adsorción de Plomo (II) sobre carbonizado de hueso se observó la precipitación del metal en la solución debido a un cambio drástico de pH el cual se atribuye a la reacción del plomo con el contenido de hidroxiapatita del carbonizado formando el compuesto $[Pb_5(PO_4)_3OH]$ (Miretzky & Fernandez-Cirelli, 2008). Se realizó una identificación de fases cristalinas por medio de la base de datos del software Match! (Crystal Impact Inc.) en la que se detectaron las fases de hidroxiapatita y de piromorfita, los picos y la intensidad características de estas fases se muestran en la parte inferior de los difractogramas con líneas rojas y azules respectivamente. Se puede observar que en el difractograma del carbonizado de hueso saturado con plomo se presentan picos además de los de la hidroxiapatita picos pertenecientes a la piromorfita.

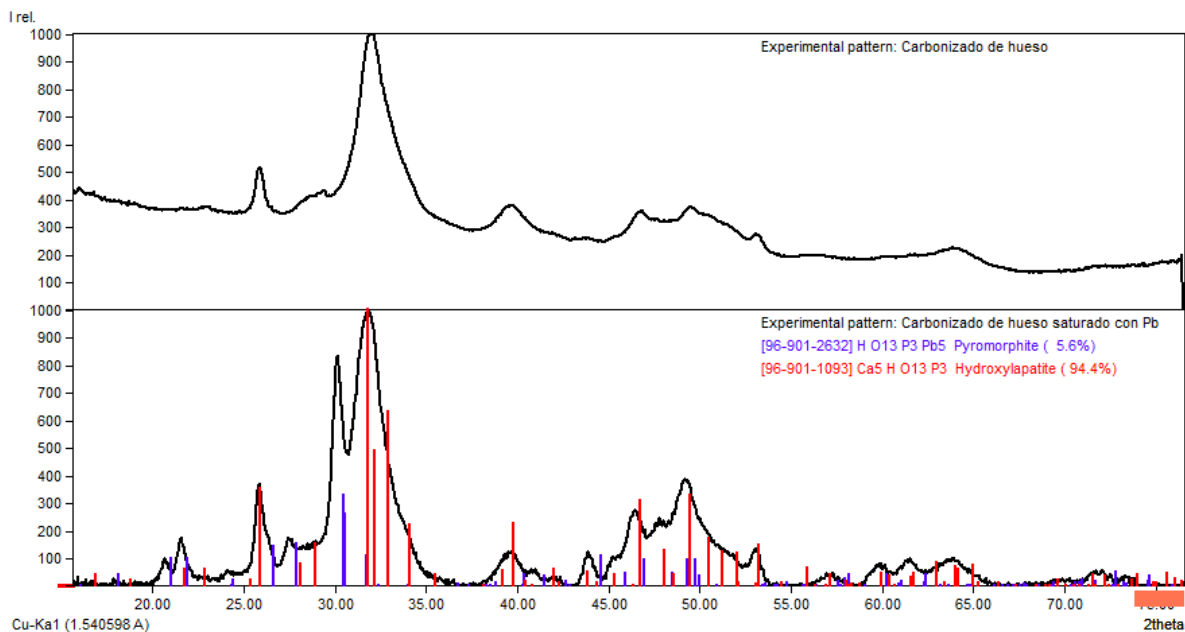


Figura 24. Difractogramas del carbonizado de hueso sin saturar (a), de carbonizado de hueso saturado con Pb (b).

2.3.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 25 se muestra las curvas de porcentaje de pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso obtenidas de la muestra de hueso de peces pleco. De acuerdo con la curva de porcentaje de pérdida de peso el porcentaje de pérdida del hueso es de 44.79% lo cual se atribuye a la cantidad de materia orgánica que hay en el hueso. Al observar la curva de la velocidad de pérdida de peso se presentan picos en 28.32 y 73.34 °C, los cuales se encuentran en el rango de temperatura de 40 a 200 °C que corresponde a la primera etapa de degradación donde ocurre la evaporación del agua adsorbida en el material (Hoesel, Reidsma, Os, & Megens, 2019). El contenido de agua en los huesos puede deberse a la adsorción de moléculas del agua de la atmosfera en los huesos de peces pleco. La segunda etapa se observa en el pico de 321.25 °C que se sitúa en el rango de temperatura de 300 a 500 °C, en este rango hay una fragmentación de macromoléculas, la pérdida de guanina y otras materias orgánicas. Posterior a los 700 °C se registró una pérdida de peso en un rango de temperatura de 600 hasta 800 °C lo cual se atribuye a la descarbonización y formación de elementos gaseosos que finalmente condujeron la formación de residuos inorgánicos que consisten en hidroxiapatita descomponiéndose (Intan Shafinaz, Jiun Yi, Mohd Hasbi, & Gaanty Pragas, 2019). La pérdida de peso alcanzó el equilibrio después de los 800 °C.

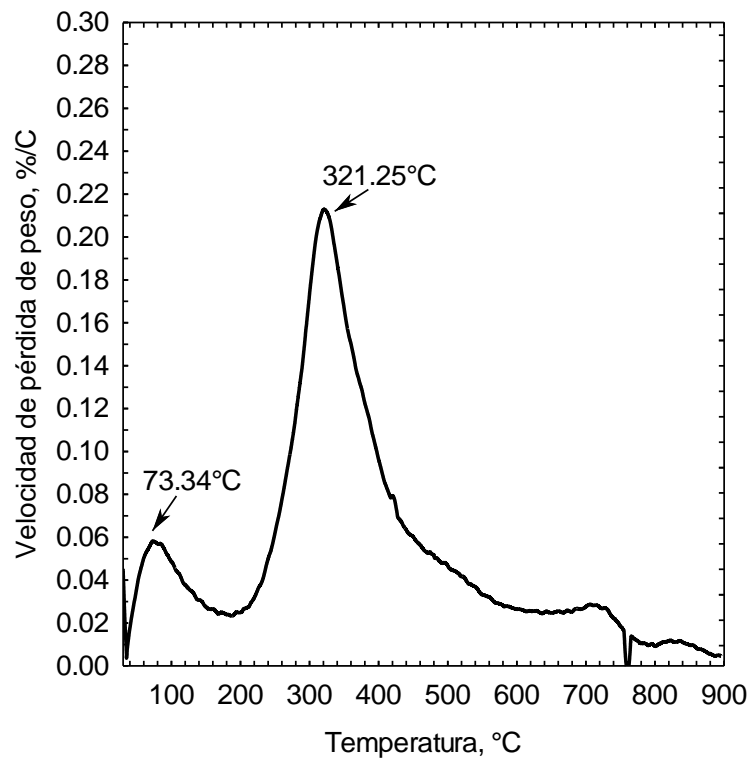
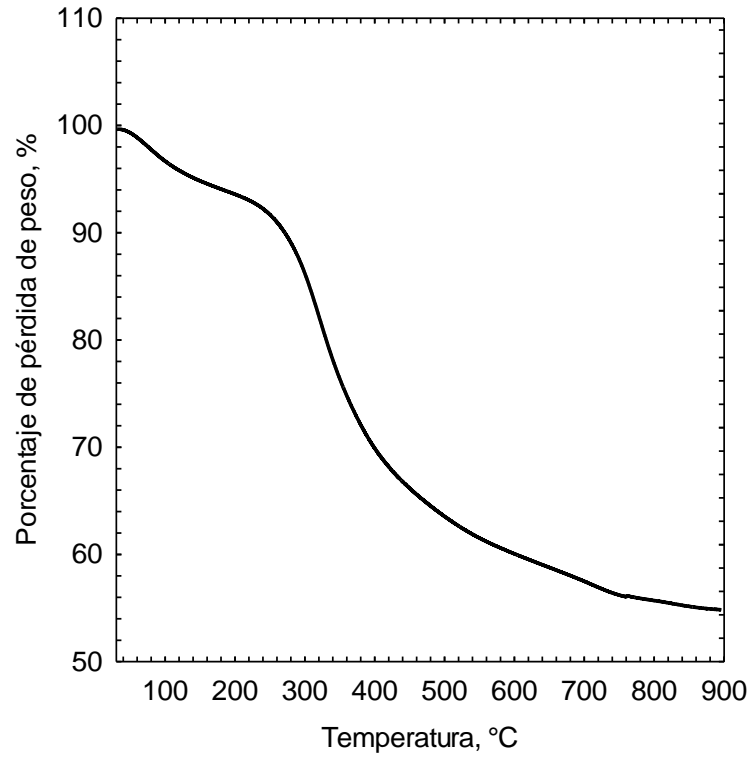


Figura 25. Curvas del análisis termogravimétrico de la muestra de hueso de peces pleco % de pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso.

En la Figura 26 se muestra las curvas de porcentaje de pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso obtenidas de la muestra de carbonizado de hueso de peces pleco. De acuerdo con la curva de porcentaje de pérdida de peso el porcentaje de pérdida del carbonizado de hueso es de 22.11%, porcentaje menor al del hueso ya que este al ser carbonizado a 500 °C pierde una gran cantidad de materia orgánica. En la curva de la velocidad de pérdida de peso se observa un pico en la temperatura 68.63 °C donde la pérdida de peso es relativamente baja en la primera etapa debido a la evaporación de sustancias volátiles principalmente por la humedad contenida en el material. El siguiente pico se registra en 426.37°C ocurre en la segunda etapa (en un rango de temperatura de 300 a 500 °C), puede atribuirse a la descomposición de múltiples sustancias orgánicas. Por ejemplo, las cadenas moleculares de las moléculas de colágeno están rotas (M. Wang et al., 2019). El siguiente pico se presenta en 619.86 °C donde de acuerdo con estudios previos ocurre la deshidroxilación de la hidroxiapatita (en el rango de temperatura de 600 a 800 °C) (Medellín-Castillo et al., 2020). Finalmente, la pérdida de peso alcanza el equilibrio al pasar los 800°C.

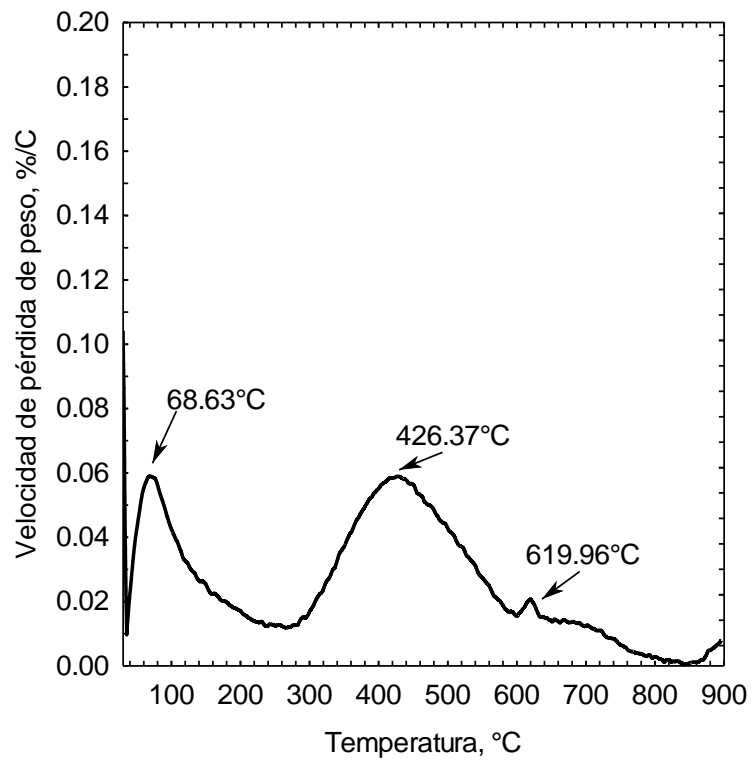
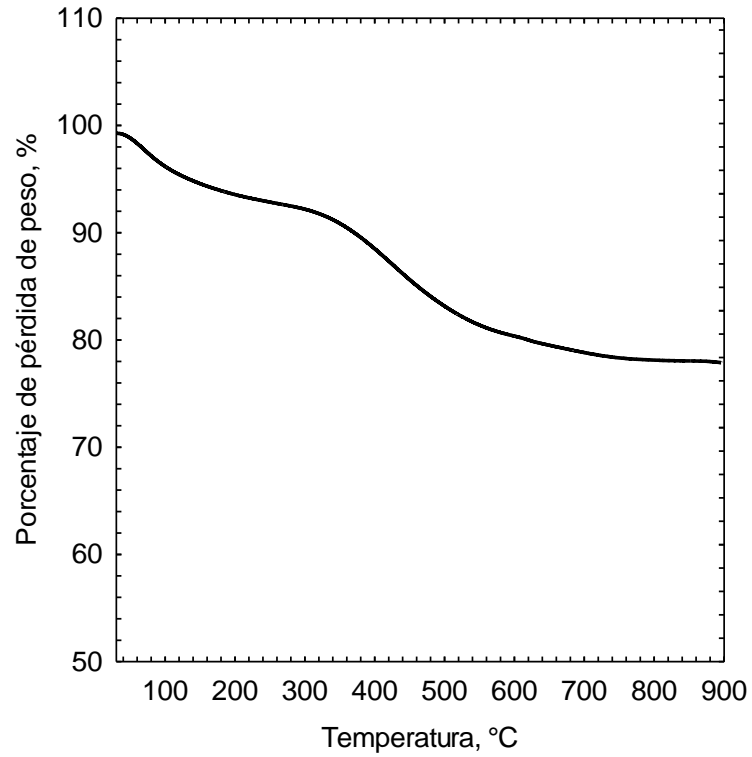


Figura 26. Curvas del análisis termogravimétrico de la muestra de carbonizado de hueso de peces pleco % de pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso.

2.3.8. Análisis por Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS)

Se realizó un análisis por espectroscopia infrarroja de fotoemisión de rayos X, del carbonizado de hueso de peces pleco sin saturar y saturado con F, Cd, Cr y Pb. Los resultados se encuentran de manera resumida en la Tabla 8.

Tabla 8. Energía de enlace B.E., porcentajes de los elementos utilizados en el XPS y porcentaje de masa de los elementos C, P, O, Ca, F, Cd, Cr y Pb en las muestras del carbonizado sin saturar y saturadas.

Muestra	C _{1s}			P _{2p3/2}		O _{1s}			Ca _{2p3/2}		Other	
	BE eV	Peak %	mass %	BE eV	mass %	BE eV	Peak %	mass %	BE eV	mass %	BE eV	mass %
Carbonizado	284.6	57	20.8	132.9	16.9	531.0	46	31.9	347.2	30.4		
	285.8	25				531.6	45		348.0			
	287.8	7				533.1	8					
	289.1	10										
Carbonizado												
F	284.6	58	23.4	133.0	16.8	531.0	47	30.3	347.2	28.9	F _{1s}	% F
	285.9	26				531.7	44		347.9		683.9	0.7
	287.7	8				533.2	9					
	288.9	7										
Carbonizado												
Cd	284.6	57	21.4	132.9	17.1	531.0	46	29.6	347.2	25.8	Cd _{2d5/2}	% Cd
	285.9	28				531.6	45		347.9		405.1	6.1
	287.8	8				533.1	9				406.4	
	289.3	6										
Carbonizado												
Cr	284.6	55	22.2	133.1	17.7	531.0	51	30.3	347.1	29.1	Cr _{2p3/2}	% Cr
	285.8	30				531.7	41		347.8		577.4	0.8
	287.6	9				533.1	9					
	289.3	7										
Carbonizado												
Pb	284.6	53	24.2	132.9	17.3	531.0	49	31.2	347.1	14.5	Pb _{4f7/2}	% Pb
	285.8	28				531.6	42		347.9		138.5	12.9
	287.6	10				533.1	9					
	289.0	9										

Los patrones XPS de las regiones C1s y O1s para las muestras de carbonizado de hueso sin saturar y saturadas con F, Cd, Cr y Pb se muestran en la Figura 27. En la región C1s se encuentra el CaCO_3 a una energía de enlace de 289.1 y 288.9 eV (Toda et al., 2013). En la región O1s aparecen nuevamente enlaces CaCO_3 a una energía de enlace de 531.2 eV (Demri & Muster, 1995) y a una energía de enlace de 531.8 eV esta la presencia de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ debido al contenido de hidroxiapatita (Landis & Martin, 1984). También en esta región se observó el enlace H_2O que se encontró en la energía de enlace 533.3 y 533.1 eV (Wagner, Zatko, & Raymond, 1980). En la energía de enlace a 347.7 eV se detecta la presencia de CaCO_3 (Stipp & Hochella, 1991).

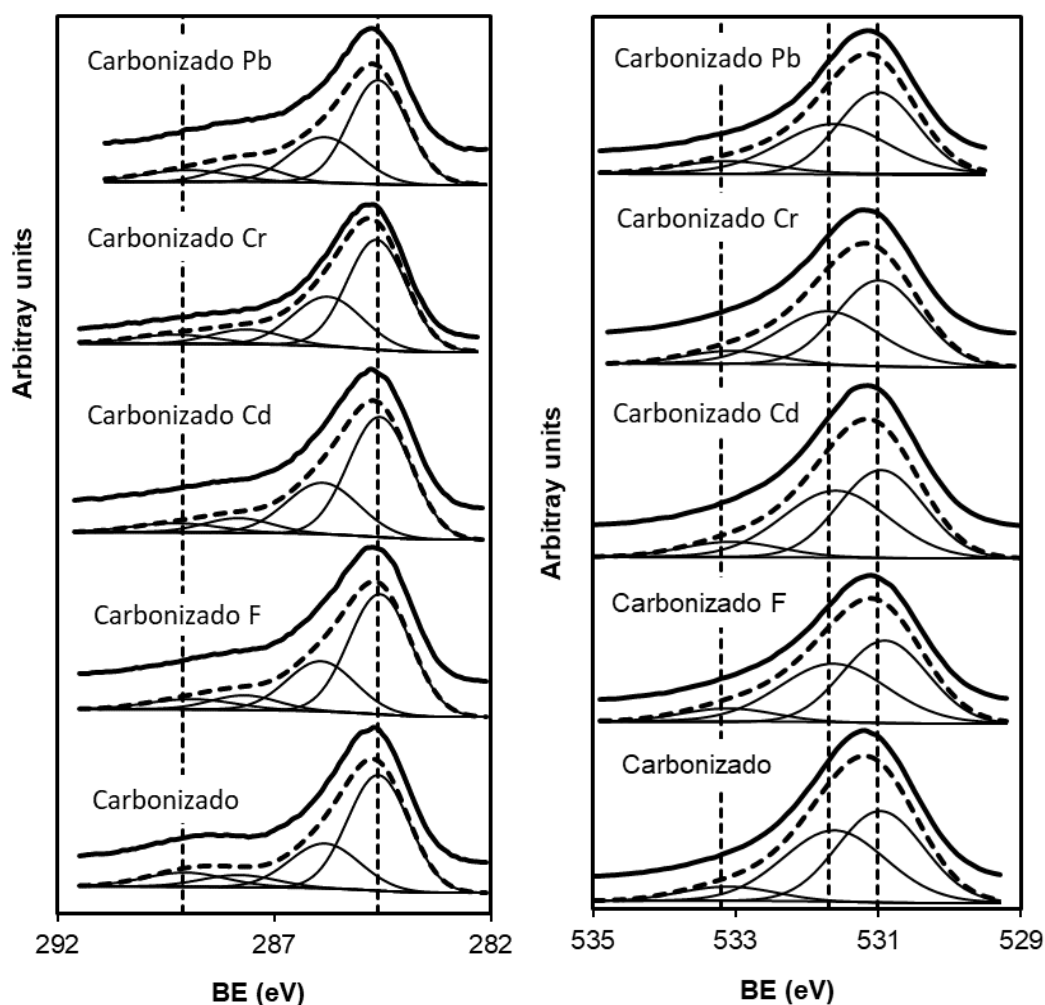


Figura 27. Espectro y desconvolución de la región C1s y O1s del carbonizado de hueso sin saturar y saturado con F, Cd, Cr y Pb.

Los patrones XPS de las regiones P2p y Ca2p del carbonizado de hueso para las muestras de carbonizado de hueso sin saturar y saturadas con F, Cd, Cr y Pb se muestran en la Figura 28. En la región de Ca2p se detectó la presencia de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a una energía de enlace de 347.2 y 347.7 eV (Landis & Martin, 1984). Por su parte, el fluoruro de calcio F_2Ca se ubica en la energía de enlace 348.3 y 348.1 eV debido a la adsorción de fluoruro sobre el carbonizado de hueso (Sea et al., 1996).

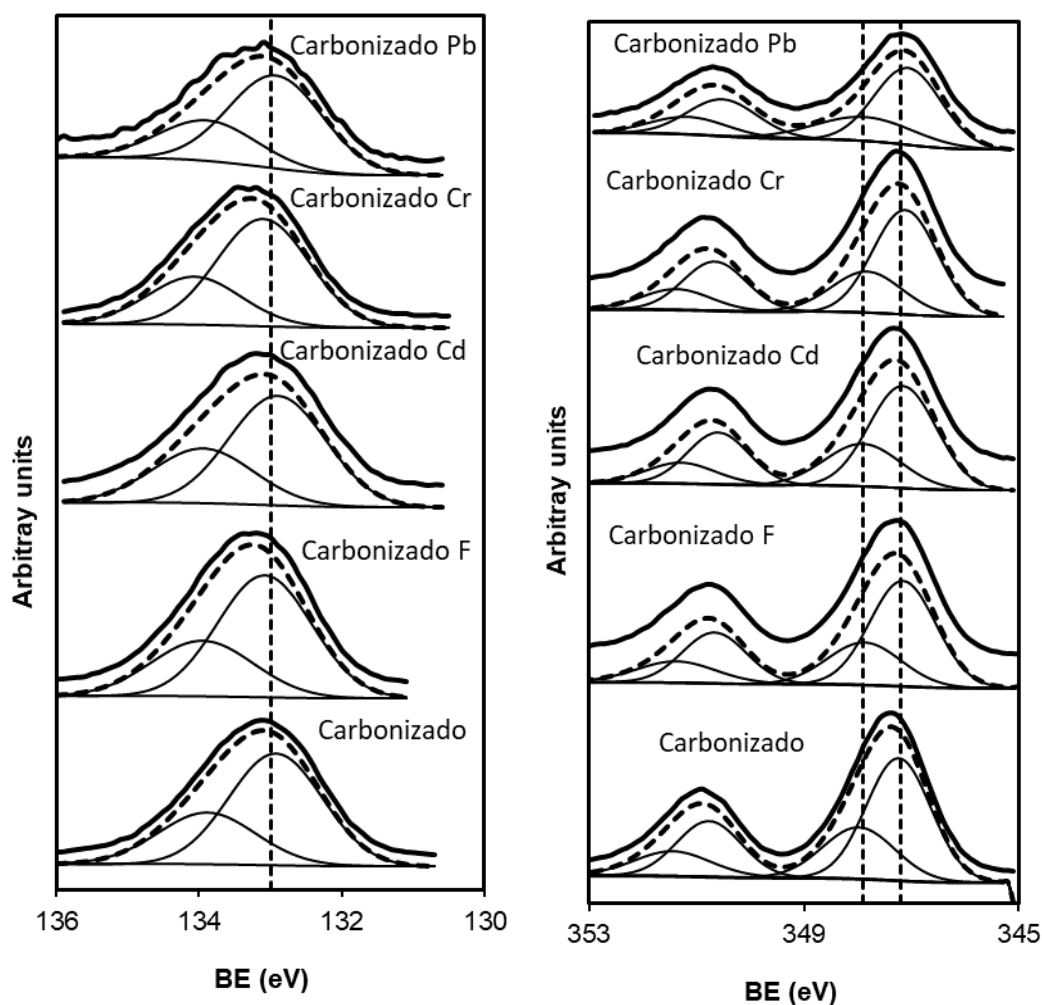


Figura 28. Espectro y desconvolución de la región P2p y Ca2p del carbonizado de hueso sin saturar y saturado con F, Cd, Cr y Pb.

En la Figura 29 se muestran los patrones XPS de las regiones F1s, Cr3p3/2, Cd y Pb4f/2 que se obtuvieron de las muestras de carbonizado de hueso saturadas con F, Cd, Cr

y Pb. En la región F1s se detectó la presencia de fluoruro de calcio F_2Ca a la energía de enlace de 648.7 eV (Hwang, Izumi, Tsutsui, & Furukawa, 1994). En la región Cr3p3/2 se encontró la presencia de $CrPO_4 \cdot 4H_2O$ en las energías de enlace 577.5 y 577.7 eV (Biesinger, Brown, Mycroft, Davidson, & McIntyre, 2004) lo cual nos indica que la adsorción del Cromo es adsorbido por los grupos fosfatos del carbonizado de hueso.

En la región Cd se registró la presencia de $CdCO_3$ a la energía de enlace de 405.1 eV (Hammond, Gaarenstroom & Winograd, 1975). Mientras que a la energía de enlace de 406.1 eV se encuentra la presencia de CdH_2PO_4 (Lingya Ma et al., 2015). Por último, en la región Pb4f/2 a la energía de enlace de 138.3 eV se presentó el $PbCO_3$ (Taylor & Perry, 1984).

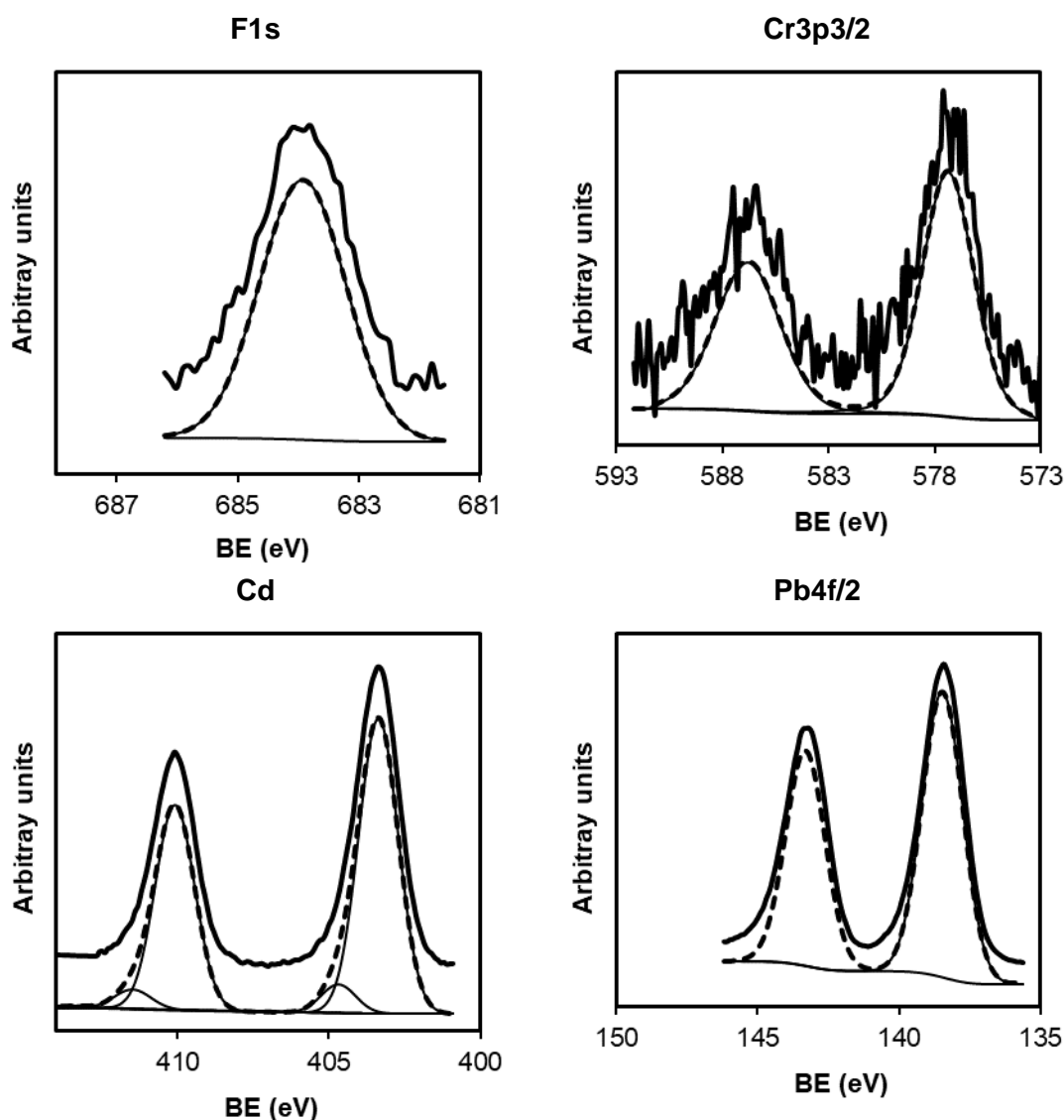


Figura 29. Espectro y desconvolución de la región F1s, Cr3p3/2, Cd y Pb4f/2 y del carbonizado de hueso saturado con F, Cd, Cr y Pb.

2.3.9. Pruebas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II), Cromo (VI) y Plomo (II) sobre hueso y carbonizado de hueso

Las capacidades de adsorción de fluoruros sobre el hueso y el carbonizado de hueso fueron determinadas a diferente pH (3, 5, 7 y 9), T= 25 °C, volumen de 40 mL, concentración inicial de 10 mg/L y 0.05 g de material adsorbente se muestran en la Figura 30. Estos resultados manifestaron que el carbonizado de hueso presenta una mayor capacidad de adsorción de fluoruros que el hueso en todos los valores de pH evaluados. Se puede apreciar que, en el carbonizado de hueso, la disminución del pH favorece a la capacidad de adsorción de fluoruros lo que se puede adjudicar a que su punto de carga cero es de 8.0. Lo anterior significa que en un pH de solución menor a 8.0 habrá una mayor cantidad de sitios positivos en el material y esto ayuda en la atracción de cargas electrostáticas de fluoruros (que tienen carga negativa).

La mayor capacidad de adsorción de fluoruros sobre hueso se dio a un pH de 9.0 y fue de 6.03 mg/g, mientras que para el carbonizado de hueso fue a un pH de 3.0 y de 7.06 mg/g. A pesar de que la diferencia entre la capacidad de adsorción de fluoruros entre el hueso y el carbonizado de hueso no representa una cantidad significativa, la carbonización del hueso es de suma importancia en el tratamiento de agua debido a que su contenido de materia orgánica puede provocar la formación de hongos, mal sabor y olor en el agua.

En las Figuras 30 a 33 se pueden observar las barras de error en cada uno de los resultados de los experimentos realizados. Las barras de error indican el error estimado o la incertidumbre de la medición, una barra de error corta indica que los valores están concentrados revelando que el valor promedio es más probable y una barra de error larga indica que los valores son más dispersos y menos confiables. La masa del adsorbato adsorbida indicada en las gráficas corresponde al valor medio de cada experimento, mientras que la dispersión se muestra por las barras de error situadas por encima y por debajo del símbolo que representa al valor medio. La barra de error superior está colocada a un valor igual al valor medio más la desviación estándar y la barra de error inferior corresponde al valor medio más la desviación estándar (Callister, 1995).

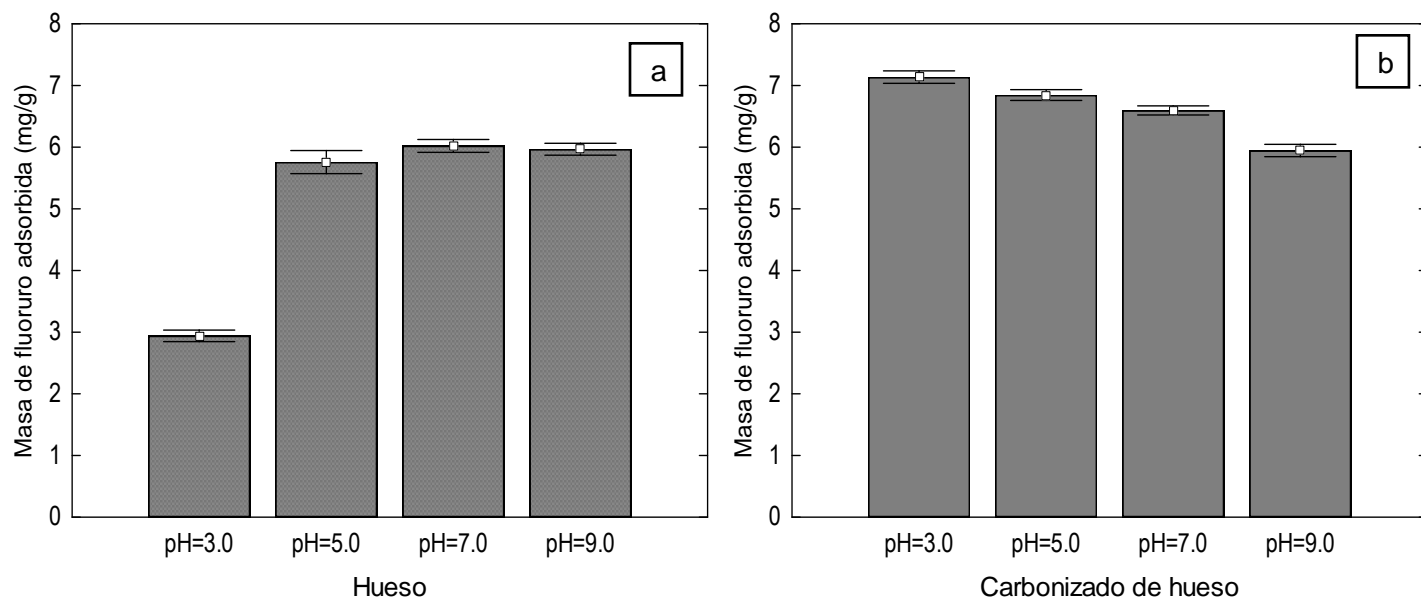
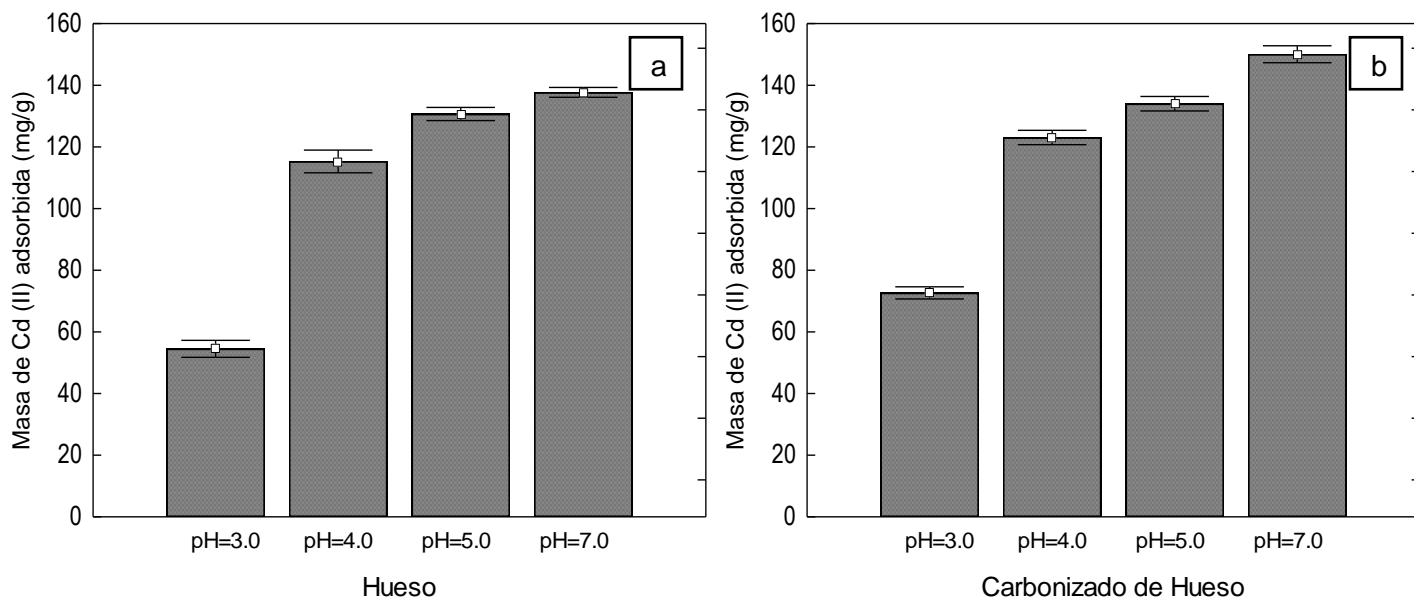


Figura 30. Capacidad de adsorción de fluoruros sobre el hueso (a) y carbonizado de hueso (b) de peces pleco a diferente pH.

Las capacidades de adsorción de Cd (II) sobre el hueso y el carbonizado de hueso fueron determinadas a diferente pH (3, 4, 5 y 7), T= 25 °C, volumen de 40 mL, concentración inicial de 200 mg/L y 0.05 g de material adsorbente se muestran en la Figura 31. Se obtuvo la mayor capacidad de adsorción de Cd (II) en ambos materiales a un pH de 7.0, en el hueso fue de 136.5 mg/g y en el carbonizado de hueso fue de 148.0 mg/g. Los resultados revelaron que tanto en el hueso como en el carbonizado del hueso a un pH de solución mayor la



capacidad de adsorción de Cd (II) aumenta.

Figura 31. Capacidad de adsorción de Cd (II) sobre el hueso (a) y carbonizado de hueso (b) de peces pleco a diferente pH.

Las capacidades de adsorción de Cr (VI) sobre el hueso y el carbonizado de hueso fueron determinadas a diferente pH (3, 5 y 7), T= 25 °C, volumen de 40 mL, concentración inicial de 200 mg/L y 0.05 g de material adsorbente se muestran en la Figura 32. El hueso no presenta capacidad de adsorción de Cr (VI) y el carbonizado de hueso tuvo una capacidad de adsorción de Cr (VI) de hasta 5.33 mg/g a un pH de solución de 3.0. Al carbonizar el hueso se obtiene un incremento en el área específica del material adsorbente, y la formación de nuevos grupos funcionales, como el PO_4^{3-} lo que provoca la adsorción de Cr (VI) en el carbonizado de hueso. La disminución del pH en la solución provocó un aumento en la capacidad de adsorción de Cr (VI) sobre el carbonizado de hueso.

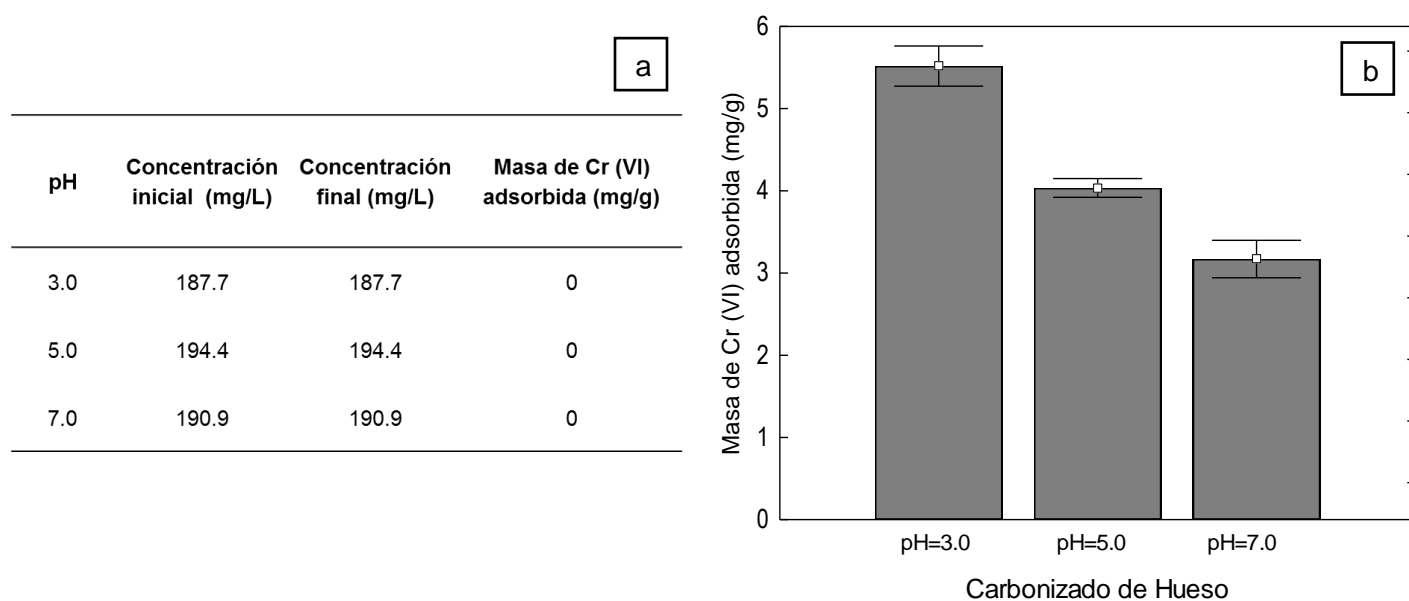
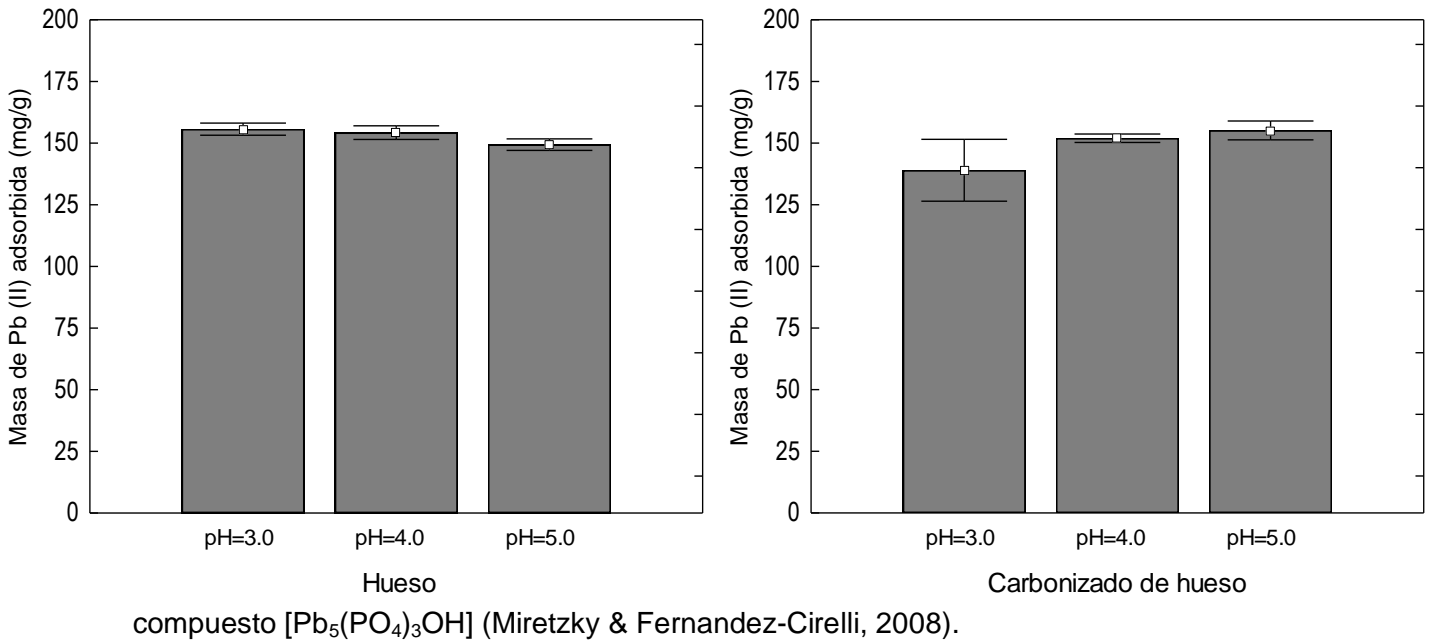


Figura 32. Capacidad de adsorción de Cr (VI) sobre el hueso (a) y carbonizado de hueso (b) de peces pleco a diferente pH.

Las capacidades de adsorción de Pb (II) sobre el hueso y el carbonizado de hueso fueron determinadas a diferente pH (3, 4 y 5), T= 25 °C, volumen de 40 mL, concentración inicial de 200 mg/L y 0.05 g de material adsorbente se muestran en la Figura 33. Mientras se realizaron los experimentos se monitoreó el pH de la solución y se observó que al entrar en contacto el hueso y el carbonizado de hueso con la solución del Pb (II) el pH aumentó rápidamente hasta 7.0 lo que generó la precipitación del plomo.

Debido a lo anterior, la concentración final de las soluciones de los experimentos fue muy baja, lo que ocasiono que las capacidades de adsorción calculadas en la Figura 15 fueran altas. Sin embargo, estas capacidades no son reales ya que en realidad ocurrió precipitación en la solución y no un proceso de adsorción sobre el material. La precipitación del plomo en los materiales como el hueso y el carbonizado de hueso ocurre por la presencia de hidroxiapatita que al estar en contacto con el plomo y fosfatos reaccionan y forman el



compuesto $[Pb_5(PO_4)_3OH]$ (Miretzky & Fernandez-Cirelli, 2008).

Figura 33. Capacidad de adsorción de Pb (II) sobre el hueso (a) y carbonizado de hueso (b) de peces pleco diferente pH.

2.3.10. Equilibrio de adsorción de fluoruros, Cadmio (II) y Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de fluoruros, Cd (II) y Cr (VI) sobre el carbonizado de hueso de peces pleco a $T= 25^\circ C$ y a diferente pH fueron interpretados utilizando las isothermas de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke las cuales se muestran en las ecuaciones 14, 15 y 16, respectivamente.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 14}$$

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Ec. 15}$$

$$q_e = \frac{aC_e}{1+bC_e^\beta} \quad \text{Ec. 16}$$

Donde:

- q_e = Cantidad de soluto adsorbido por unidad en peso del adsorbente en equilibrio (mg/g).
- K_F = Constante indicativa de la capacidad relativa de adsorción del adsorbente ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$).
- C_e = Concentración en equilibrio del soluto en la solución (mg/L).
- n = Constante indicativa de la intensidad de adsorción.
- q_m = Capacidad máxima de adsorción (mg/g).
- K = Constante relacionada con la energía libre de adsorción (L mg^{-1}).
- a = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke (L/g).
- b = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke ($\text{L}^\beta/\text{g}^\beta$).
- β = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke.

Las constantes de estas isotermas se evaluaron utilizando un método de mínimos cuadrados que se basa en el algoritmo de optimización de Rosenbrock-Newton, los valores de estas constantes se presentan en la Tabla 8. En la Tabla 8 también se muestra el porcentaje de desviación promedio, %D, para cada isoterma el cual fue calculado con la siguiente ecuación:

$$\%D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right| \times 100\% \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:

- N = Número de datos experimentales.
- q_{cal} = Masa del adsorbato adsorbido calculada con el modelo de isoterma (mg/g).
- q_{exp} = Masa del adsorbato adsorbido determinada experimentalmente (mg/g).

Los datos experimentales fueron interpretados de manera satisfactoria con los tres modelos de isotermas mencionados anteriormente, ya que de acuerdo con la Tabla 9 los

porcentajes de desviación promedio fueron menores que 7.95, 22.06 y 14.7 % para las isothermas de Prausnitz-Radke, Langmuir y Freundlich, respectivamente.

La isoterma de Prausnitz-Radke mostró un menor porcentaje de desviación que las de Freundlich y Langmuir por lo que se consideró que esta isoterma fue la de mejor ajuste para los datos experimentales. El modelo de Prausnitz-Radke es el de mejor ajuste debido a que es una isoterma con tres parámetros en comparación con los modelos de Freundlich y Langmuir que son de dos parámetros. En la Figura 34 se presentan los datos experimentales de equilibrio de adsorción de fluoruros sobre el carbonizado de hueso y el modelo de la isoterma de Prausnitz-Radke.

Tabla 9. Valores de las constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción del fluoruro sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C.

pH	Freundlich			Langmuir			Prausnitz-Radke			
	K ($L^{1/n}/(mg^{1/n-1}g)$)	n	%D	q_m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a	b	β	%D
5	8.55	0.32	14.7	26.5	0.476	21.5	24.35	1.63	0.83	7.95
7	6.8	0.28	10.52	19.53	0.569	16.7	19.91	1.71	0.85	5.11
9	4.74	0.3	4.82	15.89	0.301	22.06	25.85	4.33	0.75	5.68

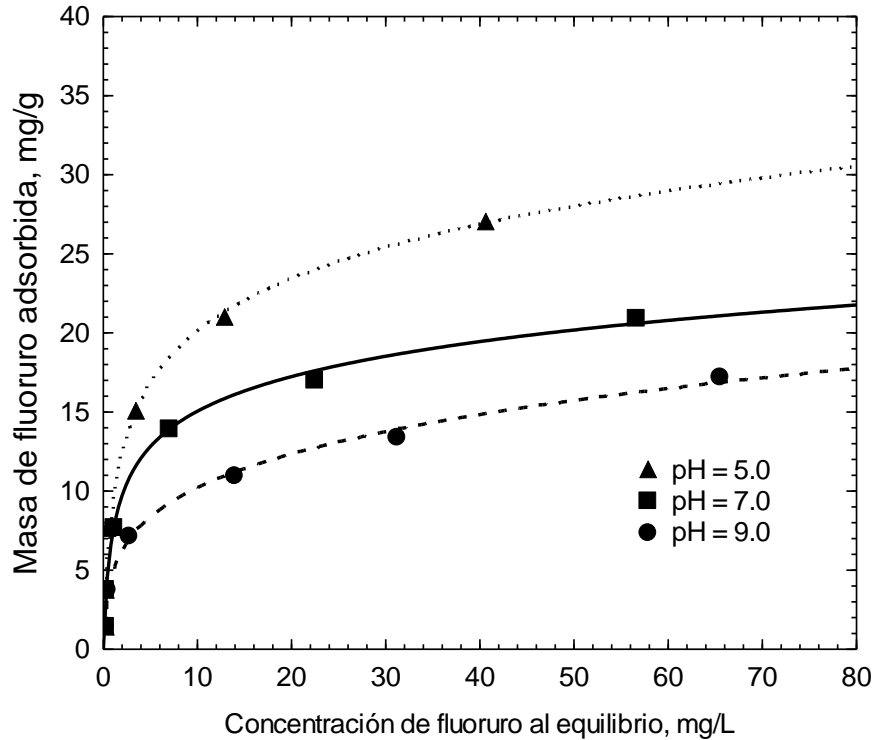


Figura 34. Isoterma de adsorción de fluoruro sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz-Radke.

Los valores de las constantes de las isotermas mencionadas anteriormente y el porcentaje de desviación para el equilibrio de adsorción de Cadmio (II) sobre el carbonizado de hueso de peces pleco se muestran en la Tabla 10. De acuerdo con los datos de la Tabla 9, los datos experimentales fueron representados satisfactoriamente por los tres modelos de isotermas considerando que las desviaciones porcentuales promedio fueron menores que 9.05, 10.92 y 10.72 % para las isotermas de Prausnitz-Radke, Langmuir y Freundlich, respectivamente.

En la Tabla 10 se puede observar que la isoterma de Prausnitz-Radke se ajustó mejor a los datos experimentales que las isotermas de Langmuir y Freundlich. Este modelo tiene un mejor ajuste que los otros ya que cuenta con un mayor número de variables. Los datos experimentales y la isoterma de Prausnitz-Radke se graficaron en la Figura 35.

Tabla 10. Valores de las constantes de las isotermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de Cadmio (II) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C.

Freundlich	Langmuir	Prausnitz-Radke
------------	----------	-----------------

pH	K ($L^{1/n}/(mg^{1/n-1}g)$)	n	%D	q_m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a	b	β	%D
3	8.91	0.43	10.72	130.77	0.140	10.92	2.39	0.04	0.88	9.05
5	32.86	0.34	9.86	175.15	0.131	8.88	33.62	0.32	0.86	7.86
7	175.15	0.37	25.73	176.81	0.133	30.54	87.17	0.79	0.89	2.17

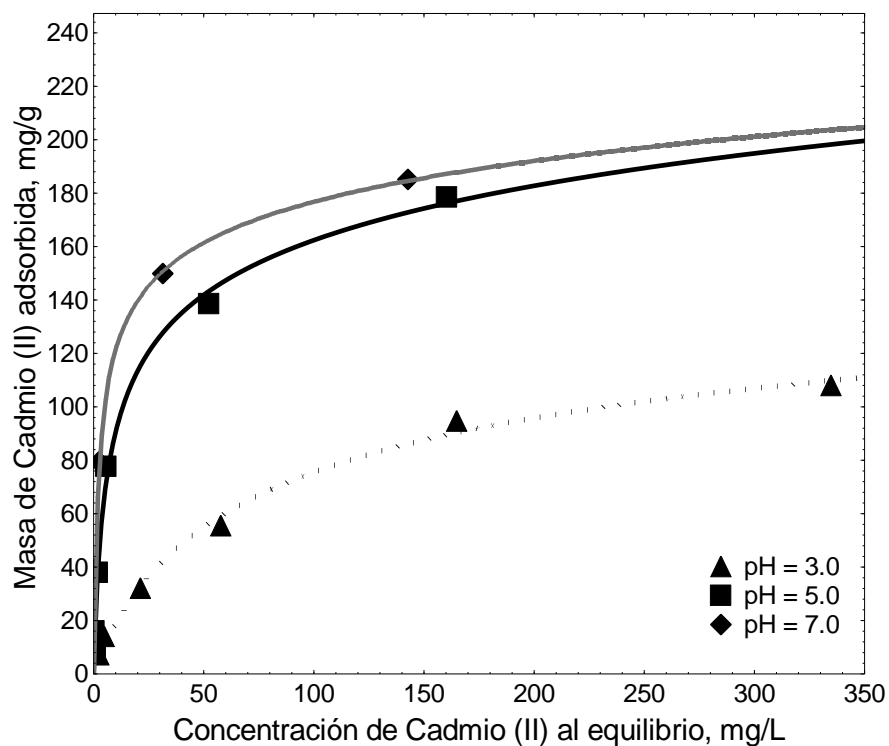


Figura 35. Isotherma de adsorción de Cadmio (II) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Praisnitz-Radke.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cromo (VI) sobre el carbonizado de hueso de peces pleco a T= 25 °C y a diferente pH fueron interpretados utilizando las isotermas de Langmuir, Freundlich y Praisnitz-Radke mencionadas anteriormente. Las variables obtenidas para cada isoterma con los datos experimentales se muestran en la Tabla 11 así como el porcentaje de desviación.

Los datos experimentales se interpretan de manera adecuada con los tres modelos de isotermas propuestos, esto se puede observar con los porcentajes de desviación los cuales son menores a 12.19, 12.46 y 12.22 % para las isotermas de Praisnitz-Radke,

Langmuir y Freundlich, respectivamente. De estos tres isothermas el que menor porcentaje de desviación presentó fue el de Prausnitz-Radke por lo que fue el que mejor se ajustó. Los datos experimentales y la isoterma de Prausnitz-Radke fueron graficados y se presentan en la Figura 36.

Tabla 11. Valores de las constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción del Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C.

pH	Freundlich			Langmuir			Prausnitz-Radke			
	K (L ^{1/n} /(mg ^{1/n-1} g))	n	%D	q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a	b	B	%D
3	3.83	0.009	5.28	5.73	0.360	4.56	2.19	0.39	1	0.19
5	1.09	0.32	4.22	5.14	0.05.4	6.89	71658.1	64206.8	0.69	4.15
7	0.06	0.94	12.22	65.62	0.00078	12.46	7395.6	120357.3	0.06	12.19

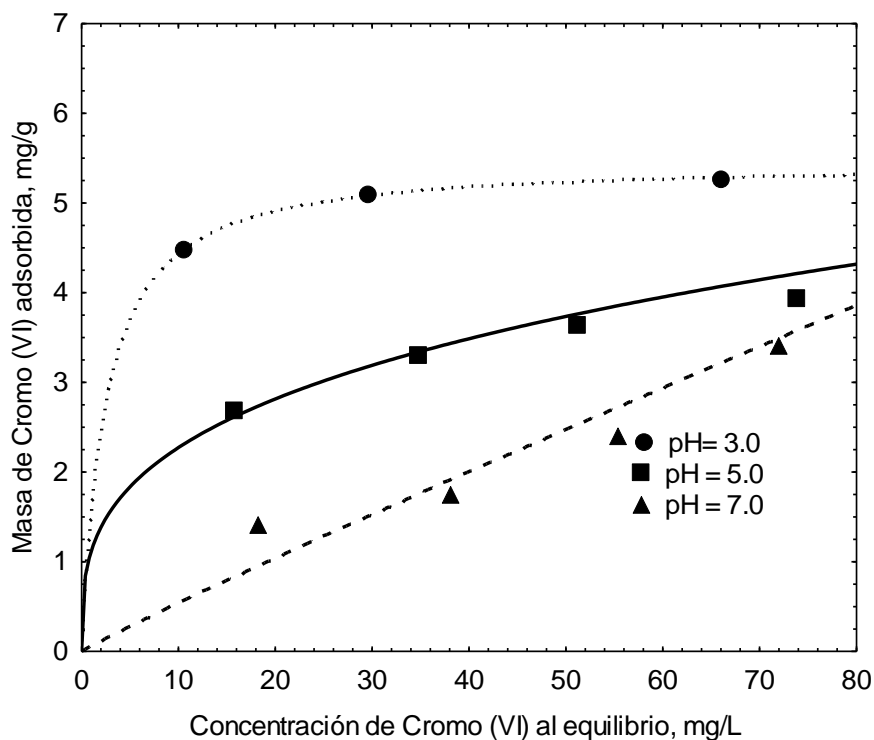


Figura 36. Isotherma de adsorción de Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a diferente pH y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz-Radke.

2.3.11. Cinéticas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II) y Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso

Los datos experimentales de las cinéticas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II) y Cromo (VI) sobre el carbonizado de hueso de peces pleco a T= 25°C y pH=5.0 se interpretaron utilizando los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden las cuales se muestran en las ecuaciones 18 y 19 respectivamente.

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad \text{Ec. 18}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ec. 19}$$

Donde:

q_t = Cantidad de soluto adsorbido por unidad en peso del adsorbente en equilibrio (mg/g) en el tiempo t (min).

k_1 = Constante de la velocidad del pseudo primer orden (min^{-1}).

k_2 = Constante de la velocidad del pseudo segundo orden (min^{-1}).

En la Tabla 12 se muestran las constantes obtenidas k_1 y k_2 para los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, respectivamente. Se utilizó el software Statistica para determinar las constantes mediante una técnica de optimización basado en un método mínimos cuadrados. En la Tabla 12, también se muestra el porcentaje de desviación promedio, %D, para cada modelo cinético el cual fue calculado como se describió en el apartado anterior.

De acuerdo con los porcentajes de desviación el modelo con mejor ajuste a los datos experimentales es el de pseudo primer orden. Los datos experimentales de las cinéticas de adsorción de fluoruros sobre el carbonizado de hueso y el modelo de pseudo primer orden se graficaron y se presentan en la Figura 37.

Tabla 12. Valores de las constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de fluoruros sobre carbonizado de hueso de peces pleco a pH=5.0, T=25°C y variando la masa de adsorbente.

Masa (g)	Pseudo Primer Orden		Pseudo Segundo Orden	
	K_1 (min^{-1}) $\times 10^4$	%D	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) $\times 10^5$	%D
0.25	2.86	18.78	0.32	19.54
0.5	5.00	12.93	1.42	16.70
1.0	8.92	16.51	4.36	22.57

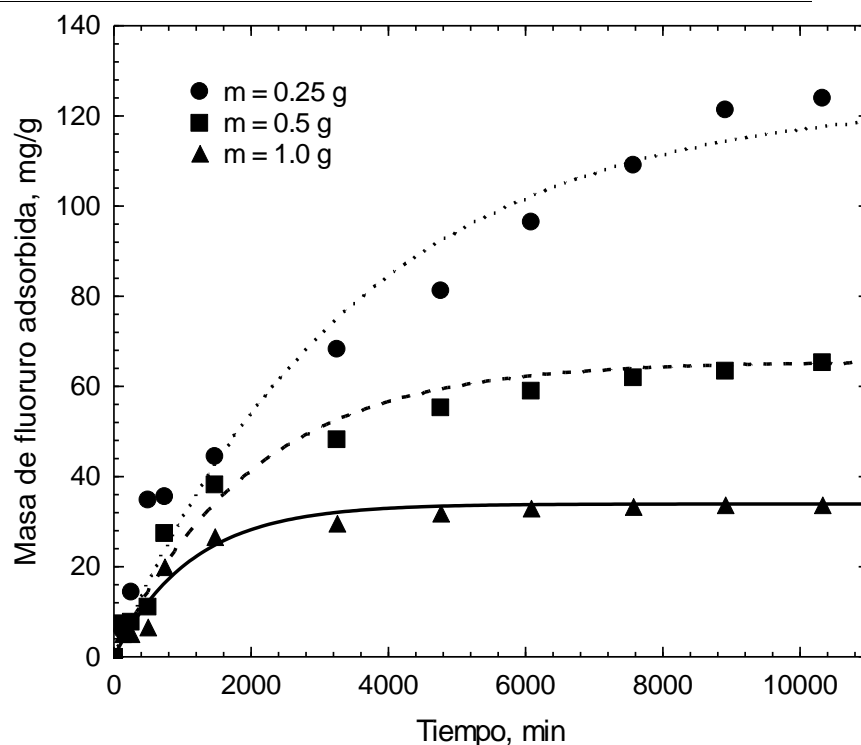


Figura 37. Cinética de adsorción de fluoruros sobre carbonizado de hueso de peces pleco con diferente masa de adsorbente a $\text{pH}=5.0$ y $T=25^\circ\text{C}$. Las líneas representan el modelo de pseudo primer orden.

Los valores de las constantes de los modelos cinéticos mencionados anteriormente y el porcentaje de desviación para la cinética de adsorción de Cadmio (II) sobre el carbonizado de hueso de peces pleco se muestran en la Tabla 13. De acuerdo con la Tabla 13 los datos experimentales obtuvieron un mejor ajuste con el modelo cinético de pseudo segundo orden ya que presentan el porcentaje de desviación más bajo en cada cinética. En la Figura 38 se exhiben los datos experimentales y el modelo de pseudo segundo orden de manera gráfica.

Tabla 13. Valores de las constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de Cadmio (II) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a $\text{pH}=5.0$, $T=25^\circ\text{C}$ y variando la masa de adsorbente.

Masa (g)	Pseudo Primer Orden		Pseudo Segundo Orden	
	K_1 (min^{-1}) $\times 10^4$	%D	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) $\times 10^5$	%D
0.25	8.00	10.93	0.65	4.35
0.5	10.8	6.49	1.02	6.11
1	13.7	11.52	1.46	4.61

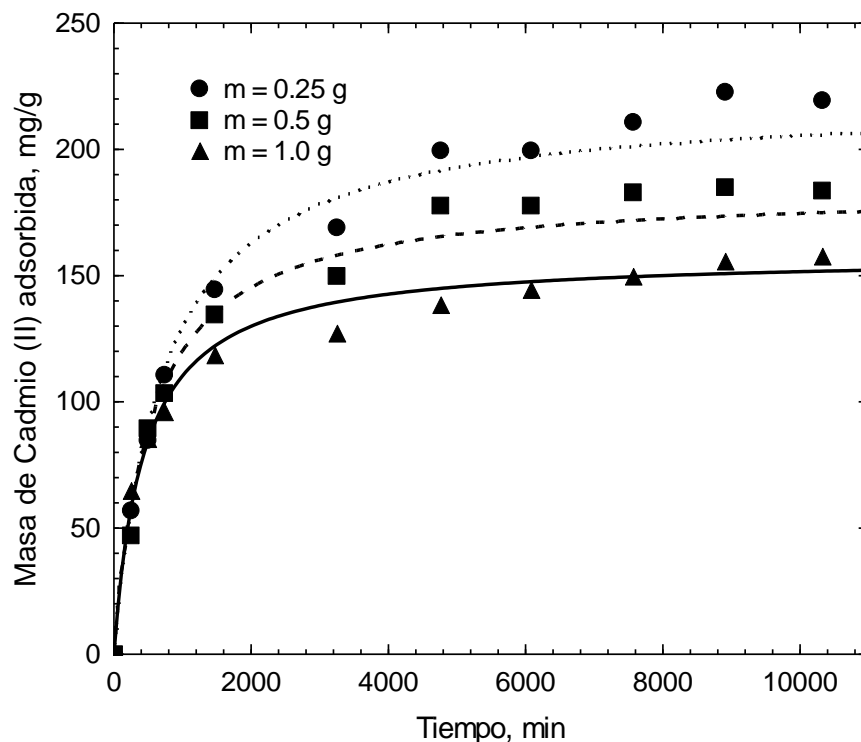


Figura 38. Cinética de adsorción de Cadmio (II) sobre carbonizado de hueso de peces pleco con diferente masa de adsorbente a pH=5.0 y T=25°C. Las líneas representan el modelo de pseudo segundo orden.

Los datos experimentales de la cinética de adsorción de Cromo (VI) sobre el carbonizado de hueso de peces pleco a T=25°C, pH=5.0 y con diferente masa fueron interpretados utilizando los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden mencionadas anteriormente. Las variables obtenidas para cada isoterma con los datos experimentales se muestran en la Tabla 14 así como el porcentaje de desviación.

Según el porcentaje de desviación de los modelos utilizados el que mejor ajustó a los datos experimentales fue el de pseudo segundo orden. Los datos experimentales y el modelo cinético de pseudo segundo orden se graficaron y se presentan en la Figura 39.

Tabla 14. Valores de las constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso de peces pleco a pH=5.0, T=25°C y variando la masa de adsorbente.

Masa (g)	Pseudo Primer Orden		Pseudo Segundo Orden	
	K_1 (min^{-1}) $\times 10^4$	%D	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) $\times 10^5$	%D
0.25	2.80	26.83	1.39	19.86
0.5	22.4	30.54	8.28	13.86
1	8.26	24.50	11.0	13.71

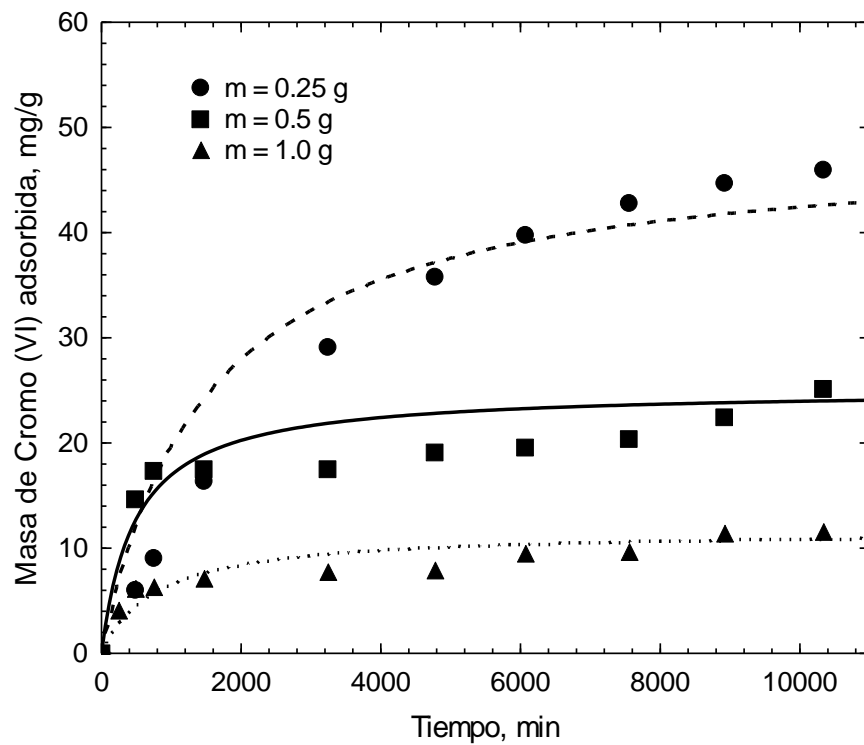


Figura 39. Cinética de adsorción de Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso de peces pleco con diferente masa de adsorbente a pH=5.0 y T=25°C. Las líneas representan el modelo de pseudo segundo orden.

2.4. Conclusiones

El área específica, el volumen de poros y el diámetro de poros del carbonizado de hueso de peces pleco, son mayores a los valores reportados en la literatura. Los poros predominantes en ambos adsorbentes son mesoporos. Los puntos de carga cero (PCC) del hueso y el carbonizado de hueso básicos ya que la concentración de sitios básicos es ligeramente mayor que la de los ácidos. La superficie de las partículas de los adsorbentes de hueso y carbonizado de hueso presenta fracturas, es rugosa y porosa y la morfología no es homogénea. El análisis elemental reveló que el hueso está constituido básicamente por C, O, Na, Mg, Al, P, Cl y Ca y el carbonizado de hueso por C, O, Na, Mg, Al, P y Ca. La fase cristalina en el hueso y el carbonizado de hueso es la hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ de acuerdo con los análisis de difracción de rayos X.

En este trabajo se estudió el equilibrio de adsorción de fluoruro, cadmio y cromo en solución acuosa sobre carbonizado de hueso de peces pleco. Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de fluoruro sobre carbonizado de hueso se correlacionaron por la isoterma de Prausnitz-Radke que ajustó mejor los datos bajo el criterio de menor porcentaje de desviación promedio que varió de 5.11 a 7.95 %. Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de Cadmio (II) sobre carbonizado de hueso se correlacionaron por la isoterma de Prausnitz-Radke que ajustó mejor los datos bajo el criterio de menor porcentaje de desviación promedio que varió de 2.17 a 9.05 %. Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de Cromo (VI) sobre carbonizado de hueso se correlacionaron por la isoterma de Prausnitz-Radke que ajustó mejor los datos bajo el criterio de menor porcentaje de desviación promedio que varió de 0.19 a 12.19 %.

El modelo de Pseudo Primer Orden se correlacionó mejor con los datos experimentales de la cinética de adsorción de fluoruros sobre el carbonizado de hueso con el criterio de menor porcentaje de desviación promedio en un rango de 12.93 a 18.78 %. Para el caso de la cinética de adsorción de Cadmio (II) el modelo de Pseudo Segundo Orden se

ajustó mejor a los datos experimentales con un el criterio de menor porcentaje de desviación promedio con un rango de 4.35 a 6.11 %. Los datos experimentales de la cinética de adsorción de Cromo (VI) se correlacionaron mejor con el modelo de Pseudo Segundo Orden con un rango menor de porcentaje de desviación promedio de 13.71 a 19.86 %.

3. Síntesis de fibras Policaprolactona/Hueso Policaprolactona/Carbonizado de hueso obtenidas por electrohilado para la remoción de contaminantes en agua

3.1. Introducción

La capacidad de remover metales pesados del agua se ha vuelto una de las características más importantes para los materiales adsorbentes utilizados en el tratamiento de aguas, esto por las amenazas graves que presentan para la salud humana y para la calidad del agua en las descargas al medio ambiente. Para el tratamiento de agua contaminada con metales pesados se han empleado numerosas técnicas como la precipitación química, la floculación, el intercambio iónico, la filtración con membranas y la adsorción. De estas técnicas la adsorción ha sido estudiada ampliamente por su conveniencia operativa y por su rentabilidad (Kim, Kang, Kim, Shin, & Oh, 2019) .

El electrohilado es de las técnicas más efectivas y avanzadas utilizadas para la generación de fibras continuas con diámetros de hasta unos pocos nanómetros. Este proceso implica el uso de un alto voltaje para inducir la formación de un chorro de líquido que se solidifica evaporando el disolvente obteniendo fibras como resultado. Este proceso se puede ejecutar con polímeros naturales y sintéticos y se pueden generar aleaciones de polímeros, metales y cerámicas (Babar, Iqbal, Wang, Yu, & Ding, 2019).

El electrohilado es actualmente el método más utilizado para la producción de nanofibras poliméricas, debido a su simplicidad, bajo costo e idoneidad para producir fibras muy largas de varios polímeros (Pereao et al., 2017).

Los polímeros comúnmente utilizados para la producción de fibras son poliacronitrilo (PAN), polialcohol vinílico (PVA), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el polimetilmetacrilato (PMMA). El polímero utilizado en este trabajo es la poli(ϵ -caprolactona) (PCL) que es semicristalino, biodegradable, hidrofóbico, de costo relativamente bajo, compatible con

muchos materiales, resistente a la grasa, resistente a la humedad, con buenas propiedades mecánicas y fácil de procesar (Sánchez Cepeda, 2016). Dependiendo de las propiedades físicas, biológicas o químicas las fibras producidas tienen distintas aplicaciones que pueden incluir filtración, biomedicina, sensores, ropa protectora etc. (Kim et al., 2019).

En la última década el electrohilado ha sido utilizado para preparar nanofibras que combinan diferentes polímeros con el objetivo de aumentar la versatilidad de la estructura final mientras se controla el diámetro, la polaridad y la porosidad de las fibras. En el proceso de adsorción, algunos polímeros tienen grupos funcionales como los grupos amino y carboxilo en la superficie de los adsorbentes desempeñando un papel importante en la determinación de efectividad, capacidad, selectividad y reutilización de los materiales adsorbentes (Liu, Kuang-Wang, & Li, 2005). Debido a lo anterior, se han realizado diversos estudios para la adsorción de metales pesados en agua, algunos de estos se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Capacidad de adsorción y condiciones experimentales de fibras obtenidas por electrohilado para la remoción de metales pesados en agua.

Polímero	Adsorbato	Capacidad de adsorción (mg/g)	pH	Concentración inicial de la solución (mg/L)	Referencia
PVP/Alúmina	Cromo (VI)	6.6	5.0	10.0	Mahapatra, Mishra, & Hota (2013)
PVP/Óxidos de hierro	Plomo (II)	23.75	5.0	50.0	Mahapatra, Mishra, & Hota (2013a)
PVP/SiO ₂	Cadmio (II)	157.4	6.0	100	Keshtkar, Tabatabaeefar, Vaneghi, & Moosavian (2016)
	Níquel (II)	63.0			
Poliacrilonitrilo/ γ-AIOOH	Plomo (II)	158.3	6.0	200	Sun et al., (2016)
	Cadmio (II)	114.94			
PVA dopado con poli (etilenimina)	Cadmio (II)	116.94	5.0	100	X. Wang et al., (2011)
	Plomo (II)	90.03			

Poliestireno	Plomo (II)	16	8.5	-	Deng et al., (2011)
Poliacrilonitrilo/ EDTA	Cadmio (II)	32.68	6.9	150	Chaúque, Dlamini, Adelodun, & Greyling (2016)
	Cromo (VI)	66.24	3.0		

En este estudio se sintetizaron fibras del polímero policaprolactona (PCL) agregándoles partículas de hueso (PCL-H) y de carbonizado de hueso (PCL-C) para su aplicación como adsorbentes de metales pesados. También, se utilizó el hueso y el carbonizado de hueso debido a su contenido de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), material que ha reportado alta capacidad de adsorción de metales pesados, baja solubilidad en agua, alta disponibilidad, bajo costo y alta estabilidad en condiciones de oxidación y reducción, así como buenas propiedades mecánicas.

La materia prima utilizada para la obtención de los huesos y del carbonizado de hueso son los peces pleco pertenecientes a la especie *Pterygoplichthys* conocida también como peces pleco, gato, o diablo. Esta especie se encuentra en el listado de especies invasoras de SEMARNAT por sus impactos negativos en el medio ambiente como la muerte de algunas aves y el desplazamiento de especies como la tilapia (Mendoza Alfaro et al., 2009).

3.1.1. Objetivo General

El objetivo de este capítulo fue estudiar la adsorción de fluoruro, cadmio, cromo y plomo sobre sobre fibras obtenidas por el proceso de electrohilado con partículas de hueso y carbonizado de hueso de peces pleco, además de realizar la caracterización de los materiales sintetizados y relacionarlas con el proceso de adsorción.

3.1.2. Objetivos Específicos

- I. Sintetizar fibras de PCL con huesos de peces pleco y carbonizado mediante el proceso de electrohilado.
- II. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales adsorbentes sintetizados por medio de fisorción de nitrógeno, determinación de sitios ácidos y

básicos, determinación del punto de carga cero, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico.

- III. Estudiar el equilibrio y cinética de adsorción en solución acuosa de Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C.
- IV. Establecer los mecanismos de adsorción de Plomo (II) sobre las sobre fibras obtenidas por el proceso de electrohilado con partículas de hueso carbonizado de hueso de peces pleco.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Pretratamiento del hueso y el carbonizado de hueso

El carbonizado de hueso y los huesos de peces pleco fueron triturados y tamizados por separado hasta un diámetro de partícula promedio de 0.79 mm para después ser lavados con agua desionizada. Posteriormente, se secaron en un horno a 110 °C durante 24 horas. Los materiales fueron almacenados en recipientes de polipropileno.

3.2.2. Preparación de solución polimérica

La preparación de fibras obtenidas por electrohilado, requiere de soluciones poliméricas. Por ello, se preparó una solución de PCL al 5% p/v, utilizando como solvente acetona. En seguida, se agregaron 5.0 g de PCL en un vaso de vidrio con 50mL de acetona. Luego se pesaron 20 g de la solución y se le agregaron 5.0 g del carbonizado de hueso a la cual se le dio la nomenclatura de PCL-C. Se preparó una segunda una solución de PCL al 5% %p/v y nuevamente se pesaron 20 g de la solución y se le agregaron 5.0 g de hueso a la cual se le dio la nomenclatura de PCL-H. Las soluciones obtenidas se muestran en la Figura 40. Estas concentraciones o proporciones fueron definidas en base a la saturación de la solución de PCL con el hueso y el carbonizado de hueso.

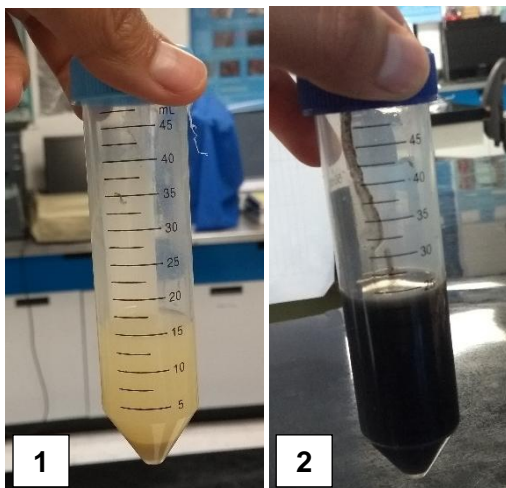


Figura 40. Soluciones PCL-H (1) y PCL-C (2).

3.2.3. Síntesis de fibras poliméricas por electrohilado

La síntesis de fibras poliméricas por electrohilado se realizó en el Laboratorio Materiales Híbridos Nanoestructurados de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. Las soluciones preparadas previamente PCL-C y PCL-H fueron transferidas a jeringas de vidrio Fortuna Optima® de 10 mL, que a su vez fueron colocadas en una bomba de inyección Kd Scientific. Las puntas de las agujas de las jeringas se colocaron a una distancia de 10 cm de un rodillo giratorio con papel aluminio y fueron conectadas a una fuente de corriente directa Gamma High Voltage Research como se muestra en el esquema de la Figura 41. Luego se procedió a realizar el electrohilado, para el caso de la solución PCL-C se utilizó el flujo de 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ y un voltaje de 10 kV, para la solución de PCL-H se utilizó un flujo de 25 $\mu\text{L}/\text{min}$ y un voltaje de 13 kV.

Los parámetros seleccionados fueron determinados previamente por Roque-Ruiz et al. (2016). quienes hicieron la síntesis de fibras de PCL con arcillas para la remoción de metales pesados Los valores ambientales de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y Humedad relativa (%) fueron monitoreados durante el proceso de electrohilado. El equipo fue montado como se muestra en la Figura 41.

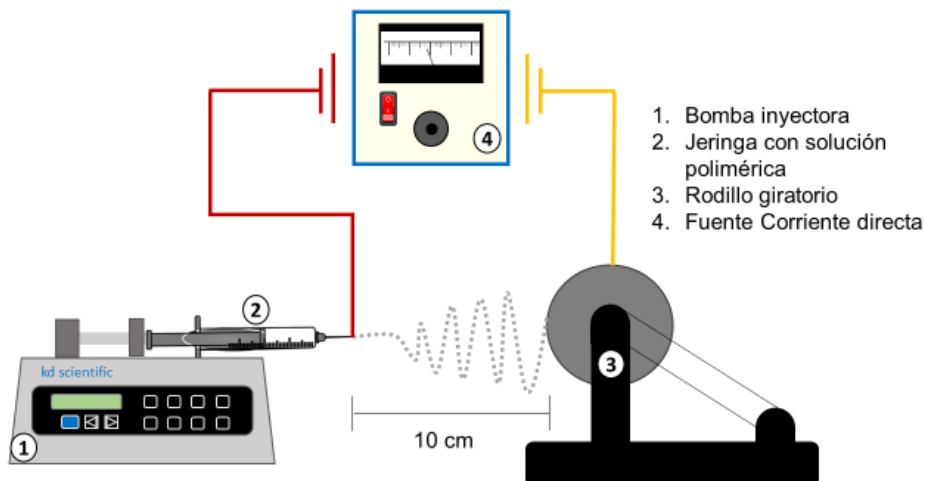


Figura 41. Equipo de electrohilado empleado en la fabricación de membranas utilizando como soluciones precursoras PCL-H y PCL-C.

Las fibras obtenidas fueron colectadas en un trozo de papel aluminio colocado sobre un rodillo giratorio. El proceso de electrohilado se realizó con 3 mL de la solución precursora durante 3 horas. Las fibras obtenidas se muestran en la Figura 42.



Figura 42. Fibras obtenidas en el proceso de electrohilado PCL-H (1) y PCL-C (2).

El proceso de electrohilado se realizó hasta obtener un total de 8 gramos de cada tipo de fibras, de PCL con partículas de carbonizado y de PCL con partículas de hueso. Posteriormente se realizó una síntesis se fibras con una solución de PCL sin partículas esto con el fin de conocer el efecto que tiene el polímero el proceso de adsorción.

3.2.4. Caracterización de los materiales

Se realizó la caracterización de los materiales con el fin de conocer sus propiedades químicas y físicas con diferentes técnicas las cuales se mencionan a continuación.

3.2.5. Fisisorción de Nitrógeno

El área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C fueron determinados por medio de fisisorción de nitrógeno con un equipo *Micromeritics ASAP 2020*. El funcionamiento del equipo consiste en el método de adsorción de N₂ a temperatura cercana al punto de ebullición (77K).

Para la determinación del área específica se utiliza el fundamento de la teoría de BET (Brunauer, Emmett y Teller). El equipo registró el volumen del N₂ adsorbido (V) a diferentes presiones en el equilibrio (P). El volumen de N₂ adsorbido que generalmente se encuentra en un temperatura y presión total estándares (0°C y 1 atm) se graficó contra la presión de N₂. Los datos de la isoterma de adsorción de N₂ sobre el material adsorbente (V vs. P) se interpretaron con la siguiente ecuación que pertenece a la isoterma de BET linealizada (Brunauer et al., 1938):

$$\frac{1}{V(P_0/P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ec. 20}$$

$$C = \exp \left\{ \frac{[E_1 - E_2]}{RT} \right\} \quad \text{Ec. 21}$$

Donde

- P/P_0 = Presión Relativa.
- V = Volumen de nitrógeno adsorbido (cm³/g STP).
- V_m = Volumen de la monocapa (cm³/g STP).
- R = Constante de los gases ideales (cm³atm/mol-K).
- T = Temperatura absoluta (K).
- E_1 = Calor de adsorción de la primera capa de N₂ (cal/mol).
- E_2 = Calor de licuefacción del N₂ (cal/mol).

El área específica del adsorbente, S, se evaluó a partir de $V_m C$ y el área ocupada por cada molécula de N₂ a las condiciones a las cuales se determinó la isoterma de adsorción. El cálculo del área específica se realizó con la siguiente ecuación:

$$S = \left(\frac{P_S V_m C}{RT_0} \right) N S_{N_2} \quad \text{Ec. 22}$$

Donde:

N = Número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol).

P_S = Presión estándar (1 atm).

q_m = Capacidad máxima de adsorción (Freundlich) (mg/g).

C_e = Concentración en equilibrio del soluto en la solución (mg/L).

n = Constante indicativa de la intensidad de adsorción.

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 para las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron de la siguiente manera. Un tubo portamuestras se tapó con un sello filtrante y se instaló en el puerto de desgasificación para aplicarle vacío hasta que se alcanzó una presión menor de $100 \mu\text{m}$ de Hg. Luego al tubo se le agregó nitrógeno y se pesó en una balanza analítica. A continuación, se retiró el sello filtrante y se agregaron los materiales adsorbentes (hueso y carbonizado de hueso) que fueron anteriormente secados en una estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Al tubo se le colocó el sello filtrante y se registró el peso del tubo con la muestra. Después se calentó por medio de una canastilla de calentamiento a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y fue sometido nuevamente a un proceso de desgasificación automática hasta que se alcanzó una presión menor de $100 \mu\text{m}$ de Hg. Enseguida, se volvió a pesar el tubo y por diferencia de pesos se determinó el peso de muestra después de desgasificar. Para finalizar, el tubo con la muestra se colocó en el puerto de adsorción de nitrógeno y se realizó el análisis de manera automática por medio del software del equipo de fisisorción.

3.2.6. Determinación de sitios ácidos y básicos

La determinación de sitios ácidos y sitios básicos de los huesos de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C se realizó a través del método de Boehm. Los sitios ácidos y básicos totales se neutralizaron con soluciones de 0.01 N de NaOH y HNO_3 , respectivamente. La determinación de los sitios activos se realizó pesando 0.2 g del material adsorbente en un tubo falcón, para después agregarle 45 mL de la solución neutralizante.

Los tubos se sumergieron parcialmente en un baño de agua a temperatura constante de 25 °C durante 7 días hasta que se alcanzó el equilibrio; durante este período los tubos se agitaron 3 veces al día durante 30 minutos en un equipo MS Orbital Shaker. Después, se tomó una muestra de 20 mL y se tituló con soluciones valoradas de HNO₃ o NaOH, según fuera el caso. Las titulaciones se llevaron a cabo utilizando un titulador automático marca EasyPlus, modelo Titrator Easy pH.

Las concentraciones de los sitios activos de la superficie de los huesos de peces pleco y del carbonizado de hueso se calcularon con la siguiente ecuación:

$$C_{sa} = \frac{V_{in}(C_{in}-C_{fn})1000}{m} \quad \text{Ec. 23}$$

Donde:

- C_{sa} = Concentración de los sitios activos (meq/g).
- V_{in} = Volumen inicial de la solución neutralizante (L).
- 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).

La concentración final de la solución neutralizante fue calculada usando los datos de la titulación en la siguiente ecuación:

$$C_{fn} = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad \text{Ec. 24}$$

Donde:

- V_T = Volumen utilizado de la solución titulante (mL).
- C_T = Concentración de la solución titulante (eq/L).
- V_m = Volumen de la muestra neutralizante (mL).

3.2.7. Determinación del Punto de Carga Cero (PCC)

El punto de carga cero es el pH al cual la carga neta del adsorbente es neutra. Las concentraciones de H⁺ y OH⁻ adsorbidos sobre la superficie son iguales en el PCC. La carga superficial del adsorbente es positiva para valores de pH menores al PCC y es negativa para valores mayores al PCC (Babić et al., 1999).

Se agregaron 10 mL de una solución de NaCl 0.1M en 6 tubos tipo Falcon de 50 mL, ajustando el pH de cada solución entre 3.0 y 11 unidades, agregando las cantidades adecuadas de HNO₃ 0.1 M y NaOH 0.1 M. A estas soluciones se añadió 0.125 g de muestra del material adsorbente (PCL, PCL-H y PCL-C) y se dejaron en agitación durante 7 días a 130 rpm y a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de agitación se registró el valor del pH final de cada tubo.

Para determinar el punto de carga cero se graficaron los valores del pH final vs los valores del pH inicial y el PCC correspondió al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal (Pashai Gatabi et al., 2016).

3.2.8. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La superficie de las fibras PCL, PCL con hueso y PCL con carbonizado de hueso se observó mediante el Microscopio Electrónico de Barrido FEI-QUANTA 200 bajo vacío utilizando un voltaje de 25 kV. El Microscopio está equipado con un sistema de microanálisis EDAX-DX de energía dispersa que pertenece al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología del IPICYT.

Para la obtención de las micrografías de la superficie de las muestras (PCL, PCL-H y PCL) se siguió el siguiente proceso. Las muestras fueron colocadas uniformemente sobre una cinta de carbón de doble cara colocada en un portamuestras de aluminio. Los portamuestras se introdujeron en una cámara interior del microscopio donde se bombardeó con un haz de electrones y las señales emitidas por la superficie fueron colectadas por los detectores correspondientes teniendo como resultado imágenes en diferentes tonos de grises la superficie del material.

El análisis elemental de la superficie de los materiales se obtuvo por medio de Energía Dispersa la cual proporciona información acerca de la composición química de las partículas ya que cuando el material es irradiado con un haz de electrones se generan rayos X que pueden ser detectados. Al recoger los fotones emitidos por el material en un periodo determinado de tiempo se obtiene un espectro de EDX, el cual permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra.

3.2.9. Espectroscopia Infrarroja

La técnica de espectroscopía infrarroja se fundamenta en que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja el enlace químico que mantiene sus átomos vibra, y esta vibración de tensión supone un movimiento rítmico a lo largo del eje del enlace de manera que la distancia interatómica aumenta o disminuye. La vibración se caracteriza por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y puede ser tijereo, balanceo, aleteo y de torsión. En su mayoría las moléculas, absorben radiación infrarroja en la región media la cual se encuentra en el espectro magnético entre 4000 y 400 cm^{-1} . Cada grupo funcional presenta frecuencias de vibración características que se muestran como bandas o picos en un espectro infrarrojo y tiene una relación directa con la estructura química del material.

La obtención del análisis infrarrojo de las fibras de PCL, PCL-C y PCL-H se hizo mediante un espectrofotómetro FTIR, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10. Con el software OMNIC se programaron 16 ciclos de lectura con un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} y se generaron los espectros infrarrojos de los materiales.

3.2.10. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de sustancias cristalinas debido a que cada material posee un patrón único e intrínseco. Este método se basa en hacer incidir un haz de rayos X colimado sobre el material, el cual debe estar en forma de polvo. Cuando el haz de rayos X llega a la superficie de un cristal formando un ángulo Θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie y la porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde nuevamente una fracción es difundida y la que queda pasa a la tercera capa y así sucesivamente (Skoog & Crouch, 2008).

El efecto acumulativo de la difusión producida por los centros con separaciones del cristal es la difracción del haz. Al material en rotación se le hace incidir el haz de rayos X para producir las difracciones del haz en diferentes ángulos, la cuales son recibidas por un detector y posteriormente presentadas en una gráfica (intensidad de haces difractados vs ángulo de difracción) llamada difractograma. Estas reflexiones van cambiando según el ángulo de incidencia, y dichas intensidades son intrínsecas para cada tipo de material de tal forma que el difractograma generado es único para ese material. Para establecer la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda de la radiación

de rayos X y las distancias interplanares de los planos cristalinos se utiliza la siguiente ecuación conocida como ley de Bragg.

$$\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad \text{Ec. 25}$$

Donde:

- λ = Longitud de onda de los rayos X.
- d = Distancia entre planos de la red cristalina.
- θ = Ángulo entre los rayos incidentes y los planos difractados.

Los difractogramas de los de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C se obtuvieron en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, se utilizó un difractómetro de rayos X, marca Bruker modelo D8-DISCOVER con un detector PILATUS3R 100K-A. Las condiciones para realizar el análisis cristalográfico fueron de un intervalo de 2θ de 2 a 90 grados, 1 mA, 50 KVA y una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm). De acuerdo con los difractogramas obtenidos de los materiales se compararon con los patrones de difracción de diversas sustancias de la base de datos para después identificar las especies cristalinas contenidas en los materiales.

3.2.11. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico se define como un grupo de técnicas en la que la propiedad de un material es monitoreada con relación al tiempo o bien a la temperatura, dentro de una atmósfera específico, a un régimen programado de temperatura. En esta técnica se registra la pérdida de peso del material a medida en que se aumenta la temperatura, la cual puede llegar hasta 1200 °C bajo condiciones controladas como la velocidad de calentamiento y las diferentes atmosferas de reacción. Se obtienen curvas denominadas TG o termogramas y curvas de análisis termogravimétrico diferencial DTG por sus siglas en ingles.

Para la generación de los termogramas de los materiales adsorbentes se utilizó un equipo TA Instrument TGA Q500, se pesaron aproximadamente 10 mg aproximadamente del adsorbente en una canastilla de porcelana y después se colocó en el equipo de TGA con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min y se elevó la temperatura del equipo hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

3.2.12. Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS)

La espectroscopia de foto electrones de rayos X (XPS) es una técnica analítica donde se utilizan fotoelectrones excitados por la radiación de rayos X (generalmente Mg K α o Al K α) para la caracterización de superficies de materiales a una profundidad de 2-5 nm. Con esta técnica se obtiene la identificación elemental y la información sobre enlaces químicos, los cuales se derivan de la energía electrónica medida y los cambios de energía, respectivamente. El uso de vacío ultra alto (UHV) durante el análisis requiere un manejo especial de la muestra. El perfilado de profundidad es posible utilizando pulverización iónica. El límite de detección (de aproximadamente 0.1 a%) no es tan bajo como para las técnicas espectroscópicas de masas, pero la cuantificación de las mediciones del área de pico XPS es más confiable, incluso renunciando a las mediciones de muestra estándar (Oswald, 2013).

Los espectros de fotoemisión de rayos X de las fibras de PCL fueron determinados en el Centro de Instrumentación de la Universidad de Granada, con un espectrómetro Kratos Axis Ultra-DLD usando como fuente la radiación de MgK α ($h\nu = 1253.6$ eV) y un analizador hemisférico de electrones operando a 12 kV y 10 mA. Las muestras analizadas se colocaron en un porta muestras de acero y se introdujeron en la cámara de análisis para ser sometidas a una desgasificación a una presión menor a 10^{-8} Torr.

Se analizaron las regiones correspondientes a C, P, O, Ca, y Pb (C_{1s} , $P_{2p3/2}$, O_{1s} , $Ca_{2p3/2}$ y $Pb_{4f7/2}$). Estas señales se deconvolucionaron mediante funciones de tipo asimétricas Gaussianas-Lorentzianas para determinar el número de componentes, la ligadura de los picos (B.E.) y las áreas de estos (con el fin de su análisis cuantitativo). La energía de ligadura del pico de la región C_{1s} correspondiente a C=C se utilizó como pico de referencia para conocer la posición de los demás, otorgándole el valor de 284.6 eV y por último se realizó la asignación de picos con la bibliografía disponible.

3.2.13. Pruebas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II), Cromo (VI) y Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C

La capacidad de adsorción de fluoruros sobre las fibras PCL-H y PCL-C se obtuvo en adsorbedores de lote. El equilibrio de adsorción se realizó con el siguiente procedimiento: una masa de 0.05 g de material adsorbente y 45 mL de una solución de concentración inicial

de fluoruros de 10 mg/L se pusieron en contacto dentro de un tubo de centrifuga de 50 mL (adsorbedor en lote). El adsorbedor fue sumergido parcialmente en un baño de agua con temperatura regulada. En la Figura 43 se muestra el sistema utilizado para los experimentos. La solución se agitó una vez al día durante 30 minutos sobre un agitador orbital a 100 rpm en un periodo de 7 días. El pH de la solución se mantuvo constante agregando gotas de soluciones de 0.01 N de HNO₃ o NaOH. Los experimentos fueron realizados con un pH de solución a 3.0, 5.0, 7.0 y 9.0.

En el caso de la determinación de la capacidad de adsorción de metales pesados sobre las fibras PCL-H y PCL-C se utilizó el mismo procedimiento que para la determinación de la capacidad de adsorción de fluoruros, pero la concentración inicial de los experimentos fue de 200 mg/L de Cadmio (II) a un pH de 3.0, 4.0, 5.0 y 7.0, 200 mg/L de Cromo (VI) a un pH de 3.0, 5.0 y 7.0 o 200 mg/L de Plomo (II) a un pH de solución de 3.0, 4.0 y 5.0.

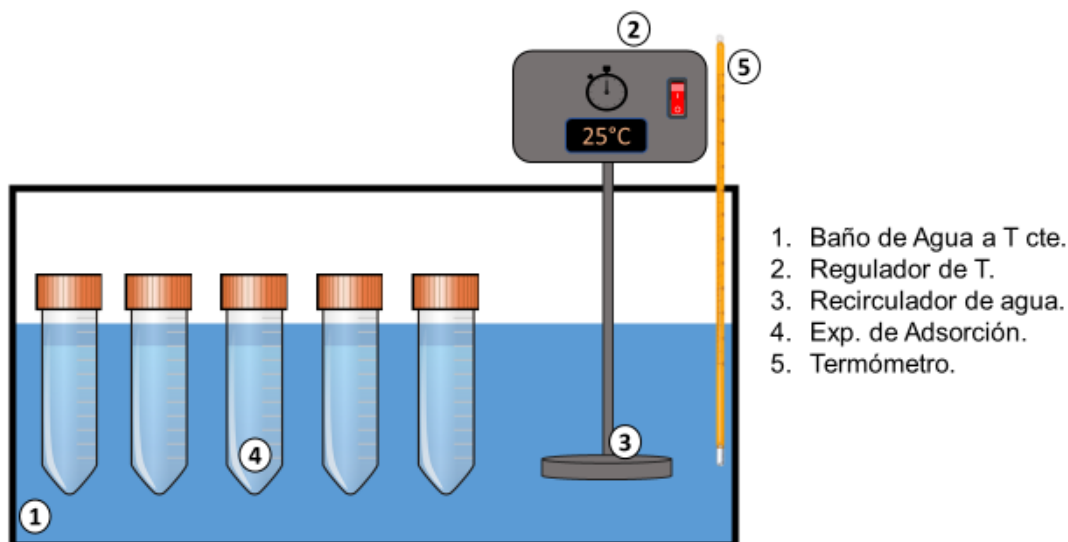


Figura 43. Esquema de los experimentos de adsorción.

3.2.14. Equilibrio de adsorción de Plomo (II) sobre fibras PCL, PCL-H y PCL-C

Los datos experimentales de los isotermas de adsorción de Plomo (II) sobre fibras PCL-H y PCL-C se obtuvieron con el sistema de adsorbedor en lote mencionado anteriormente. El equilibrio de adsorción se realizó con el siguiente procedimiento: una masa de 0.1 g de material adsorbente y 45 mL de una solución de concentración inicial de Plomo (II) de 5 a 100 mg/L se pusieron en contacto en un adsorbedor de lote (tubo de centrifuga de 50mL). Los experimentos fueron realizados con un pH de solución de 3.0 y 5.0.

Después de realizar los experimentos de adsorción se determinó la capacidad de adsorción de cada material con los diferentes adsorbatos mediante la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0) - (C_f)}{m} * V \quad \text{Ec. 26}$$

Donde:

- q = Capacidad de adsorción (mg/g).
- C_0 = Concentración inicial de la solución (mg/L).
- V = Volumen de la solución (L).
- C_f = Concentración final de la solución (mg/L).
- m = Masa utilizada de material adsorbente (g).

3.2.15. Cinéticas de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C

Las cinéticas de adsorción de fluoruros se realizaron en un adsorbedor de lote (matraz Erlenmeyer de 250 mL). Se colocaron 0.25, 0.5 o 1.0 g de adsorbente en el adsorbedor de lote y se agregaron 100 mL de una solución de concentración inicial de fluoruros de 200 mg/L a un pH de 3.0. Este pH se obtuvo mezclando volúmenes necesarios de soluciones 0.01 N de HNO₃ o NaOH hasta ajustar el pH de la solución. A los adsorbedores de lote se les agregó un agitador magnético y se colocaron sobre una parrilla de agitación. Las cinéticas de adsorción se realizaron a temperatura ambiente, el sistema utilizado para los experimentos se muestra en la Figura 44. Periódicamente, se tomó una alícuota de 1 mL en diferentes tiempos y se analizó para determinar la concentración de Pb (II) en la solución.

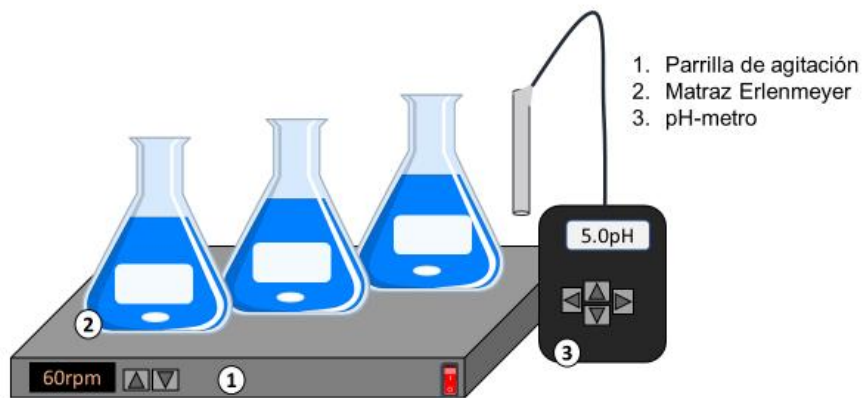


Figura 44. Esquema del sistema utilizado para las cinéticas de adsorción.

3.2.16. Determinación de fluoruros en solución acuosa

Para la lectura de la concentración de fluoruros en solución acuosa se utilizó un electrodo selectivo de ion fluoruro. Este método electrométrico empleado se utiliza para medir al ión fluoruro en solución en el intervalo de concentraciones de 0.02 mg/L hasta soluciones saturadas, este método no puede medir al ión fluoruro ligado o formando complejos. Para evitar interferencias de acomplejamiento, se debe agregar una solución de alta fuerza iónica (TISAB) la cual contiene un quelato que deshace los posibles complejos del fluoruro (Rivera-Huerta & Martín-Dominguez, 2011).

La concentración de fluoruros se determinó mediante una curva de calibración con 7 soluciones estándares con concentraciones de 0.2 a 10 mg/L. Los estándares fueron preparados agregando el volumen necesario de la solución patrón y 25 mL de TISAB para luego ser aforados con agua desionizada en matraces volumétricos de 50mL. Las soluciones estándares fueron transferidas a envases de polipropileno y se registró el voltaje de cada solución. Previamente el potenciómetro se calibró a 0 mV con una solución estándar de 2 mg/L. La curva de calibración se obtiene graficando la concentración del fluoruro contra el potencial y los datos se ajustan mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Log } C = a(mV) + b \quad \text{Ec. 27}$$

Donde:

- a y b = Constantes de ajuste.
- C = Concentración del fluoruro (mg/L).
- mV = Potencial medido (mV).

Para la determinación de la concentración de fluoruros de los experimentos, primero se agregaron 5 mL de la muestra en un vaso de polipropileno y luego 5 mL de TISAB y se dejó agitando por 1 minuto para posteriormente leer su potencial. Después se calculó la concentración por medio de la curva de calibración y se multiplicó la concentración calculada por el factor de dilución de la muestra y la solución de TISAB.

3.2.17. Determinación de metales pesados en solución acuosa

La determinación de las concentraciones de Cadmio (II), Plomo (II) y Cromo (VI) fue mediante espectroscopia de absorción atómica midiendo la absorbancia en un espectrómetro de doble haz, modelo Varian Spectra AA-220. Las concentraciones fueron calculadas con curvas de calibración de 8 soluciones estándar con concentraciones entre 10 y 300 mg/L. Las mediciones se realizaron un tipo de flama Aire-Acetileno y con un flujo de 3.5 y 1.5 L/min respectivamente, para la lectura del Cadmio (II) se utilizó una longitud de onda de 326.1 nm, para el Plomo (II) de 283.3 nm y para el cromo de 357.9 nm.

3.3. Resultados y Discusión

3.3.1. Propiedades de Textura

Las propiedades de textura obtenidas (área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de los poros) de las fibras poliméricas PCL, PCL-H y PCL-C se muestran en la Tabla 15. Los resultados revelaron que las fibras de PCL no tiene un cambio significativo en su área específica al agregarle partículas de hueso o partículas de carbonizado de hueso. Se puede observar en la Tabla 15, que el área específica reportada en trabajos anteriores donde se obtuvieron fibras de PCL por electrohilado es semejante a los valores obtenidos de las fibras de PCL, y de PCL con partículas de hueso y con partículas de carbonizado de hueso.

El diámetro promedio de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C fueron de 12.75, 11.63 y 11.11 nm, respectivamente. Según la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés IUPAC) todas las fibras pertenecen al grupo de materiales mesoporos por estar entre 2 y 50 nm. El diámetro promedio de poro de las fibras de PCL registrado por otros autores es similar al obtenido en este trabajo, lo anterior se observa en la Tabla 16.

Tabla 16. Propiedades de textura de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C.

Material	Área específica (m²/g)	Diámetro de Poro (nm)	Volumen de poro (cm³/g)	Referencia
Fibras PCL	2.09	12.75	0.0066	Este estudio
Fibras PCL-Hueso	2.02	11.63	0.0063	Este estudio
Fibras PCL-Carbonizado	1.67	11.11	0.0046	Este estudio
PCL/Quitosano	257	4.94	0.317	Ma, Shi, Zhang, & Li (2019)
PCL	3.0	3.4	0.002	Diaz-Gomez, Concheiro, Alvarez-Lorenzo, & García-González (2016)
PCL	1.71	-	-	Ma et al., (2019)

PCL	7.3	160	-	Dubský et al., (2012)
PCL	4.82	44.1	0.120	An et al., (2017)

En la Figura 45 se muestran las isothermas de adsorción y desorción de N₂ las fibras PCL (a), PCL-H (b) y PCL-C (c). Las isothermas obtenidas de las fibras de PCL, PCL-H y PCL-C de acuerdo con la IUPAC corresponden al tipo III que se presenta en materiales macroporosos o no porosos (Rojas et al., 2012).

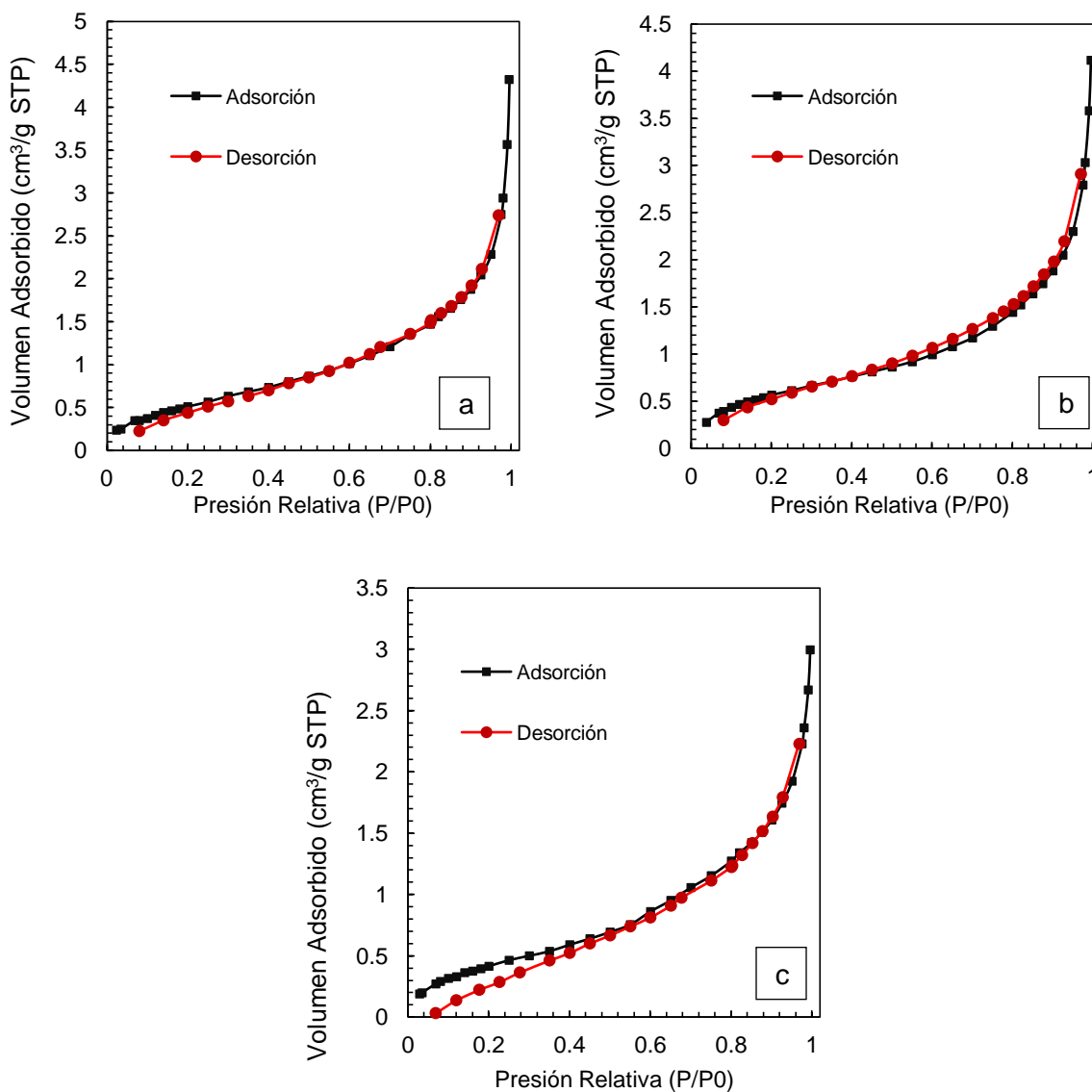


Figura 45. Isotermas de adsorción y desorción de N₂ sobre las fibras de PCL (a), PCL-H (b) y PCL-C (c).

3.3.2. Sitios ácidos y básicos

La concentración de sitios ácidos y de sitios básicos del hueso, el carbonizado de hueso y las fibras PCL, PCL-C y PCL-H se presenta en la Tabla 17. Se puede observar que al agregar las partículas de hueso y de carbonizado de hueso los sitios ácidos de las fibras de PCL se reducen mientras que los sitios básicos aumentan. Aunque el hueso posee una mayor cantidad de sitios básicos las fibras con partículas de carbonizado de hueso presentaron una mayor cantidad debido a que en la superficie de las fibras hay más partículas de carbonizado que de hueso.

Tabla 17. Concentraciones de los sitios ácidos y básicos de los materiales.

Material	Sitios básicos (meq/g)	Sitios ácidos (meq/g)	PCC
PCL	0.32	1.66	5.4
PCL-H	0.57	1.40	5.9
PCL-C	0.10	0.80	5.9
Hueso	3.2	2.61	6.8
Carbonizado de hueso	2.56	2.19	8.0

3.3.3. Punto de Carga Cero

En la Figura 28 se presentan los puntos de carga cero (PCC) obtenidos para las fibras poliméricas PCL (a), PCL-H (b) y PCL-C (c). El punto de carga cero corresponde al punto donde el pH final en función del pH inicial corta con la diagonal en la gráfica.

El PCC es el valor de pH en el que las concentraciones negativas son iguales a las concentraciones positivas en la superficie del material, es decir, el pH donde la carga superficial es cero. La carga superficial es negativa cuando el pH de la solución es mayor al

PCC y la carga superficial es positiva cuando el pH de la solución es menor al PCC (Sarma & Mahiuddin, 2014).

En la Figura 46 se puede observar que el punto de carga cero de las fibras de PCL no cambia de manera relevante cuando se les agrega partículas de hueso y de carbonizado de hueso. El ligero aumento encontrado del PCC en las fibras PCL-H y PCL-C se puede adjudicar a la limitada cantidad de partículas de hueso y de carbonizado de hueso.

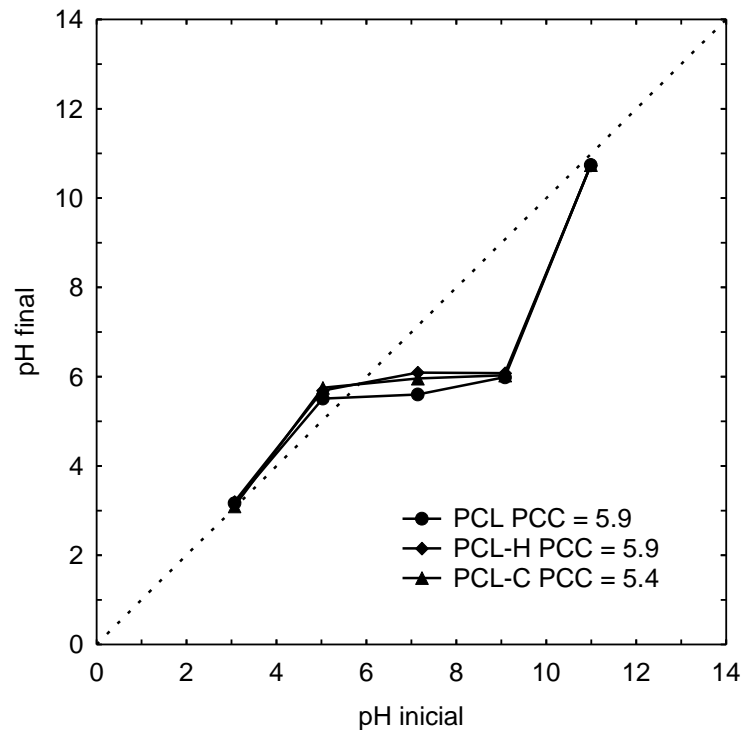


Figura 46. Punto de carga cero del hueso y el carbonizado de hueso de peces pleco.

3.3.4. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La superficie, morfología y el tamaño de las fibras de PCL, PCL-H y PCL-C fueron observadas a través de un Microscopio Electrónico de Barrido. Las micrografías obtenidas de las fibras se muestran en la Figura 47. En las Figuras 47 (a) (b) y (c) se muestran las fibras de PCL a diferentes aumentos de 300x 2000x y 5000x, respectivamente. Se puede observar que el diámetro de las fibras de PCL no es homogéneo y que de acuerdo con la escala de la fotomicrografía (b) el diámetro promedio de las fibras de PCL es de 1.8 μm .

En las Figuras 47 (d) (e) y (f) se exhiben las fibras de PCL con partículas de hueso PCL-H a distintos aumentos de 300x 2000x y 5000x, respectivamente. En estas

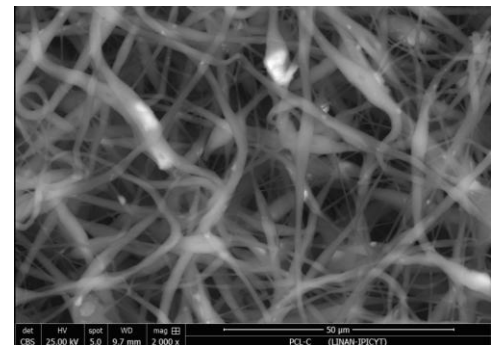
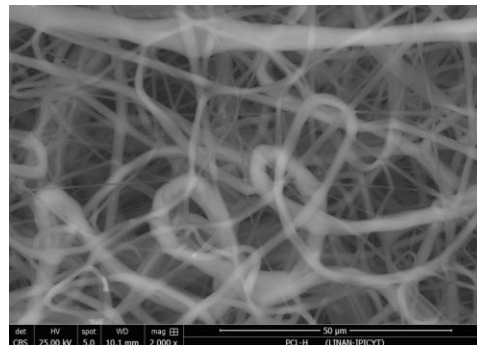
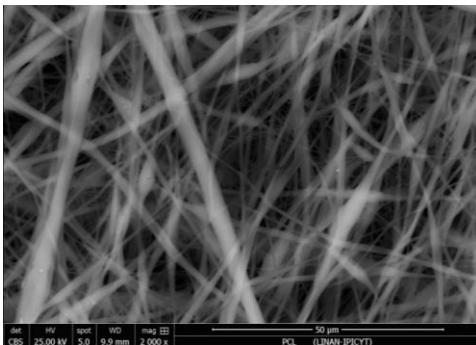
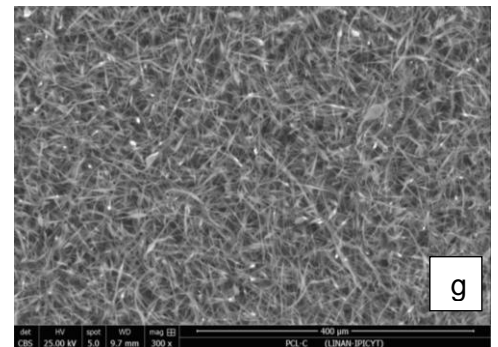
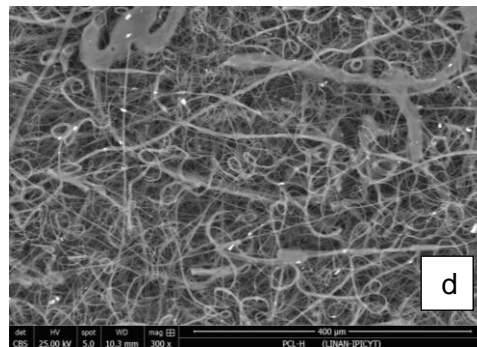
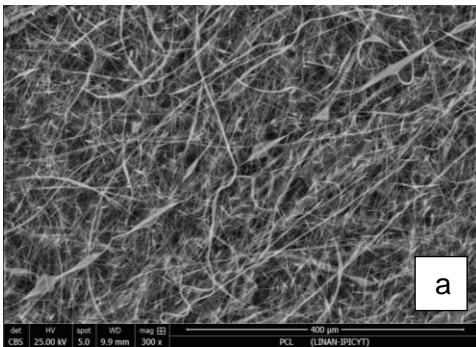
fotomicrografías se puede observar que el diámetro de las fibras es mayor cuando se agregan las partículas de hueso en el polímero, siendo el diámetro promedio de 3.5 μm . En la Figura 47 (d) se puede distinguir de color blanco la presencia de partículas de hueso de manera aleatoria sobre y dentro de las fibras poliméricas.

Por último, en las Figuras 47 (g) (h) e (i) se presentan las fibras de PCL con partículas de carbonizado de hueso PCL-C a diferentes aumentos de 300x 2000x y 5000x, respectivamente. En estas fotomicrografías se puede apreciar que la mayor parte de partículas de carbonizado de hueso se encuentra rodeadas del polímero y solo algunas quedan expuestas en la superficie. En el capítulo anterior se mencionó que el tamaño de partícula del carbonizado de hueso no era homogéneo lo cual contribuye a que las fibras PCL-C sean un material heterogéneo. De acuerdo con la escala de la fotomicrografía (h) el diámetro promedio de las fibras PCL-C es de 2.5 μm .

PCL

PCL-H

PCL-C



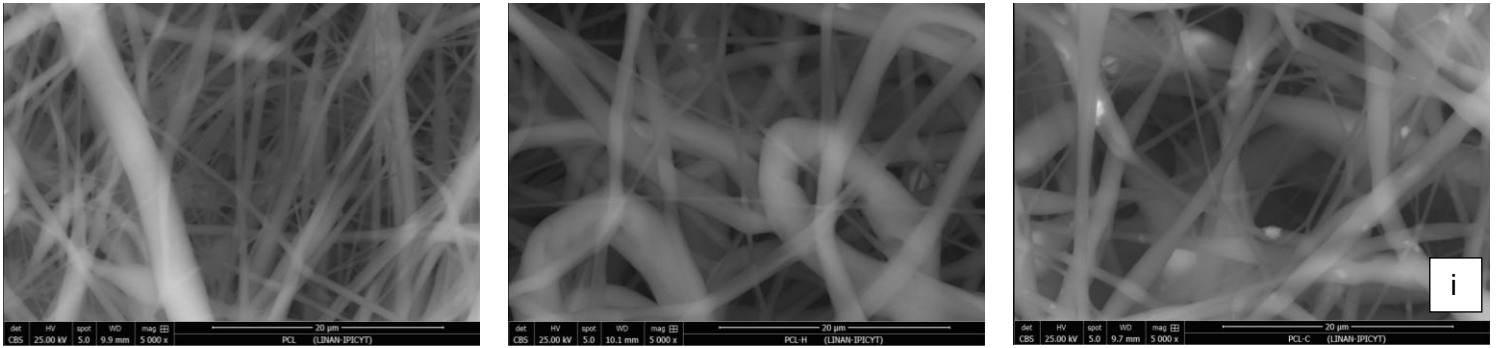
b**e****h**

Figura 47. Fotomicrografías de las fibras PCL 300x (a) 2000x (b) 5000x (c), PCL-H 300x (d) 2000x (e) 5000x (f) y PCL-C 300x (g) 2000x (h) 5000x (i).

También, se realizó un análisis elemental para conocer la composición química elemental de la superficie de las fibras poliméricas de PCL y de las fibras con hueso PCL-H y con carbonizado de hueso PCL-C mediante el microanálisis de fluorescencia de rayos X acoplado al MEB. El análisis elemental fue realizado en una zona general de cada material. Según la Figura 31 (a) el análisis elemental mostró que las fibras de PCL están constituidas por 69.92 y 30.08 % de C y O correspondientemente. En el caso del análisis elemental de las fibras con partículas de hueso (Figura 31 b) se detectó 69.51 y 30.49 % de C y O respectivamente, esto se puede adjudicar a que la cantidad de hueso que contiene elementos como Ca y P no es la suficiente para ser detectada por el equipo.

En la Figura 48 (c) se puede observar que en la superficie de las fibras PCL-C se encuentran los elementos C, O, P y Ca con un porcentaje de 66.66, 32.32, 0.3 y 0.72 % respectivamente. La presencia de los elementos P y Ca se atribuye las partículas de carbonizado de hueso, el porcentaje de estos es bajo debido a la limitada cantidad de partículas de carbonizado de hueso expuestas en la superficie de las fibras.

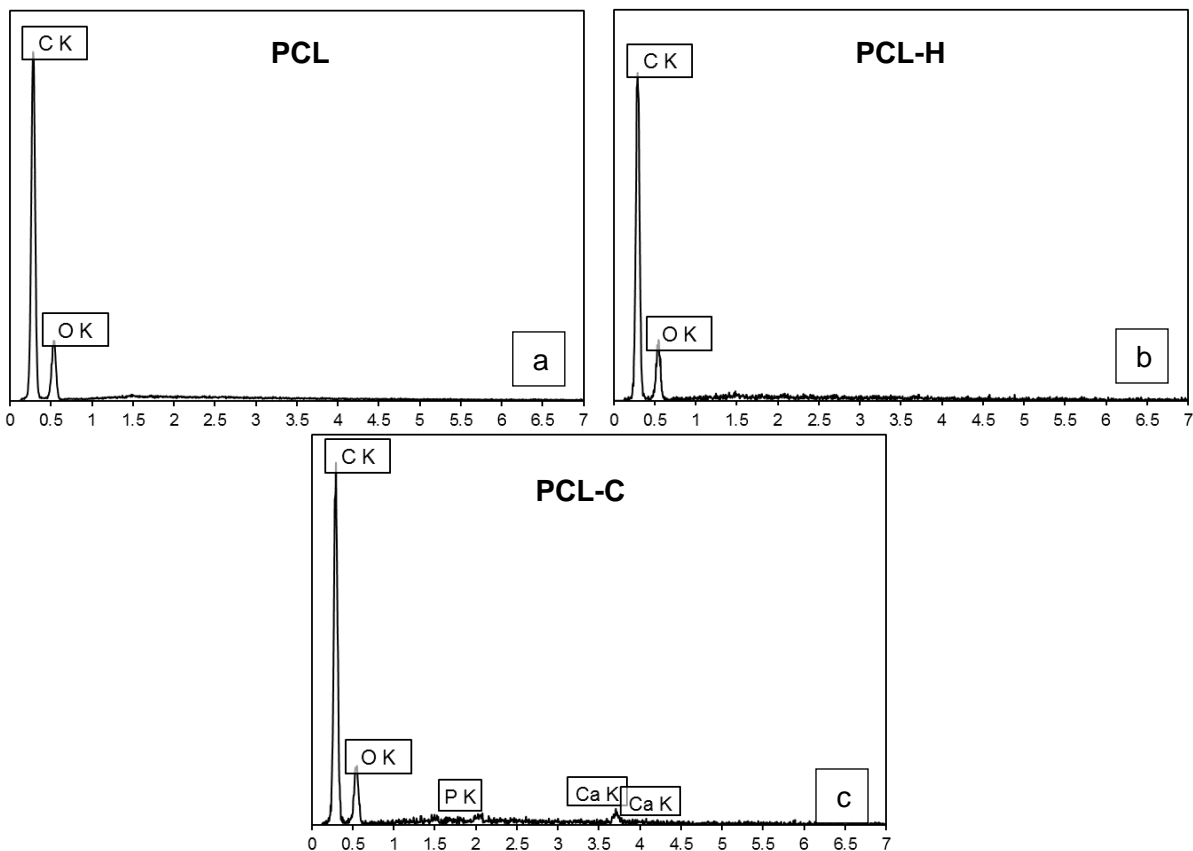


Figura 48. Espectros de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de las fibras PCL (a) PCL-H (b) y PCL-C (c).

Con el fin de asegurar la presencia de las partículas de hueso y del carbonizado de hueso se realizaron análisis elementales en la zona donde se encontraron las partículas en las fibras. En la Figura 49 se muestra una fotomicrografía a un aumento de 2000x la cual pertenece a las fibras con partículas de hueso, se puede observar que una partícula con tono blanco se encuentra seleccionada a través de un recuadro verde. En esta zona se realizó el análisis elemental en el cual se detectó la presencia de C, O, Na, Al, P, Cl y Ca con un porcentaje de 55.64, 32.43, 0.79, 0.18, 3.43, 0.28 y 7.26 % respectivamente. El aumento en los porcentajes de los elementos como Ca y P y la presencia de Na, Al y Cl permiten identificar estas partículas como hueso de acuerdo con los resultados del capítulo anterior.

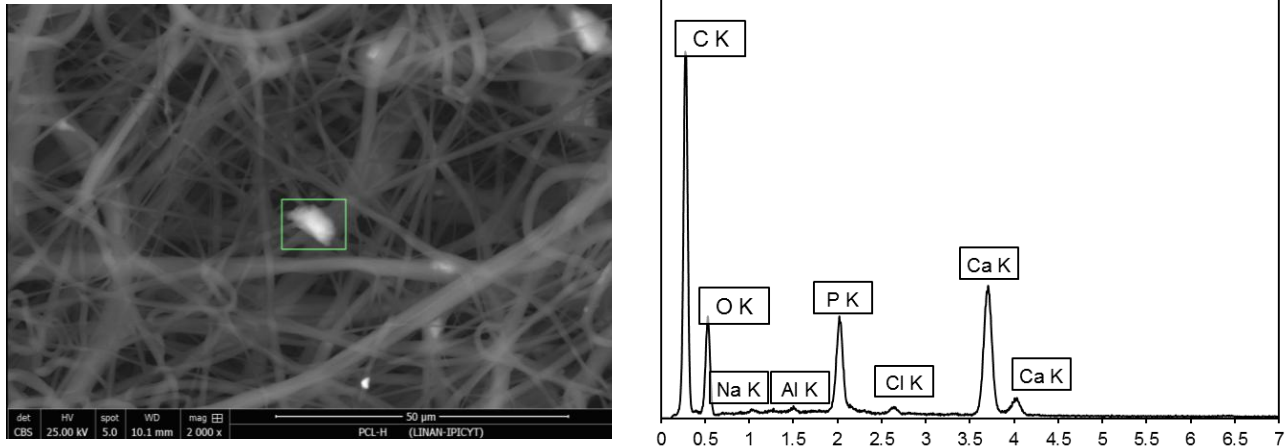


Figura 49. Fotomicrografía de las fibras PCL-H 2000x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.

En la Figura 50 se exhibe una fotomicrografía a un aumento de 2000x de las fibras con partículas de carbonizado de hueso, en la que se han seleccionado la zona de dos partículas para su análisis elemental. Se detectó la presencia de C, O, P, y Ca con un porcentaje de 65.82, 25.63, 2.55, y 6.01 % respectivamente. El aumento en los porcentajes de los elementos como Ca y P permiten identificar estas partículas como carbonizado de hueso de acuerdo con los resultados del capítulo anterior.

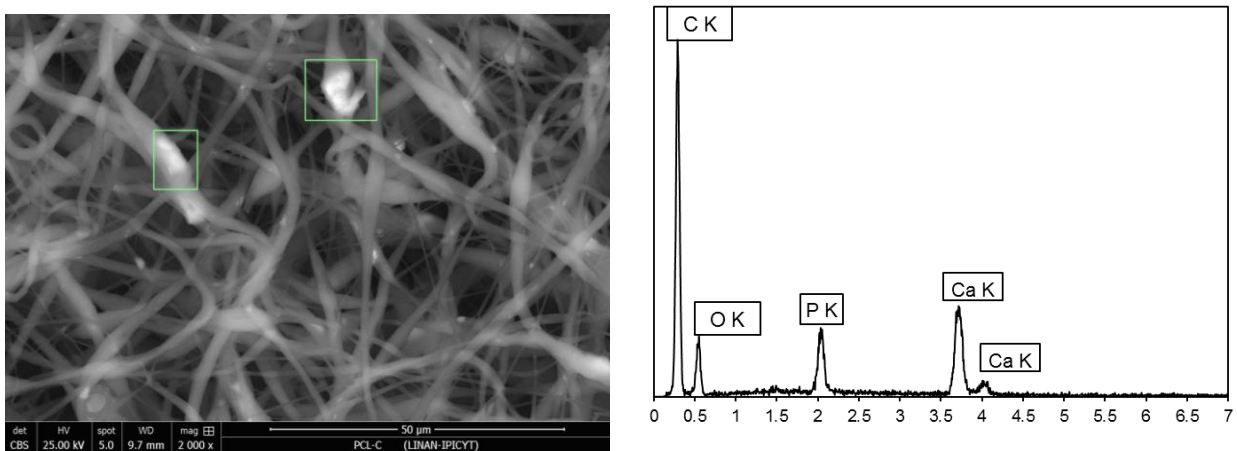


Figura 50. Fotomicrografía de las fibras PCL-C 2000x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.

En la Figura 51 se presenta la fotomicrografía de las fibras PCL-H saturadas con Cd (II) a un aumento de 500x y el espectro de fluorescencia de rayos X de la zona seleccionada

con contorno verde. Se observó la presencia de algunas partículas con una mayor cantidad de brillo en las fibras PCL-H, las partículas se encontraron de forma aleatoria en la superficie del material. Se realizó un análisis elemental en una de estas partículas y este mostró la presencia de P, C, O, Al, Ca y Cd, estos elementos pertenecen a una partícula de hueso con cadmio, al no tener una gran cantidad de partículas de hueso las fibras de PCL el cadmio detectado en la superficie del material se encuentra en menor cantidad.

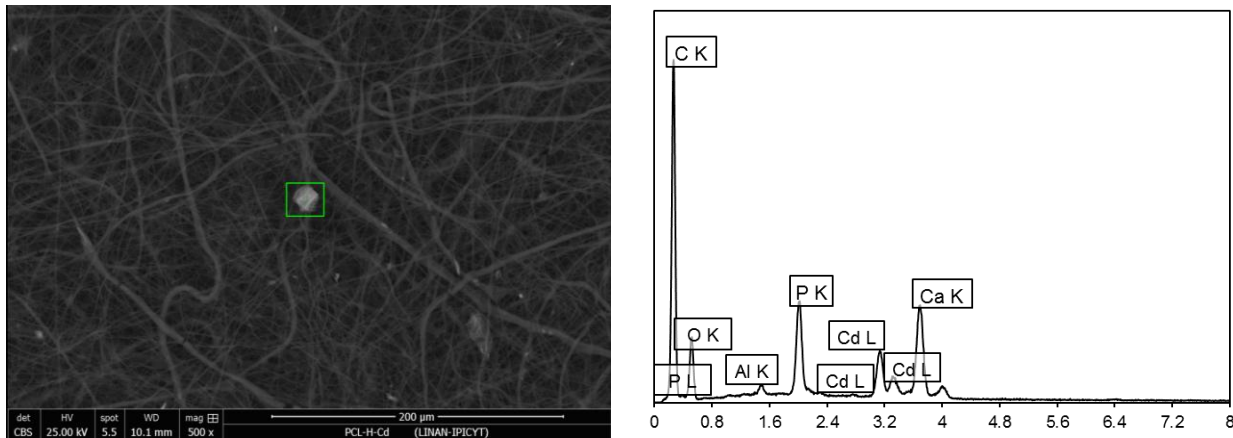


Figura 51. Fotomicrografía de las fibras PCL-H 500x saturadas con Cd y el espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.

La fotomicrografía de las fibras de PCL-C saturadas con Pb con un aumento de 1000x y su espectro de fluorescencia de rayos X se muestran en la Figura 52. En la fotomicrografía se observan las fibras de PCL-C y se puede apreciar que en la parte donde se encuentran las partículas de carbonizado de hueso hay un incremento en el brillo. Se realizó un análisis elemental estas zonas y se confirmó la presencia del cadmio. Los elementos que se detectaron en el análisis fueron C, P, O, Al, Ca y Cd lo que nos conforma que el cadmio se adsorbió en las partículas de carbonizado de hueso expuestas de las fibras de PCL-C.

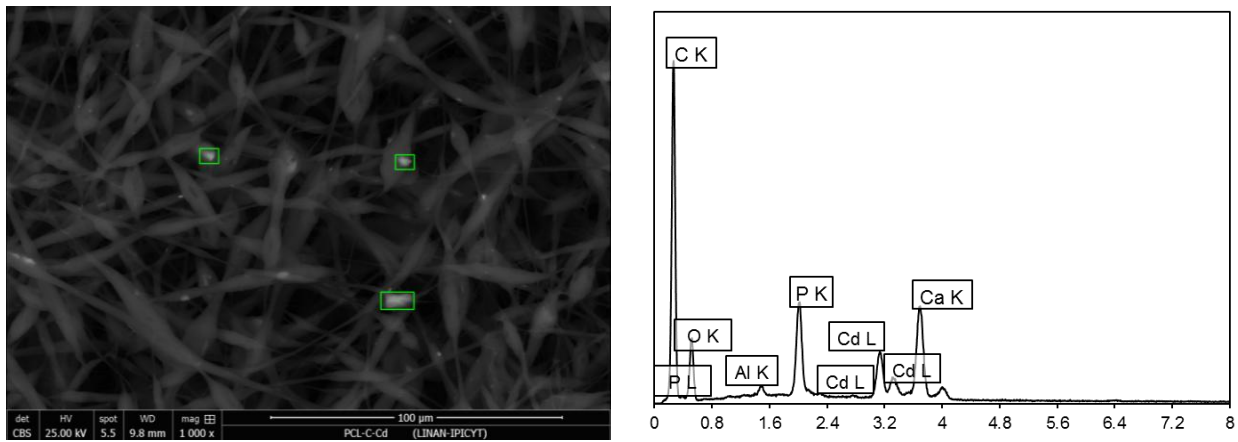


Figura 52. Fotomicrografía de las fibras PCL-C 1000x saturadas con Cd y el espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.

La fotomicrografía de las fibras PCL-H saturadas con Pb (II) se muestran en la Figura 53 con un aumento de 1000x, así como el análisis elemental general de toda la imagen. En la fotomicrografía se puede observar la formación de un sólido brillante sobre las fibras con una forma alargada diferente a la de las partículas de hueso. De acuerdo con el análisis elemental se detectaron los elementos C, O, Al, P, Cl y Pb con un porcentaje de 27.45, 15.23, 0.16, 4.81, 1.79, y 50.55 % lo que corrobora que el sólido que se encuentra entre las fibras es plomo.

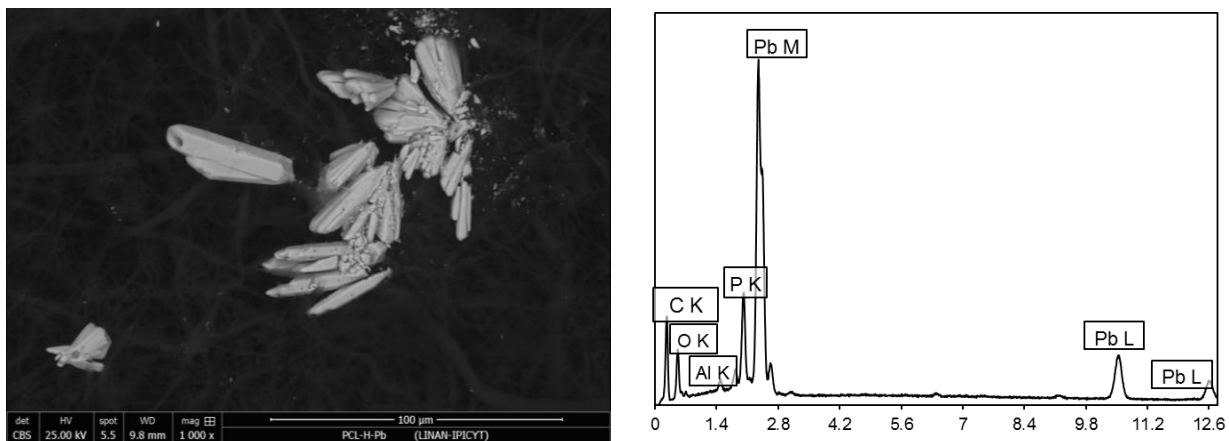


Figura 53. Fotomicrografía de las fibras PCL-C 2000x saturadas con Pb (II) y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.

En la Figura 54 se encuentra la fotomicrografía con aumento 1000x y el análisis elemental de la superficie de las fibras PCL-C saturadas con Pb (II). Se puede apreciar en la fotomicrografía la formación de un sólido blanco alargado sobre las fibras tal como ocurrió con las fibras PCL-H. En este caso se seleccionó la parte del recuadro verde para realizarle el análisis elemental en el cual se detectaron C, O, Al, P, Cl y Pb con un porcentaje de 23.82, 14.42, 0.3, 5.85, 2.24 y 53.37 % lo cual confirma que el sólido brillante sobre las fibras es plomo.

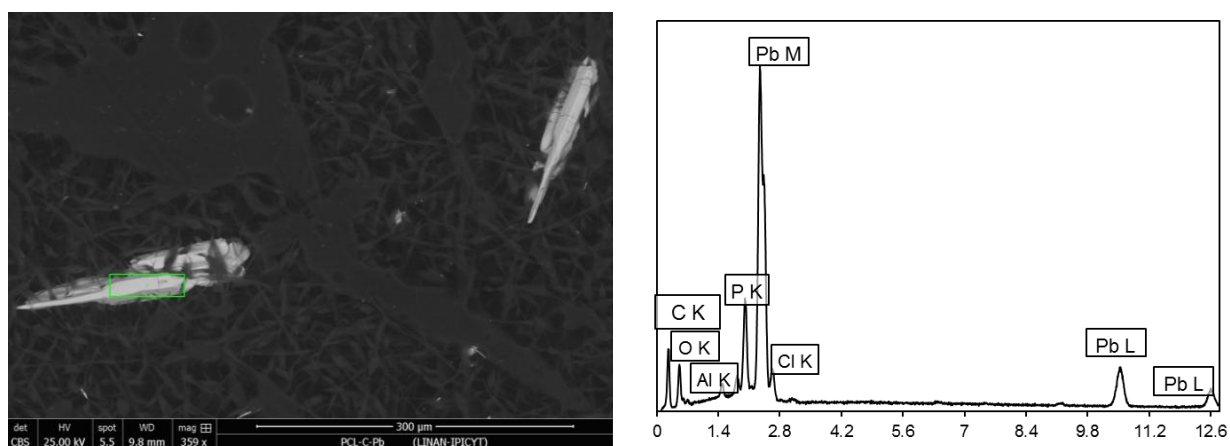


Figura 54. Fotomicrografía de las fibras PCL-C saturadas con Pb (II) 2000x y espectro de fluorescencia de rayos X correspondientes al análisis puntual en la superficie de la zona seleccionada.

Las fibras PCL-H y PCL-C saturadas con F y con Cr (VI) no se observó algún cambio en el tamaño de las fibras, superficie y morfología de los materiales ni en los análisis elementales. Esto se debe a la casi nula capacidad de adsorción que presentaron las fibras PCL-H y PCL-C con respecto al F y al Cr (VI).

3.3.5. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja

Con la finalidad de identificar los grupos funcionales presentes en las fibras PCL, PCL-H y PCL-C se realizó la caracterización por espectroscopia infrarroja. En la Figura 55 se muestra el espectro infrarrojo correspondiente a las fibras PCL, PCL-H, PCL-C, al hueso y al carbonizado de hueso. En los espectros las fibras PCL, PCL-H y PCL-C se aprecian picos en las mismas bandas de todos los materiales. En las frecuencias 2983 y 2850 cm^{-1} se encuentran picos específicos que corresponden a vibraciones del grupo metileno CH_2 .

El pico que se encuentran en la banda 1713 cm^{-1} pertenece al grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$. En la banda 1298 cm^{-1} se encuentra un pico el cual se atribuye al grupo proteína $\text{C}-\text{O}$. El material presenta también enlaces éter ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) que corresponden a los picos en las bandas 1240 y 1173 cm^{-1} . Por último, se detectó la presencia de enlaces Carbono-Carbono ($\text{C}-\text{C}$) en la banda 1080 cm^{-1} y del grupo carboxilo ($\text{OC}-\text{O}$) en la banda 1190 cm^{-1} . En los espectros de las fibras con partículas de hueso PCL-H y con partículas de carbonizado de hueso PCL-C no se pueden apreciar los grupos funcionales característicos del hueso y del carbonizado de hueso mencionados en el capítulo anterior. Esto está relacionado con que la mayor cantidad de partículas tanto de hueso como de carbonizado de hueso se encuentran cubiertas por el polímero como se observó en las fotomicrografías.

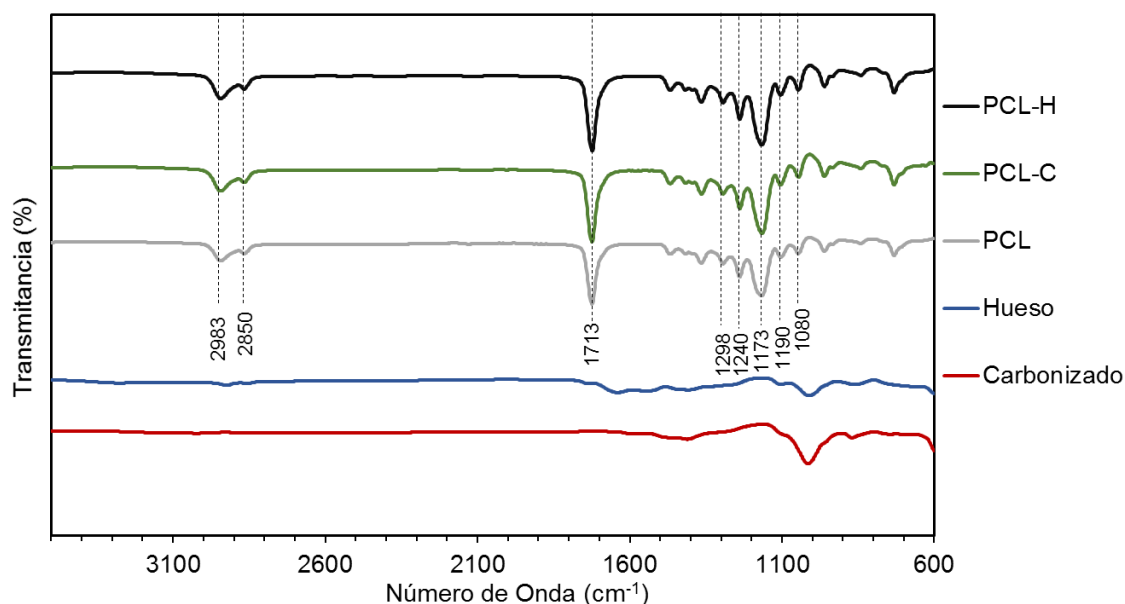


Figura 55. Espectro infrarrojo del hueso, del carbonizado de hueso y de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C.

3.3.6. Análisis por Difracción de Rayos X

Las estructuras cristalinas de las fibras PCL, PCL-C y PCL-H fueron analizadas mediante difracción de rayos X. En la Figura 56 se presenta el difractograma de las fibras de PCL (a), de las fibras de PCL con partículas de hueso PCL-H (b) y de las fibras de PCL con partículas de carbonizado de hueso de peces pleco PCL-C (b). Se utilizó la base de datos del software Match! (Crystal Impact Inc.) para identificar la fase cristalina de las muestras, no se encontró algún resultado que coincidiera con los picos característicos de las fases de la base de datos. Sin embargo, en bibliografía se identifican los picos característicos de la

microestructura conservada de PCL en los planos (110), (111) y (200) y a un ángulo 2θ 21.4° , 22.05° y 23.7° (Salerno & Domingo, 2015). Se puede apreciar que no se observan cambios en los difractogramas de las fibras con partículas de hueso y de carbonizado de hueso, esto puede atribuirse a que una gran parte de las partículas se encuentran rodeadas de polímero y la cantidad de partículas expuestas no son suficientes para que su fase cristalina (hidroxiapatita) sea detectada por el equipo.

En la Figura 57 se presentan los difractogramas de las fibras PCL (a), de las fibras PCL-H saturadas con Pb (b) y de las fibras PCL-C saturadas con Pb (c). Se puede apreciar que los picos característicos del PCL mencionados anteriormente se mantienen después de la adsorción del Pb. Se utilizó la base de datos del software Match! (Crystal Impact Inc.) para identificar la fase cristalina de las muestras, en la parte inferior de los difractogramas se encuentra con líneas rojas los picos y la intensidad característicos de la piromorfita compuesto que se forma en la reacción de la hidroxiapatita con el Pb. Se puede observar que la muestra de PCL-H saturada con Pb presenta picos de baja intensidad característicos de la piromorfita, mientras que las muestra de PCL-C saturada con Pb presenta picos de mayor intensidad característicos de la piromorfita. Esto debido a que las fibras PCL-C presentan una mayor capacidad de adsorción de plomo.

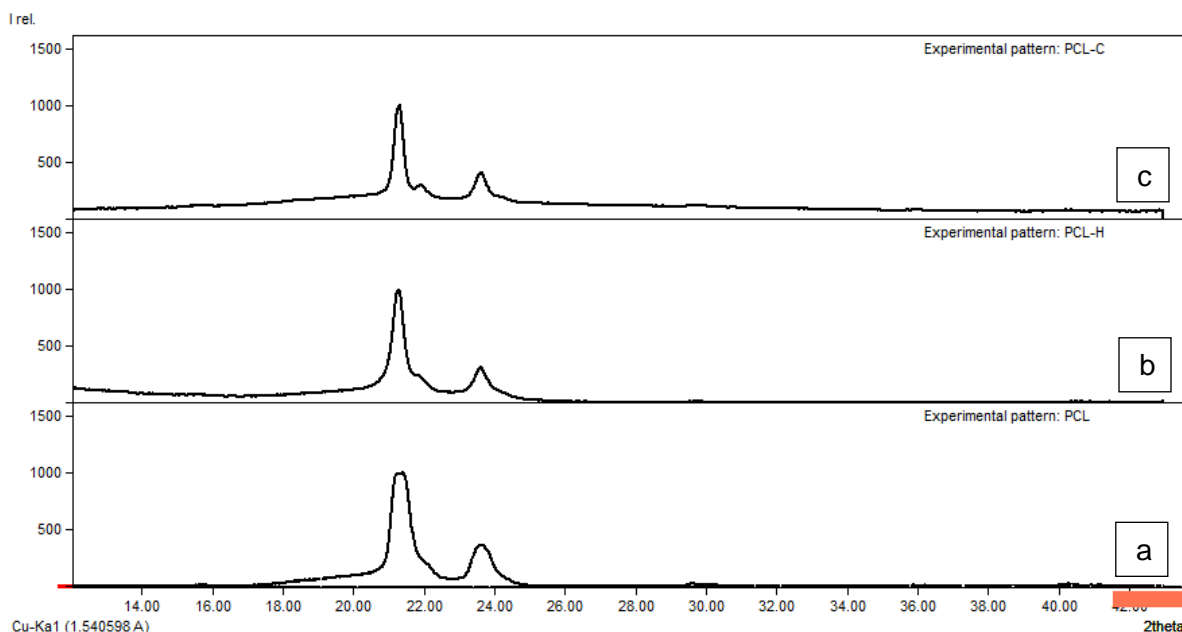


Figura 56. Difractogramas de las fibras de PCL (a), PCL-H (b) y PCL-C (c).

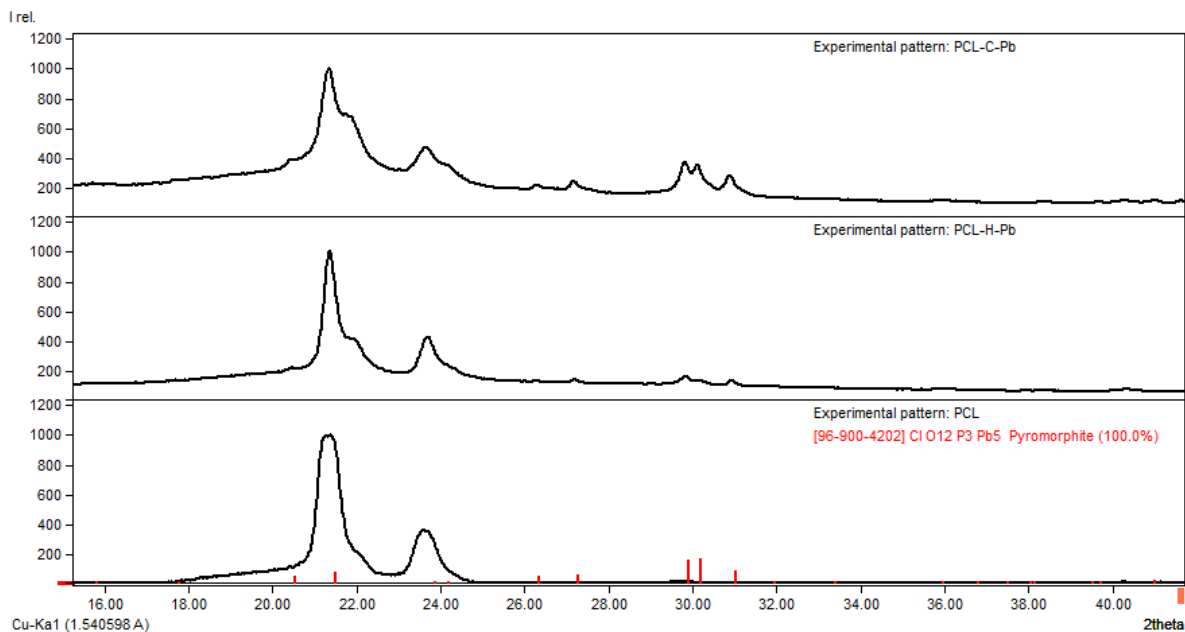


Figura 57. Difractogramas de las fibras PCL (a), PCL-H saturadas con Pb (b) y PCL-C saturadas con Pb (c).

3.3.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 58 se muestra las curvas de porcentaje de pérdida de peso obtenidas de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C. Los perfiles termogravimétricos de las fibras PCL, PCL-H y PCL-H evidenciaron un solo proceso de degradación en el rango de temperatura de 241-405°C. La adición de partículas de hueso y de carbonizado de hueso no afectaron significativamente la estabilidad térmica de las fibras de PCL. La descomposición completa del polímero ocurre alrededor de 469 °C, este comportamiento se ha sido reportado en estudios anteriores (Nivedita & Joseph, 2018; Salerno, 2015).

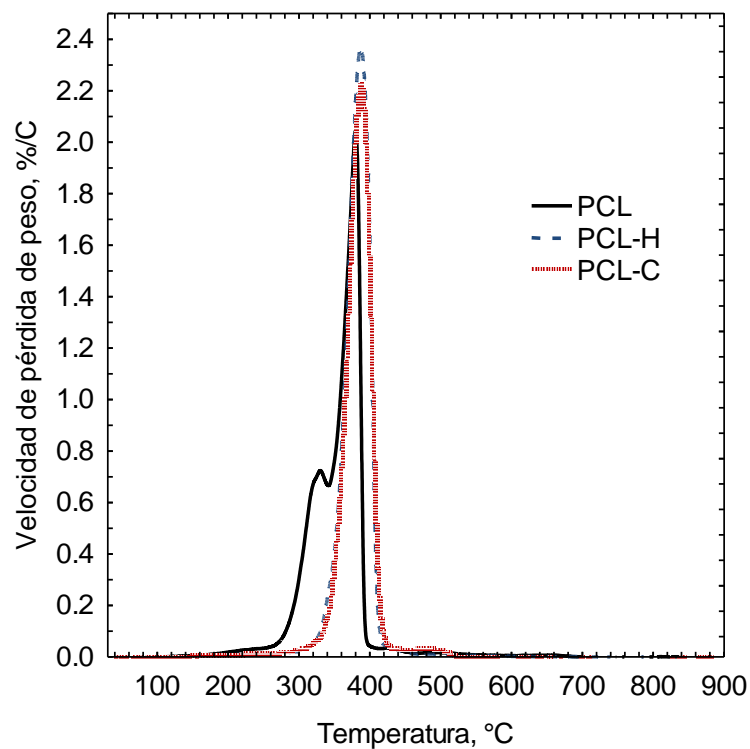
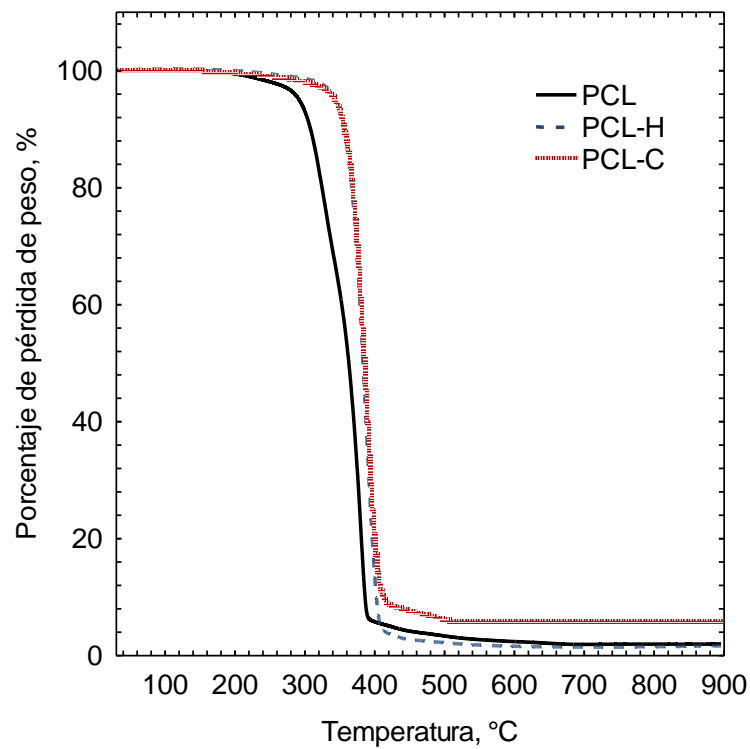


Figura 58. Curvas del análisis termogravimétrico de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C % de pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso.

3.3.8. Análisis por Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS)

Se realizó un análisis por espectroscopia infrarroja de fotoemisión de rayos X de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C sin saturar y saturadas con plomo, los resultados se encuentran de manera resumida en la Tabla 18.

Tabla 18. Energía de enlace B.E., porcentajes de los elementos utilizados en el XPS y porcentaje de masa de los elementos C, P, O, Ca, r y Pb en las muestras de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C sin saturar y saturadas con Pb.

Muestra	C _{1s}			P _{2p3/2}		O _{1s}			Ca _{2p3/2}		Otros		
	BE eV	Peak %	mass %	BE eV	mass %	BE eV	Peak %	mass %	BE eV	mass %			
PCL	285.0	C-C; C-H	55	78.1	0.0	0.0	531.5	C=O	53	21.9	0.0	0.0	
	286.6	C- O-C	38				532.9	C-O	43				
	289.0	O- C=O	7				534.4	H ₂ O; -OH	3				
PCL-H	285.0	C-C; C-H	67	75.9	ND	ND	531.5	C=O	60	22.6	347.0	1.5	
	286.4	C- O-C	21				532.9	C-O	38		350.5		
	289.0	O- C=O	11				534.0	H ₂ O; -OH	3				
PCL-C	285.0	C-C; C-H	58	74.5	ND	ND	531.6	C=O	49	24.9	347.1	0.6	
	286.4	C- O-C	18				533.0	C-O	47		350.3		
	287.7	O- C=O	5				534.3	H ₂ O; -OH	5				
	289.0	C=O	19										
PCL-H Pb	284.9	C-C; C-H	44	72.1	133.0	0.4	531.6	C=O	56	27.2	346.9	0.3	Pb _{4f7/2} % Pb
	286.3	C- O-C	43				532.8	C-O	40		350.1		138.6 0.3
	288.8	O- C=O	14				534.2	H ₂ O; -OH	3				
PCL-C Pb	285.0	C-C; C-H	55	75.6	133.0	0.1	531.6	C=O	45	22.6	347.1	1.7	Pb _{4f7/2} % Pb
	286.3	C- O-C	32				533.0	C-O	45		350.3		138.7 0.2
	287.6	O- C=O	2				534.5	H ₂ O; -OH	11				
	288.9	C=O	11										

Los patrones XPS de las regiones C1s y O1s para las muestras de fibras de PCL, PCL-H y PCL-C, sin saturar y saturadas con Pb se muestran en la Figura 59. En la región C1s se encuentra el CaCO_3 a una energía de enlace de 289.1 y 288.9 eV (Toda et al., 2013). En la región O1s aparecen nuevamente enlaces CaCO_3 a una energía de enlace de 531.2 eV (Demri & Muster, 1995) y a una energía de enlace de 531.8 eV esta la presencia de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ debido al contenido de hidroxiapatita (Landis & Martin, 1984). En la energía de enlace a 347.7 eV se detecta la presencia de CaCO_3 (Stipp & Hochella, 1991). Estos dos últimos enlaces detectados se atribuyen a la presencia de hueso (PCL-H) y de carbonizado de hueso (PCL-C) en las fibras de PCL. También en esta región se observó el enlace H_2O que se encontró en la energía de enlace 533.3 y 533.1 eV (Wagner, Zatko, & Raymond, 1980).

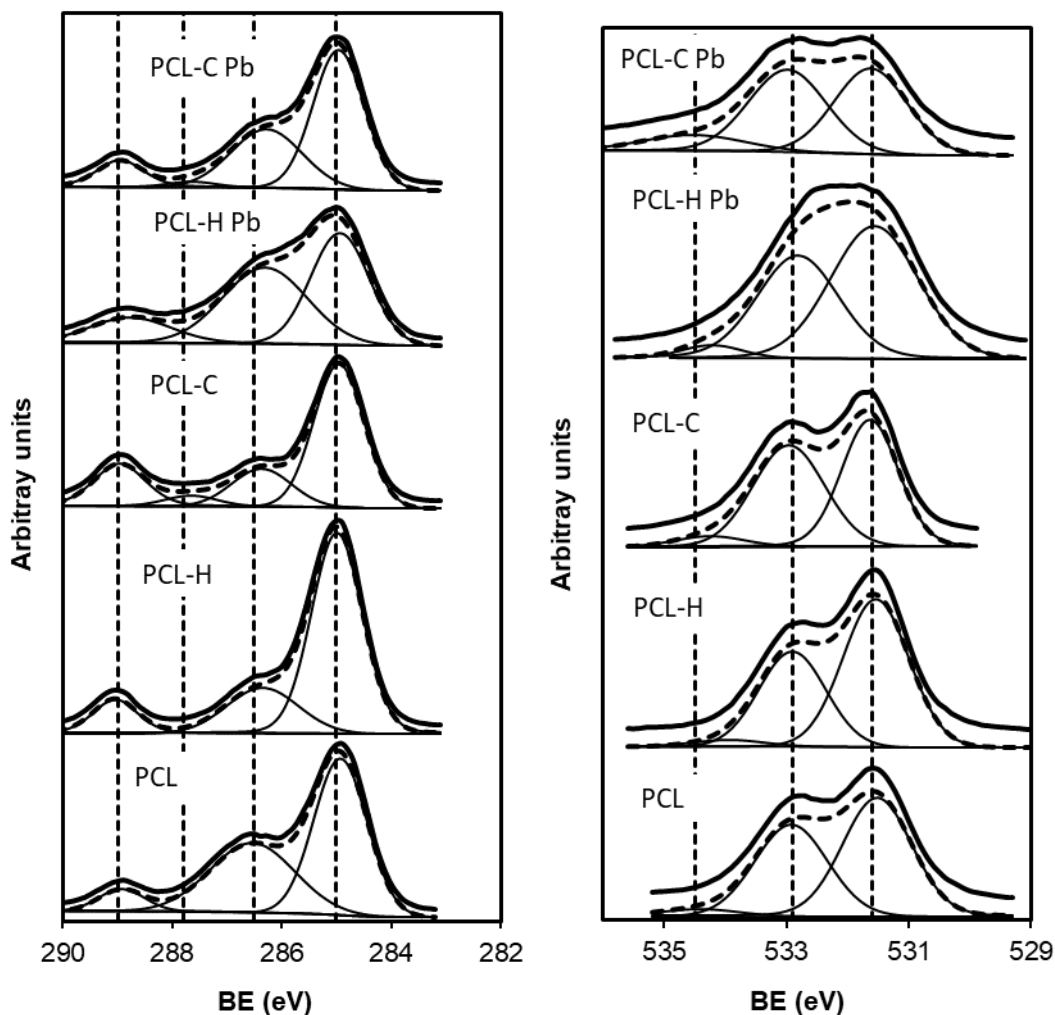


Figura 59. Espectro y desconvolución de la región C1s y O1s de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C sin saturar y saturadas con Pb.

Los patrones XPS de las regiones P2p y Ca2p del carbonizado de hueso para las muestras de fibras PCL, PCL-H y PCL-C saturadas con Pb se muestran en la Figura 60. En la región de Ca2p se detectó la presencia de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a una energía de enlace de 347.2 y 347.7 eV (Landis & Martin, 1984). Estos enlaces aparecen por la presencia de las partículas de hueso y de carbonizado de hueso en las fibras.

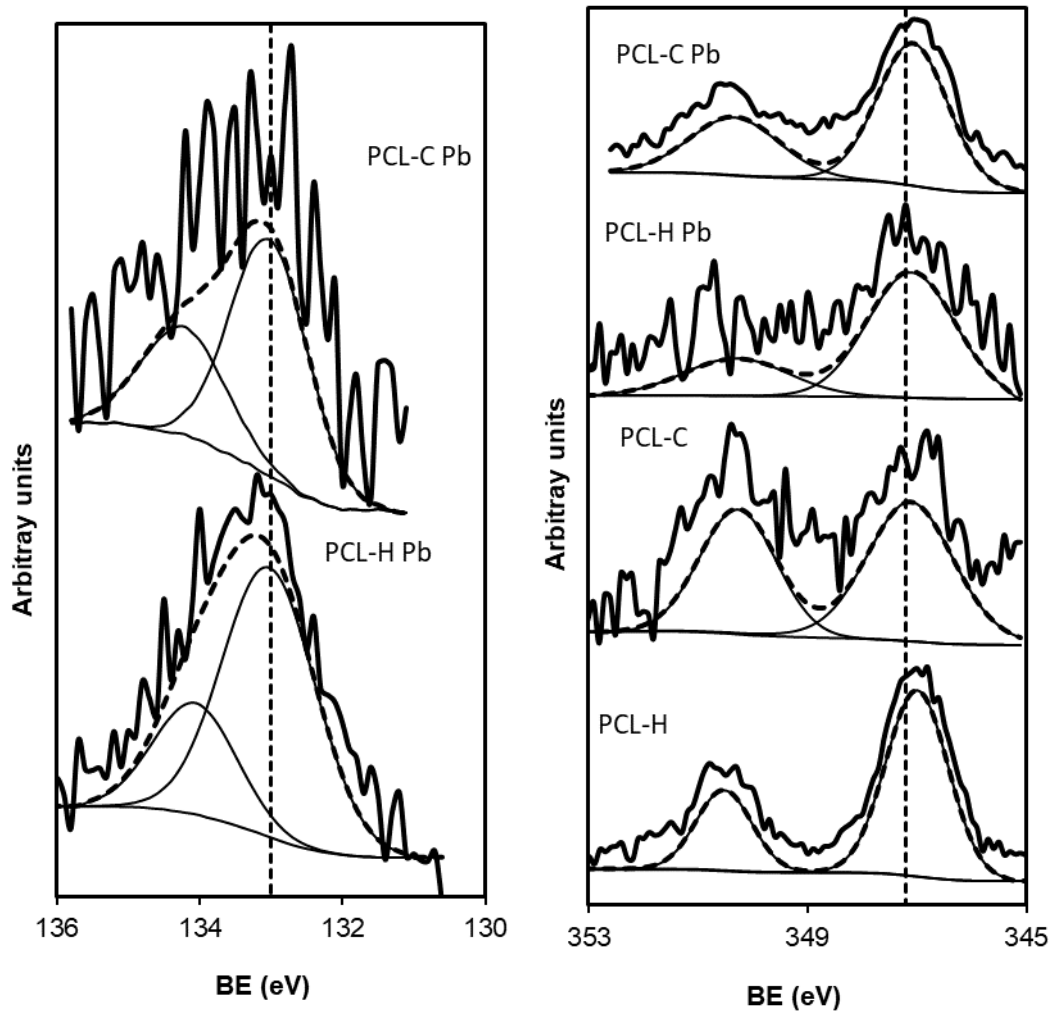


Figura 60. Espectro y desconvolución de la región P2p y Ca2p de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C sin saturar y saturadas con Pb.

En la Figura 61 se muestran los patrones XPS de la región Pb4f/2 que se obtuvieron de las muestras de PCL, PCL-H y PCL-C saturadas Pb. El análisis se realizó repetidas veces y no se logró observar ningún enlace del elemento PB en ninguna de las muestras.

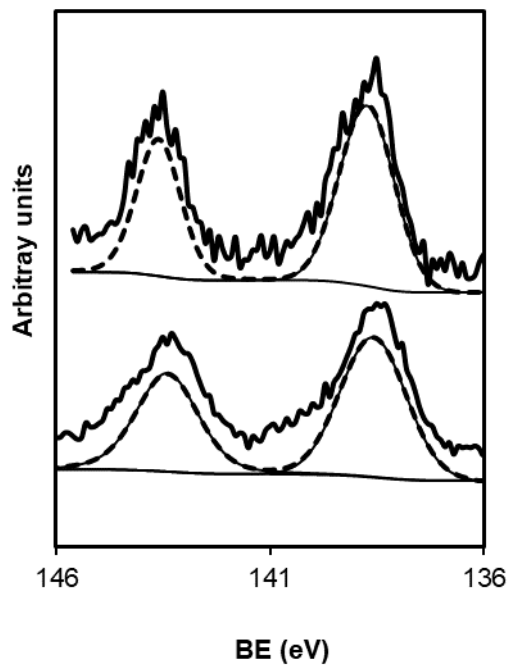


Figura 61. Espectro y desconvolución de la región Pb4f/2 de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C sin saturar y saturadas con Pb.

3.3.9. Pruebas de adsorción de fluoruros, Cadmio (II), Cromo (VI) y Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C

Las capacidades de adsorción de fluoruros sobre las fibras PCL-H y PCL-C fueron determinadas a diferente pH (3, 5, y 7), T= 25 °C, volumen de 40 mL, concentración inicial de 10 mg/L y 0.05 g de material adsorbente, las capacidades obtenidas se muestran en la Figura 37. Se puede observar que las capacidades de adsorción del fluoruro en las fibras PCL-H y PCL-C son menores a 1 mg/g por lo que las fibras no son un adsorbente adecuado de fluoruros ya que para remover fluoruros de agua se necesitará una gran cantidad de masa del adsorbente. La capacidad de adsorción de fluoruro de las fibras PCL-H y PCL-C bajó aproximadamente 6 veces la capacidad de adsorción de fluoruro del hueso y carbonizado de hueso debido a la cantidad de polímero que contienen las fibras. La capacidad de adsorción de las fibras PCL-H y PCL-C se calculó utilizando la masa del

polímero y de las partículas de hueso y de carbonizado de hueso, en cambio la masa utilizada para la determinación de la capacidad de adsorción del hueso y del carbonizado de hueso fue calculada con la masa únicamente del hueso y del carbonizado lo que produce que la capacidad de adsorción de las fibras sea de una cantidad tan baja.

En las Figuras 62 a 65 se pueden observar las barras de error en cada uno de los resultados de los experimentos realizados. Las barras de error indican el error estimado o la incertidumbre de la medición, una barra de error corta indica que los valores están concentrados revelando que el valor promedio es más probable y una barra de error larga indica que los valores son más dispersos y menos confiables. La masa del adsorbato adsorbida indicada en las gráficas corresponde al valor medio de cada experimento, mientras que la dispersión se muestra por las barras de error situadas por encima y por debajo del símbolo que representa al valor medio. La barra de error superior está colocada a un valor igual al valor medio más la desviación estándar y la barra de error inferior corresponde al valor medio más la desviación estándar (Callister, 1995).

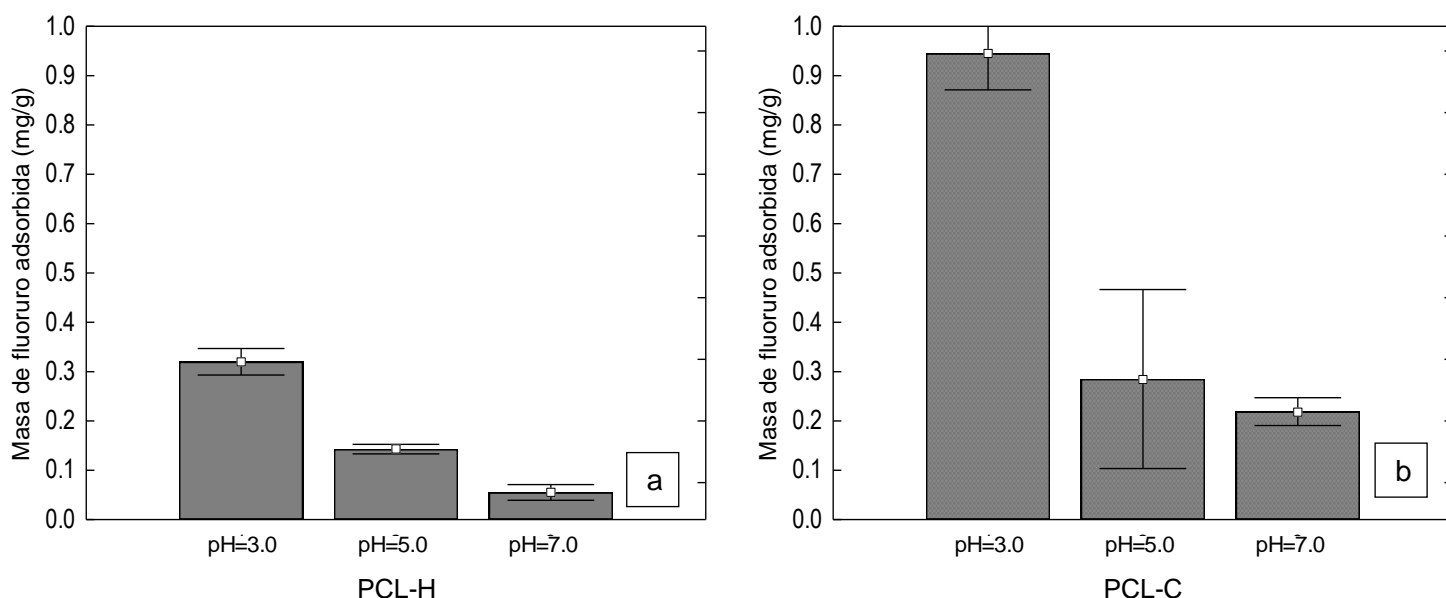


Figura 62. Capacidad de adsorción de fluoruros sobre las fibras PCL-H (a) y PCL-C (b) a diferente pH.

Las capacidades de adsorción de Cd (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C fueron determinadas a diferente pH (3, 4 y 5), T= 25 °C, volumen de 40 mL, concentración inicial de 200 mg/L y 0.05 g de material adsorbente se muestran en la Figura 63. La mayor capacidad de adsorción de Cd (II) en ambos materiales ocurrió a un pH de 5.0, en las fibras PCL-H fue de 3.61 mg/g y en las fibras PCL-C fue de 6.32 mg/g. Los resultados revelaron que tanto en

las fibras de PCL-H como en las fibras PCL-C a un pH de solución mayor la capacidad de adsorción de Cd (II) aumenta.

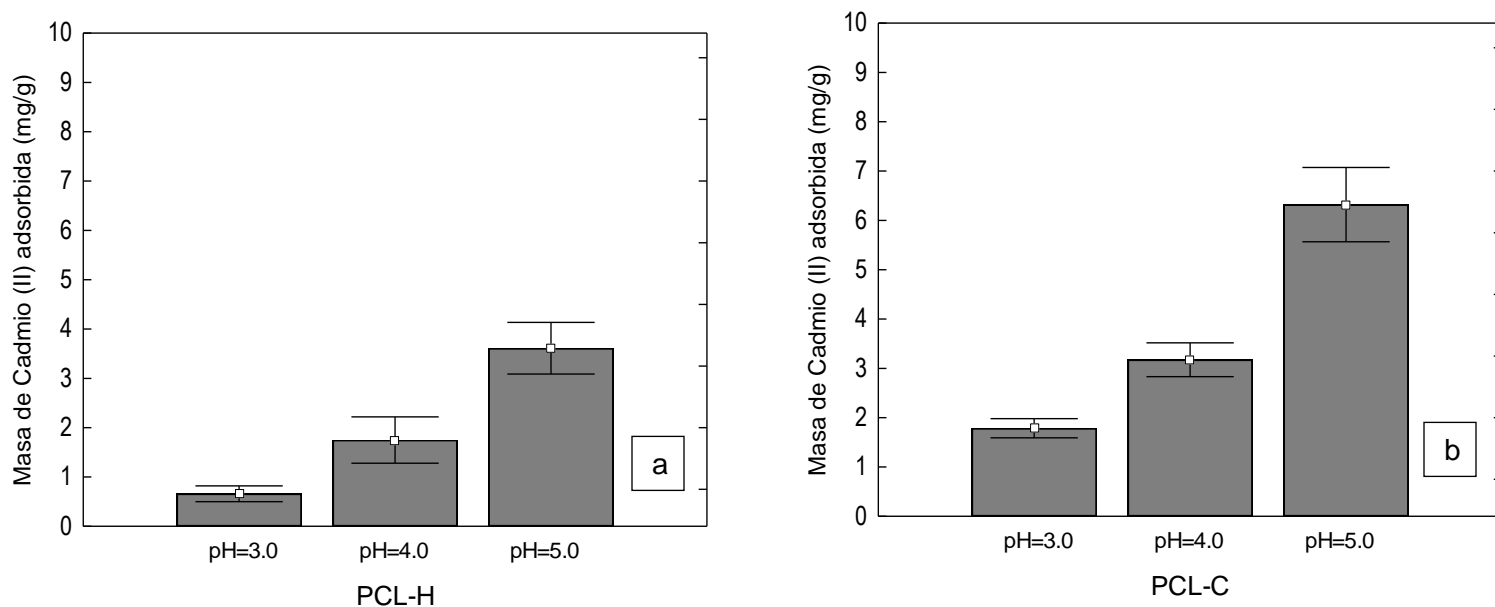


Figura 63. Capacidad de adsorción de Cadmio (II) sobre las fibras PCL-H (a) y PCL-C (b) a diferente pH.

Las capacidades de adsorción de Cr (VI) sobre las fibras PCL-H y PCL-C fueron determinadas a diferente pH (3, 5 y 7), T= 25 °C, volumen de 40 mL, concentración inicial de 200 mg/L y 0.05 g de material adsorbente y los resultados se reportan en la Tabla 19. Ninguna de las fibras presentó capacidad de adsorción de Cr (VI), las fibras con partículas de hueso PCL-H no lograron remover Cr (VI) debido a que el hueso de peces pleco no presenta capacidad alguna para su adsorción lo cual se reportó en el capítulo anterior.

En el caso de las fibras con partículas de carbonizado de hueso, no logro remover Cr (VI) ya que a pesar de que el carbonizado presenta una capacidad de adsorción de 5.33 mg/g la cantidad de partículas de carbonizado expuestas en la superficie de las fibras no es la suficiente para lograr adsorber el Cr (VI).

Tabla 19. Capacidad de adsorción de Cromo (VI) sobre las fibras PCL-H y PCL-C a diferente pH.

Material	pH	Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	Masa de Cr (VI) adsorbida (mg/g)
PCL-H	3.0	187.7	187.7	0
	5.0	194.4	194.4	0
	7.0	190.9	190.9	0
PCL-C	3.0	187.7	187.7	0
	5.0	194.4	194.4	0
	7.0	190.9	190.9	0

Las capacidades de adsorción de Pb (II) sobre las fibras de PCL-H y PCL-C fueron determinadas a diferente pH (3, 4 y 5), T= 25 °C, volumen de 40 mL, concentración inicial de 200 mg/L y 0.05 g de material adsorbente, estas se muestran en la Figura 64. Mientras se realizaron los experimentos se monitoreó el pH de la solución y se observó que las fibras PCL-H y PCL-C mantuvieron el pH de la solución sin cambios significativos por lo que no ocurrió la precipitación del plomo en la solución a diferencia de los experimentos donde se utilizó únicamente el hueso y el carbonizado del capítulo anterior.

En ambas fibras se observó que la disminución del pH de la solución favorece la capacidad de adsorción del Pb (II) y que en un pH de solución de 3.0 alcanzaron la mejor capacidad de adsorción siendo esta de 13.0 y 23.6 mg/g para las fibras PCL-H y PCL-C, respectivamente. Nuevamente, como ocurrió con los fluoruros y el cadmio las fibras con las partículas de carbonizado de hueso son las que presentaron una mayor capacidad de adsorción de Pb (II) lo que se relaciona con una mayor cantidad de partículas del adsorbente sobre las fibras poliméricas.

Dentro de los experimentos realizados, para saber el efecto del polímero PCL sobre la adsorción del Pb (II) como soporte de las partículas de hueso y de carbonizado de hueso se realizó una prueba de adsorción de Pb (II) para las fibras PCL con las mismas condiciones utilizadas para las fibras PCL-H y PCL-C a un pH de 3.0. La capacidad de

adsorción de Pb (II) sobre las fibras PCL sin partículas de materiales adsorbentes resultó ser de 2.4 mg/g por lo que la capacidad de adsorción de Pb (II) de las fibras PCL-H y PCL-C puede adjudicarse a la presencia de las partículas de hueso y de carbonizado de hueso.

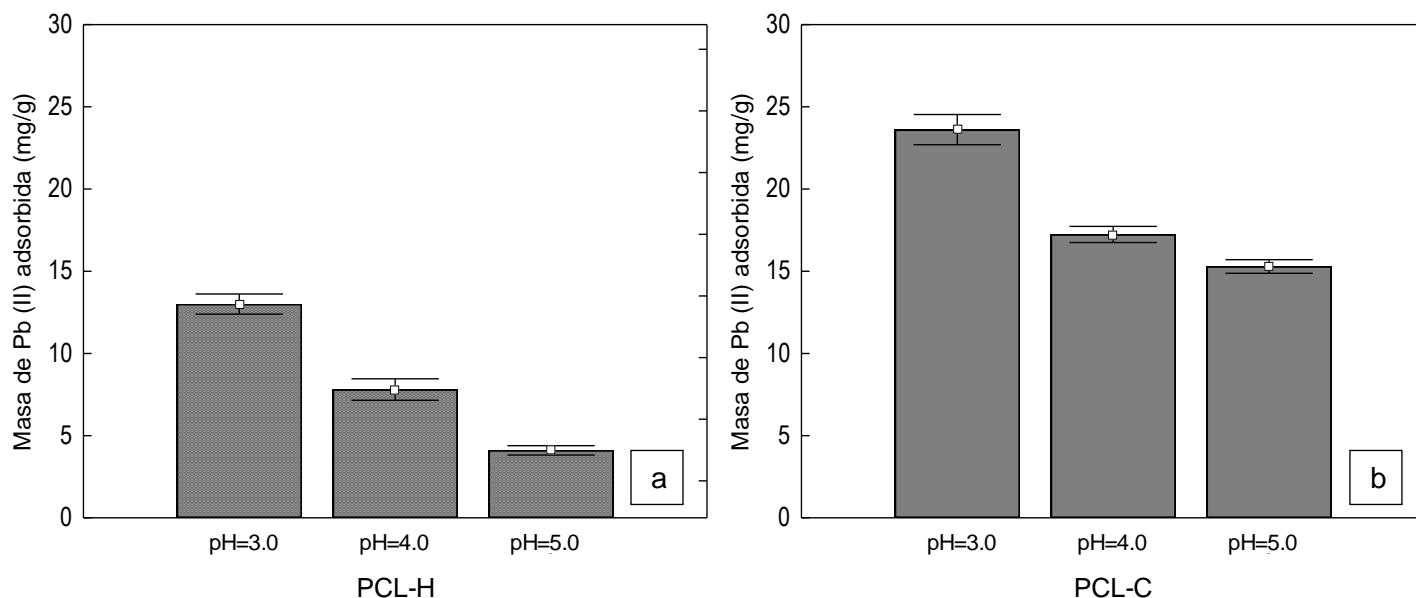


Figura 64. Capacidad de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras PCL-H (a) y PCL-C (b) a diferente pH.

3.3.10. Equilibrio de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C

Debido a que de todos los contaminantes utilizados como adsorbatos en este estudio el que mayor capacidad de adsorción sobre las fibras PCL-H y PCL-C presentó fue el Plomo (II), los estudios de equilibrio y cinéticas de adsorción y ciertas técnicas de caracterización se realizaron únicamente con este adsorbato.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C a $T = 25^{\circ}\text{C}$ y a diferente pH fueron interpretados utilizando las isothermas de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke las cuales se muestran en las ecuaciones 28, 29 y 30, respectivamente.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 28}$$

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Ec. 29}$$

$$q_e = \frac{aC_e}{1+bC_e^\beta} \quad \text{Ec. 30}$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto adsorbido por unidad en peso del adsorbente en equilibrio (mg/g).

K_F = Constante indicativa de la capacidad relativa de adsorción del adsorbente ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$).

C_e = Concentración en equilibrio del soluto en la solución (mg/L).

n = Constante indicativa de la intensidad de adsorción.

q_m = Capacidad máxima de adsorción (mg/g).

K = Constante relacionada con la energía libre de adsorción (L mg^{-1}).

a = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke (L/g).

b = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke ($\text{L}^\beta/\text{g}^\beta$).

β = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke.

Las constantes de estas isotermas se evaluaron utilizando un método de mínimos cuadrados que se basa en el algoritmo de optimización de Rosenbrock-Newton, los valores de estas constantes se presentan en la Tabla 18. En la Tabla 18 también se muestra el porcentaje de desviación promedio, %D, para cada isoterma el cual fue calculado con la siguiente ecuación:

$$\%D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right| \times 100\% \quad \text{Ec. 31}$$

Donde:

N = Número de datos experimentales.

q_{cal} = Masa del adsorbato adsorbido calculada con el modelo de isoterma (mg/g).

q_{exp} = Masa del adsorbato adsorbido determinada experimentalmente (mg/g).

Los datos experimentales fueron interpretados de manera satisfactoria con los tres modelos de isotermas mencionados anteriormente, ya que de acuerdo con la Tabla 20 los porcentajes de desviación promedio fueron menores que 7.06, 6.17 y 14.7 % para las isotermas de Prausnitz-Radke, Langmuir y Freundlich, respectivamente.

La isoterma de Langmuir mostró un menor porcentaje de desviación que las de Freundlich y Prausnitz-Radke por lo que se consideró que esta isoterma fue la de mejor ajuste para los datos experimentales. El modelo de Langmuir representa datos en donde la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente; sobre cada sitio se adsorbe únicamente una molécula del adsorbato; no existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes y el calor de adsorción es el mismo para todos los sitios (Langmuir, 1918). En la Figura 65 se presentan los datos experimentales de equilibrio de adsorción de plomo (II) sobre las fibras de PCL.C y el modelo de la isoterma Langmuir.

Tabla 20. Valores de las constantes de las isotermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción del Pb (II) sobre las fibras PCL-C a diferente pH y T=25°C.

pH	Freundlich			Langmuir			Prausnitz-Radke			
	K (L ^{1/n} /(mg ^{1/n-1} g))	n	%D	q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a	b	β	%D
3.0	2.11	0.56	7.31	59.9	0.00950	4.97	4.09	2.39	0.47	7.06
5.0	1.44	0.07	5.64	2.06	0.26	6.17	80545	56033	0.92	5.9

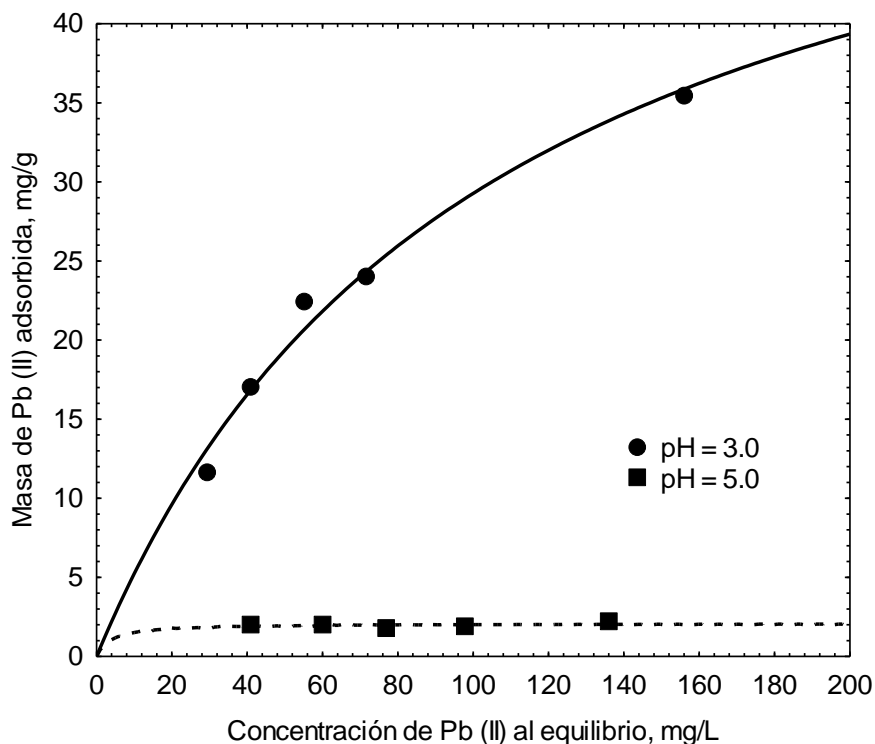


Figura 65. Isotherma de adsorción de Pb (II) sobre las fibras PCL-C a diferente pH y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.

Se realizaron los experimentos de equilibrio para la adsorción de Pb (II) sobre las fibras PCL-H y los resultados se muestran en la Figura 66. Se puede observar que los resultados no muestran ninguna tendencia en ninguno de los pH de solución por lo que no se realizaron los ajustes de los modelos propuestos. El no encontrar alguna tendencia en las isothermas puede atribuirse a lo heterogéneas que son las fibras con partículas de hueso PCL-H.

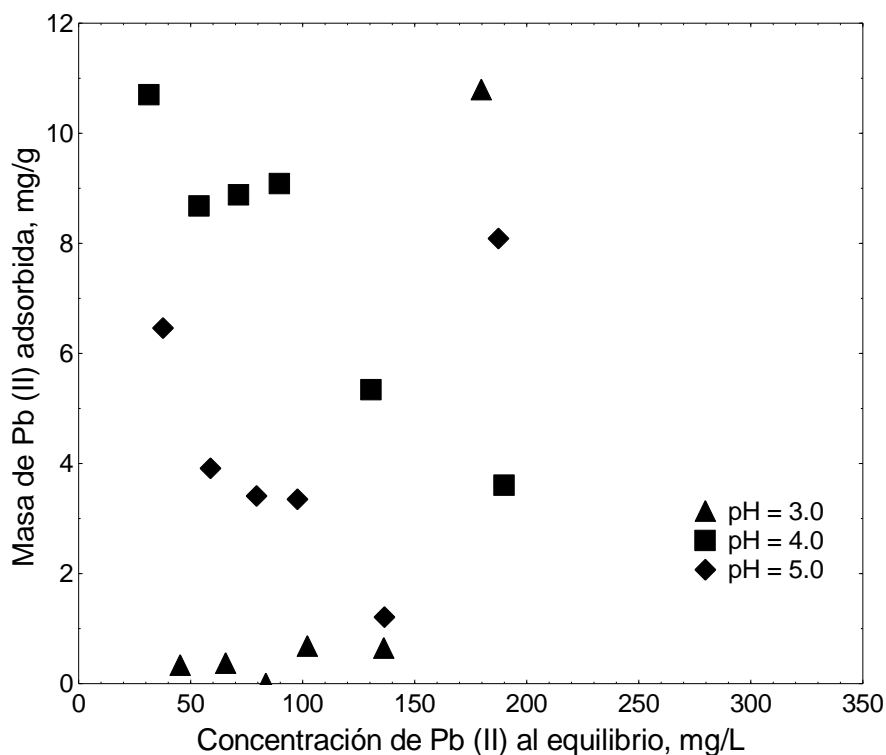


Figura 66. Isotherma de adsorción de Pb (II) sobre las fibras PCL-H a diferente pH y T=25°C.

3.3.11. Cinéticas de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras PCL-H y PCL-C

Los datos experimentales de las cinéticas de adsorción de plomo (II) sobre Las fibras de PCL-H y PCL-C a T= 25°C y pH= 3.0 se interpretaron utilizando los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden las cuales se muestran en las ecuaciones 32 y 33 respectivamente.

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1t)] \quad \text{Ec. 32}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ec. 33}$$

Donde:

q_t = Cantidad de soluto adsorbido por unidad en peso del adsorbente en equilibrio (mg/g) en el tiempo t (min).

k_1 = Constante de la velocidad del pseudo primer orden (min^{-1}).

k_2 = Constante de la velocidad del pseudo segundo orden (min^{-1}).

En la Tabla 21 se muestran las constantes obtenidas k_1 y k_2 para los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, respectivamente. Se utilizó el software Statistica para determinar las constantes mediante una técnica de optimización basado en un método mínimos cuadrados. En la Tabla 19, también se muestra el porcentaje de desviación promedio, %D, para cada modelo cinético el cual fue calculado como se describió en el apartado anterior.

De acuerdo con los porcentajes de desviación el modelo con mejor ajuste a los datos experimentales es el de pseudo segundo orden. Los datos experimentales de las cinéticas de adsorción de plomo (II) sobre las fibras PCL-H y el modelo de pseudo segundo orden se graficaron y se presentan en la Figura 67.

Tabla 21. Valores de las constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de Pb (II) sobre las fibras PCL-H a $\text{pH}=3.0$, $T=25^\circ\text{C}$ y variando la masa de adsorbente.

Masa (g)	Pseudo Primer Orden		Pseudo Segundo Orden	
	K_1 (min^{-1}) $\times 10^3$	%D	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) $\times 10^4$	%D
0.25	8.0	20.88	4.15	16.77
0.5	9.2	37.04	0.10	19.76

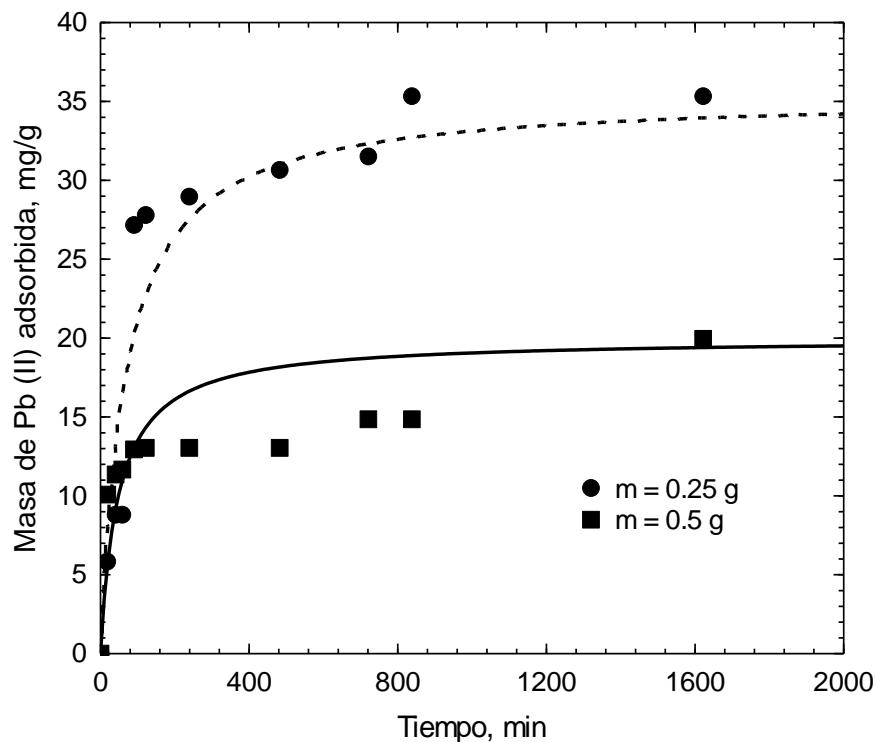


Figura 67. Cinética de adsorción de plomo (II) sobre las fibras PCL-H con diferente masa de adsorbente a $pH=3.0$ y $T=25^{\circ}C$. Las líneas representan el modelo de pseudo segundo orden.

Los datos experimentales de la cinética de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras PCL-C $T=25^{\circ}C$, $pH=3.0$ y con diferente masa fueron interpretados utilizando los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden mencionadas anteriormente. Las variables obtenidas para cada isoterma con los datos experimentales se muestran en la Tabla 22 así como el porcentaje de desviación.

Según el porcentaje de desviación de los modelos utilizados el que mejor ajustó a los datos experimentales fue el de pseudo segundo orden. Los datos experimentales y el modelo cinético de pseudo segundo orden se muestran en la Figura 68.

Tabla 22. Valores de las constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de Pb (II) sobre las fibras PCL-C a pH=3.0, T=25°C y variando la masa de adsorbente.

Masa (g)	Pseudo Primer Orden		Pseudo Segundo Orden	
	K_1 (min^{-1}) $\times 10^3$	%D	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) $\times 10^4$	%D
0.25	7.7	25.27	3.5	24.20
0.5	9.23	37.05	0.1	21.40

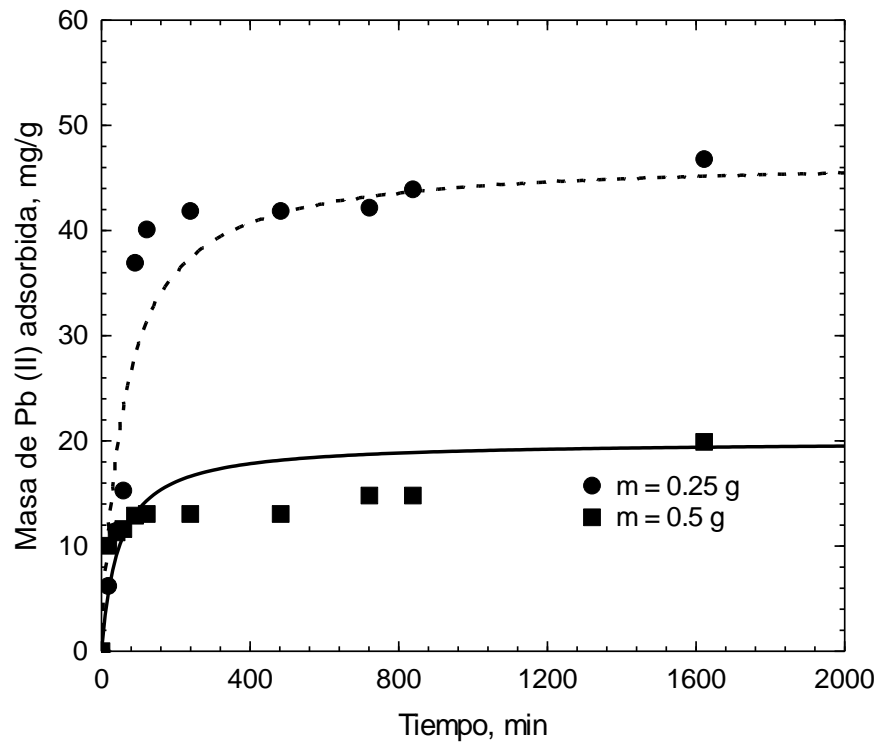


Figura 68. Cinética de adsorción de plomo (II) sobre las fibras PCL-C con diferente masa de adsorbente a pH=3.0 y T=25°C. Las líneas representan el modelo de pseudo segundo orden.

3.4. Conclusiones

El área específica, el volumen de poros y el diámetro de poros de las fibras de PCL, PCL con partículas de hueso PCL-H y PCL se encuentra dentro de los valores reportados de fibras de PCL. Los poros predominantes las tres fibras son los mesoporos. Los puntos de carga cero (PCC) de las fibras PCL, PCL-H y PCL-C son ácidos ya que la concentración de sitios ácidos es ligeramente mayor que la de los básicos. Se realizó la síntesis de fibras de PCL y su diámetro promedio fue de 1.8 μm , para las fibras PCL-H de 3.5 μm y para las fibras PCL de 2.5 μm . El análisis elemental reveló que las fibras de PCL están constituidas básicamente por C y O, las PCL-H de C, O, Na, Al, P, Cl y Ca y las PCL-C de C, O, P, y Ca.

En este trabajo se estudió el equilibrio de adsorción de plomo en solución acuosa sobre fibras de PCL con partículas de hueso y partículas de carbonizado de hueso. Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras de PCL-C se correlacionaron por la isoterma de Langmuir que ajustó mejor los datos bajo el criterio de menor porcentaje de desviación promedio que varió de 4.97 a 6.17 %.

El modelo de Pseudo Segundo Orden se correlacionó mejor con los datos experimentales de la cinética de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras de PCL-H con el criterio de menor porcentaje de desviación promedio en un rango de 16.77 a 19.76 %. Para el caso de la cinética de adsorción de Plomo (II) sobre las fibras PCL-C el modelo de Pseudo Segundo Orden también se ajustó mejor a los datos experimentales con un el criterio de menor porcentaje de desviación promedio con un rango 21.40 a 24.20 %.

De acuerdo con los análisis de difracción de rayos X luego de la adsorción de Plomo (II) las fibras PCL-H y PCL-C presentan picos característicos de la piromorfita, fase cristalina que resulta de precipitación del plomo en la superficie de las fibras que ocurre por la presencia de hidroxiapatita en las partículas de hueso y de carbonizado de hueso.



4. Optimización del proceso de secado por convección para la obtención de harina de peces pleco

4.1. Introducción

Los peces pleco de la familia Loricariidae también conocidos como peces diablo, limpia peceras o limpia vidrios son originarios de cuerpos de agua dulce del sur de Centro y Sudamérica (Nelson, Grande, & Wilson, 2016). Son utilizados como limpia peceras debido a que suele tener altas tasas de digestibilidad para la materia orgánica. Los peces pleco son comúnmente utilizados como especies de acuario y se han llevado fuera de su distribución nativa siendo introducidos en diferentes ecosistemas (Wu, Liu, & Lin, 2011).

Estos individuos, son capaces de fabricar nidos en el sustrato de los cuerpos de agua con tal densidad que aceleran la erosión de las orillas del suelo, arrancan la vegetación del fondo y causan la resuspensión de sedimentos, además por ser una especie sumamente territorial pueden desplazar a otras especies como mojarras y bagres nativos (Nico, 2010). Presentan cuidado parental el cual les otorga a los desecientes una mayor posibilidad de sobrevivir para reproducirse, también tienen la capacidad de respirar al aire atmosférico y pueden sobrevivir un tiempo fuera del agua (Armbruster, 1998).

Por otra parte, cuentan con escamas y placas alrededor de su cuerpo que contienen filos agudos los cuales rompen las redes que utilizan los pescadores tradicionalmente y pueden cortar la piel de quienes los manejan sin cuidado. Llegan a tener tallas mayores a los 30 cm, son tolerantes a extremos de temperatura, salinidad, calidad y corriente de agua (Capps, Nico, Mendoza, & Arévalo, 2011). Aparte de desplazar a peces nativos, se les han atribuido muertes masivas de aves acuáticas que tratan de alimentarse de ellos (Nico, 2010).

La presencia de los peces pleco en México se documentó por primera vez en el río Mezcala, en la cuenca del río Balsas (Guzmán & Barragán, 1997). Luego se registró en la presa Adolfo López Mateos “El Infiernillo”, Michoacán en julio de 1998 (Arroyo, 2008), posteriormente se registró su presencia en las lagunas de Catazajá Medellín Chiapas (Ramírez-Soberón et al. 2004) y en una poza de agua dulce conectada al río Grijalva, en Tabasco (Wakida-Kusunoki & Amador, 2009). La causa de la introducción de esta especie invasora se ha adjudicado al mercado de acuarios y al escape en granjas de acuicultura (Page & Robins, 2006).

La introducción de los peces pleco en un medio acuático conlleva a distintas consecuencias como problemas de azolvamiento, inestabilidad en la línea de la costa y la erosión provocada por túneles y madrigueras que hacen los machos adultos, la alteración de la dinámica de las cadenas tróficas, la competencia de peces nativos (Nico & Martin, 2001) y la disminución de la captura comercial de especies de peces (Wakida-Kusunoki & Amador, 2009).

Un ejemplo de la disminución de la captura comercial de especies ocurrió en el Embalse Adolfo López Mateos en Michoacán, donde surgió un problema de invasión y sustitución ya que por cada 200 kg de tilapia capturadas se capturaban 800 kg de peces pleco. Al no ser aprovechables para su comercialización, los peces pleco terminan en la orilla de la presa constituyendo una fuente de contaminación (Gálvez-Rongel et al., 2011). Es por esto por lo que se han buscado propuestas para su aprovechamiento, una de ellas es utilizar a los peces pleco para la producción de harina u otros productos tales como alimentos balanceados para ganado (Villalba-Villalba et al., 2011).

El pez pleco puede ser utilizado de manera íntegra, ya sea para consumo humano directo o indirecto, o también pueden extraerse los componentes bioactivos como lo son las enzimas digestivas de su tracto intestinal. Un uso común de las vísceras es su utilización como materia prima en la elaboración de concentrados enzimáticos, los cuales pueden ser utilizados en una gran variedad de procesos industriales. En el caso de las proteasas tienen un uso muy amplio en el sector alimentario, farmacéutico, y en la industria de los detergentes entre otros (Castillo, Pacheco, García, Navarrete, & Félix, 2006).

En este estudio, se propone la optimización del proceso de secado para el aprovechamiento de la carne de los peces pleco para la producción de harina a través de un diseño de experimentos. Lo anterior como complemento de los capítulos 2 y 3 donde se utilizaron los huesos de los peces para la adsorción de contaminantes en agua. Esto con el fin de utilizar a los peces pleco que son considerados como plaga de una manera integral como una medida de control de los peces pleco en México.

Se plantea la alternativa de la producción de harina de pescado por ser de alto valor nutricional como suplemento alimenticio convencional para ser utilizado en el crecimiento de aves, cerdos, rumiantes, vacas lecheras, ganado de engorde, ovino y camarón (Maldonado et al., 2015).

En un estudio previo de la Universidad Nacional de Costa Rica se evaluó la factibilidad financiera de una alternativa para el aprovechamiento económico de la especie, la alternativa productiva analizada fue la elaboración de harina de pescado para consumo animal. Se obtuvieron resultados positivos donde se obtiene una tasa interna de retorno del 2% y generación de empleo en la zona, sin embargo, el componente legal frenó el proyecto debido en cuerpos de agua continentales, solo se permite la pesca por medio de cuerda y el pez pleco no puede ser capturado mediante esta. Este artículo esta enfocado totalmente en la parte de la factibilidad financiera por lo que no se reportan los parámetros utilizados para fabricación de harina (Fonseca-Hernández & Vargas-Alpízar, 2018).

4.1.1. Objetivo General

El objetivo general de este capítulo fue la optimización de las condiciones (tiempo y temperatura) de secado por convección para la obtención de harina de peces pleco aplicando una metodología de superficie de respuesta mediante un diseño de experimentos, además de la caracterización de la harina para su posible uso como suplemento alimenticio.

4.1.2. Objetivos Específicos

- I. Identificar los factores, niveles y variables que intervienen en la producción de harina obtenido por el secado por convección.
- II. Realizar un diseño de experimentos para optimizar el proceso de secado por convección.
- III. Obtener los valores para los parámetros del proceso de secado tales que se logre la humedad y actividad de agua objetivo con la menor dispersión.
- IV. Realizar la caracterización bromatológica, microbiológica y de metales pesados de la harina producida.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Recolección de peces pleco

Los peces pleco fueron capturados en un pantano conocido como “Popalillo” ubicado en el Municipio de Balancán, Tabasco. En este sitio se evisceraron y congelaron las muestras para su traslado a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. En la Figura 69 se muestra la ubicación del sitio ($17^{\circ}59'35.10''N$ y $92^{\circ}55'34''O$).

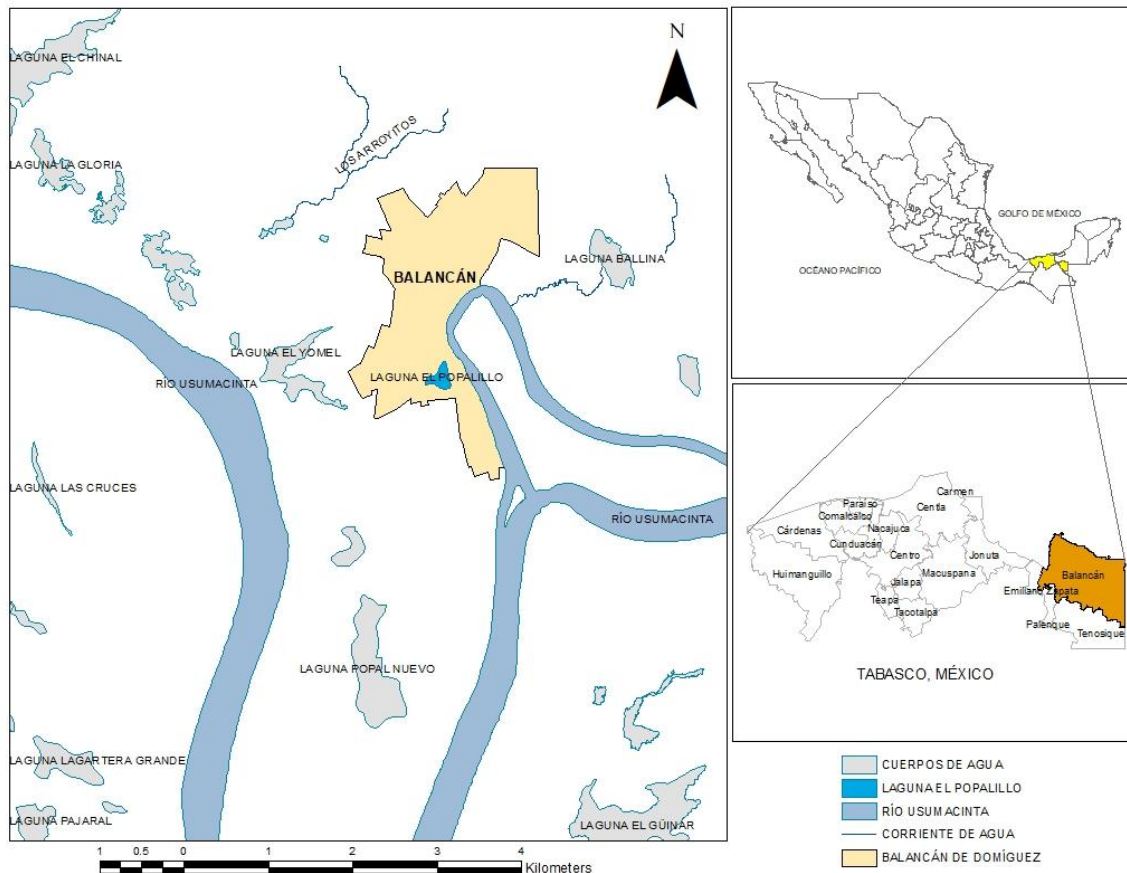


Figura 69. Ubicación del sitio de muestreo de los peces pleco.

4.2.2. Identificación del género

La identificación de la especie se realizó basada en una identificación de patrones de pigmentación ventral los cuales se muestran en la Figura 70. Esta identificación se realizó para una muestra de 17 ejemplares la cual resultó ser del género *Pterygoplichthys* sp. de acuerdo con las características reportadas en la bibliografía (Sánchez et al. 2015).



Figura 70. Pigmentación ventral de las muestras de los peces pleco capturados.

4.2.3. Recuperación de la carne de los peces pleco

La recuperación de la carne se realizó mediante diferentes cortes los cuales se pueden observar en la Figura 71 desde el frente, primero por la aleta dorsal (a) y sigue esa línea hasta cortar la aleta caudal. En seguida se cortó la aleta anal (b), para después cortar la cabeza y dejar el troncho y separar la piel (c), se retiró la espina dorsal (d) y finalmente se obtuvieron los filetes de la carne (e). Los 17 ejemplares de peces pleco recolectados, pesaron un total 4.430 Kg de los cuales se obtuvo un total de 1.300 kg de carne cruda, que fue utilizada para la preparación de la harina.

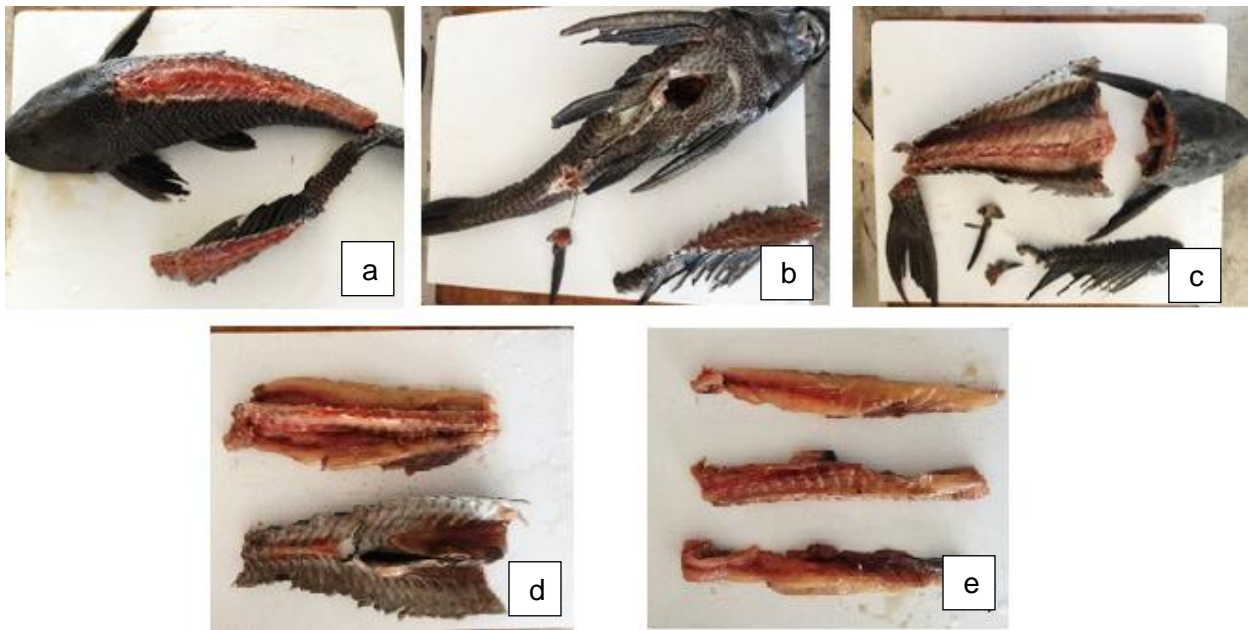


Figura 71. Cortes realizados en los peces pleco para la recuperación de la carne.

4.2.4. Diseño experimental para la obtención de harina de peces pleco

La carne recuperada que se muestra en la Figura 71 (b) se cortó en filetes con medidas de $10 \times 4 \times 0.3$ cm con un peso de 20 g cada filete, posteriormente se realizó el secado en un horno de convección forzada marca Thermolyne Series 9000. Con la finalidad de obtener el tiempo y la temperatura óptima de secado se planteó un diseño compuesto rotatable con cinco puntos centrales, cuatro puntos de estrella y cuatro puntos factoriales, el diseño obtenido mediante el software Design-Expert se muestra en la Tabla 23 cuyas variables del proceso de secado son el tiempo y la temperatura las cuales se variaron de 240 a 480 minutos y entre 40 y 60°C, respectivamente.

Tabla 23. Diseño de experimentos obtenido con el Software Design-Expert 7.0.

Experimento	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	50	480
2	60	360
3	50	240
4	57.07	444.9
5	50	360
6	50	360
7	40	360
8	50	360
9	42.93	444.9
10	42.93	275.1
11	50	360
12	50	360
13	57.07	275.1

Las variables de respuesta (dependientes) utilizadas para este diseño fueron la actividad de agua y el porcentaje de humedad las cuales se identificaron como A_w y %H respectivamente. La primera (A_w) describe el estado del agua en los productos alimenticios y es un factor que determina cómo se lleva la actividad microbiana, es medida del 0.0 al 1.0, donde cero es el valor de más baja actividad de agua y por lo tanto dónde existe menor actividad de los microorganismos. La segunda variable es la humedad y es el porcentaje de agua por unidad de masa de un alimento (Belitz, Grosch, & Schieberle, 2011).

Los trece experimentos fueron realizados en la Planta Piloto de Ingeniería de Alimentos de la Facultad de Ciencias Químicas. Cada experimento fue realizado en un día para obtener las mismas condiciones en cada uno, dejando el ventilador del horno en velocidad media durante el secado, y al finalizar, apagando la resistencia del horno y dejando el ventilador al máximo durante media hora más para que se estabilizara la carne y poder hacer las mediciones correctas.

4.2.5. Caracterización de la carne cruda y la harina de peces pleco

Se evaluaron los parámetros actividad de agua, humedad, *Salmonella spp.*, cadmio, metilmercurio y plomo de acuerdo con los límites máximos permisibles de la norma oficial mexicana NOM-242-SSA1-2009 que habla sobre “Productos de la pesca frescos, refrigerados, congelados y procesados”. En la Tabla 24 se muestran los límites máximos permisibles que marca la norma.

Tabla 24. Parámetros que deben cumplir los productos de la pesca en la NOM-242-SSA1-2009.

Especificación	Límite máximo (mg/kg)
Actividad de agua	0,85
Humedad	40 %
<i>Salmonella spp</i>	Ausente en 25 g
Cadmio (Cd)	0,5
Metilmercurio	1,0 pescados como atún, marlín, mero, y bonito 0,5 otras
Plomo (Pb)	1,0

Otros parámetros evaluados son el contenido de proteína cruda, fibra cruda, grasas, humedad y cenizas con base a las especificaciones de la norma mexicana NMX-Y-013-1998-SCFI que habla sobre “Alimentos para animales – Harina de pescado – Especificaciones”. La determinación de estos parámetros se utilizaron los Métodos Oficiales de Análisis de la AOAC (Association of Official Analytical Chemist). En la Tabla 25 se muestran las especificaciones para la harina de pescado según la norma mexicana.

Tabla 25. Parámetros que debe cumplir la harina de pescado según la NMX-Y-013-1998-SCF.

Parámetros	Mínimo (%)	Máximo (%)
Proteína cruda	62	
Fibra cruda		1
Grasas		12
Humedad		10
Cenizas		16

Determinación de proteína

La determinación de la cantidad de proteína en las muestras crudas y en forma de harina, se llevó a cabo por el método Kjeldahl 955.04 de la AOAC. Se realizó una digestión ácida con ácido sulfúrico concentrado e hidróxido de sodio al 30%, se calentó y al terminar la digestión se obtuvo una solución incolora que después se pasó al equipo de Kjeldahl y se adquirió una solución color verdosa debido al indicador de rojo de metilo. Por último, se realizó una titulación con una solución de HCl 0.1N.

Determinación de cenizas

El porcentaje de cenizas se obtuvo del método que marca la AOAC 938.08 donde 2 g de carne cruda y harina fueron llevados a un horno a una temperatura de 550°C durante ocho horas hasta que la muestra dejó de desprender vapores y llegó a un peso constante. El porcentaje fue calculado mediante diferencias de pesos.

Determinación de humedad

Se determinó por medio de medición directa en la termobalanza OHAUS modelo MB45.

Determinación de grasas

Para las grasas las dos muestras: carne cruda y harina, fueron llevadas a peso constante y en seguida se homogeneizaron para tomar muestras de 1 g y disolverlas con éter en un sistema extractor Soxhlet hasta que la solución con éter se tornó amarilla y dejó de desprender el extracto graso.

Presencia de Salmonella

Se determinó la presencia de Salmonella de acuerdo con el procedimiento de la AOAC número 989.13 que consiste una prueba lista para usar y es específica para la detección de Salmonella. El método se basa en la técnica de inmunodifusión, tiene excelente desempeño, precisión y rapidez. Los resultados son interpretados visualmente sin necesidad de ningún equipo. Utiliza una combinación de un enriquecimiento selectivo y un medio de movilidad, y anticuerpos específicos para inmovilización de la Salmonella. Los resultados son obtenidos en 14 horas después del enriquecimiento.

Presencia de metales pesados

Las muestras fueron preparadas por medio de una digestión ácida con microondas, dónde se añadió a cada muestra 2.5 mL de HNO₃ puro para realizar la digestión en el microondas con programación automática, después se llevaron las muestras a análisis de barrido de elementos en el ICP.

4.3. Resultados y Discusión

4.3.1. Respuestas obtenidas al diseño de experimentos

En la Tabla 22 se presentan los valores obtenidos para las variables de respuesta actividad de agua A_w y porcentaje de humedad %H para todos los experimentos propuestos por el Software Design-Expert 7.0

Con las respuestas de los experimentos mostradas en la Tabla anterior se realizó un análisis ANOVA (Análisis de la varianza) en el que resultó que la actividad de agua A_w tiene un coeficiente de determinación de 0.8943 y para la segunda variable de respuesta que es el porcentaje de humedad %H es de 0.8753. A partir de este análisis se obtuvo una superficie de respuesta en la cual se puede observar donde se encuentra el punto óptimo.

Tabla 26. Diseño de experimentos obtenido con el Software Design-Expert 7.0.

Experimento	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Aw	%H
1	50	480	0.3741	6.24
2	60	360	0.3831	4.94
3	50	240	0.8497	21.84
4	57.07	444.9	0.3004	8.35
5	50	360	0.6713	14.56
6	50	360	0.6659	14.40
7	40	360	0.9386	33.80
8	50	360	0.6758	14.47
9	42.93	444.9	0.6561	14.94
10	42.93	275.1	0.9507	36.26
11	50	360	0.6598	14.34
12	50	360	0.6746	14.84
13	57.07	275.1	0.7720	18.66

En la Figura 72 se observa la superficie de respuesta para la actividad de agua Aw, donde la zona azul representa a la zona donde se encuentra el punto óptimo de actividad de agua Aw, es decir, donde esta variable resulta ser menor a 0.85 como lo estipula la norma NOM-242-SSA1-2009 “Productos de la pesca frescos, refrigerados, congelados y procesados”.

En la Figura 73 se observa la superficie de respuesta del porcentaje de humedad %H en donde la zona azul representa la zona donde se encuentra el punto óptimo del %H, es decir donde esta variable resulta ser menor a 10% como lo establece la norma NOM-242-SSA1-2009. En la Figura 74 se puede observar la superficie de respuestas de las dos variables Aw y %H en un solo gráfico.

Design-Expert® Software
Original Scale
(Aw)⁻²
0.9507
0.3004
X1 = A: T
X2 = B: t

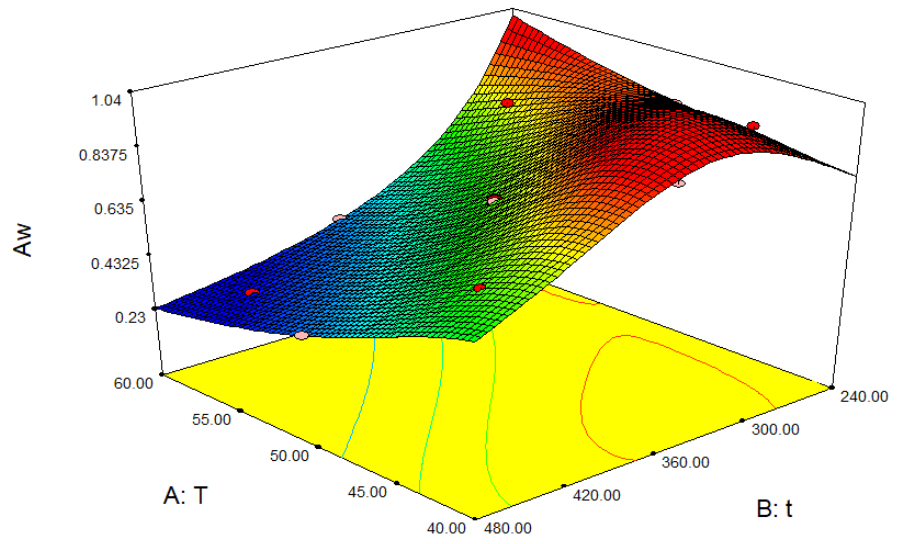


Figura 72. Superficie de Respuesta para la Actividad de Agua.

Design-Expert® Software
H
36.2633
4.935
X1 = A: T
X2 = B: t

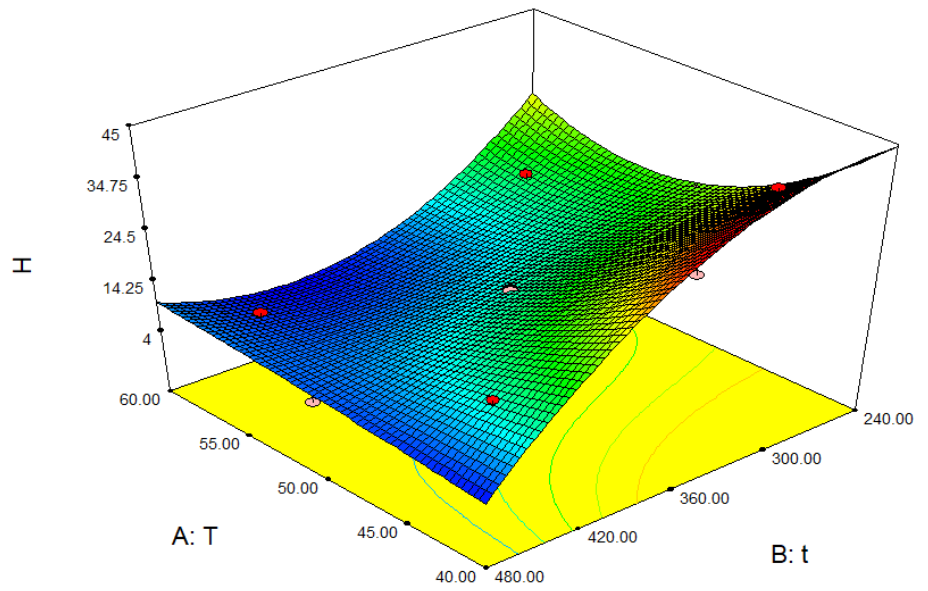


Figura 73. Superficie de Respuesta para el Porcentaje de Humedad.

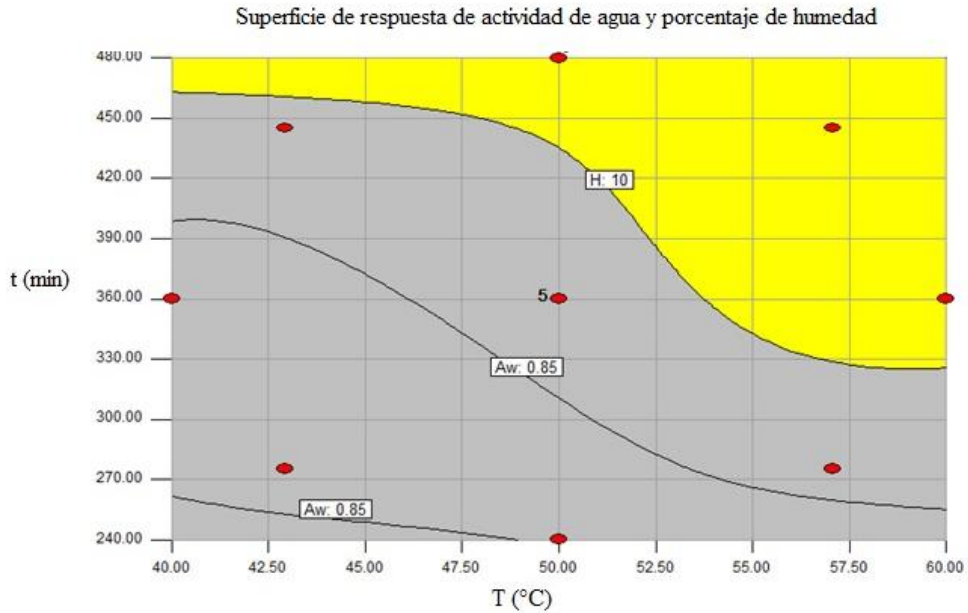


Figura 74. Superficie de la Actividad de Agua y Porcentaje de Humedad.

Para localizar los puntos óptimos de cada variable (A_w y %H) punto realizamos una minimización con Solver en Excel con los valores resultantes del ANOVA que se muestran en la Tabla 27.

Tabla 27. Valores que resultante del análisis ANOVA para las ecuaciones del optimizado.

Valores de la ecuación final en términos de Factores Codificados				
	$(A_w)^{-2}$		H	
α_0	-71.1170		336.245	
α_1	3.4245	* T	-19.0822	* T
α_2	0.3477	* t	1.1888	* t
α_3	-0.0158	* T * t	2.17×10^{-3}	* T * t
α_4	-0.0354	* T ²	0.2657	* T ²
α_5	-1.8×10^{-4}	* t ²	4.02×10^{-3}	* t ²
α_6	1.46×10^{-4}	* T ² * t	5.64×10^{-4}	* T ² * t
α_7	6.38×10^{-6}	* T * t ²	8.17×10^{-5}	* T * t ²

En Excel se introdujeron las ecuaciones 34 y 35 y se le otorgó un peso a ambas igual, ya que están correlacionadas entre sí y a esta ecuación se le llamó función objetivo (F.O.) que es la ecuación 36.

$$\frac{1}{Aw^2} = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 t + \alpha_3 Tt + \alpha_4 T^2 + \alpha_5 t^2 + \alpha_6 T^2t + \alpha_7 Tt^2 \quad \text{Ec. 34}$$

$$H = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 t + \alpha_3 Tt + \alpha_4 T^2 + \alpha_5 t^2 + \alpha_6 T^2t + \alpha_7 Tt^2 \quad \text{Ec. 35}$$

$$F.O. = \frac{1}{Aw^2} + H \quad \text{Ec. 36}$$

En la Tabla 28 se presentan los datos obtenidos con la minimización de Excel, donde se revela que el punto óptimo de temperatura es de 60 °C y para el tiempo es de 404 minutos. Obteniendo que el experimento óptimo tiene un porcentaje de humedad %H de 5.36 y una actividad de agua de 0.5680.

Tabla 28. Modelo de minimización en Excel para obtener el punto óptimo de secado

Variables	Valores	Mínimo	Máximo
T	60	40	60
t	404	240	480
Aw	0.311	0	0.85
H	4.74	0	10
Función Optima	9.80		

4.3.2. Caracterización de la carne cruda y la harina de peces pleco

En la Tabla 29 se muestran los resultados de los análisis bromatológicos (proteínas, cenizas, humedad y grasas) y microbiológicos (*Salmonella sp.*) de las muestras de carne cruda y de la harina, así como los límites máximos permisibles y especificaciones de la normativa mexicana mencionada anteriormente. Se puede observar que la carne cruda al convertirse en harina aumenta de manera considerable se un 20.34% hasta un 86.22%. La Tabla 27 revela que la harina de peces pleco producida en este estudio cumple con los parámetros establecidos por la normatividad mexicana.

Tabla 29. Resultados de caracterización bromatológica, microbiológica y de metales pesados de la carne cruda y de la harina de peces pleco

	Carne Cruda	Harina	(LMP mg/kg)	Normativa
Proteína	20.34 %	86.22 %	✓	NOM-051-SCFI/SSA1-2010
Cenizas	0.92 %	4.54%	✓	NOM-051-SCFI/SSA1-2010
Humedad	79.81%	5.36%	✓	NOM-242-SSA1-2009
Grasas	0.79 %	3.86%	✓	NOM-051-SCFI/SSA1-2010
Salmonella sp.	Ausente	Ausente	✓	NOM-242-SSA1-2009
Cadmio (Cd)	N/D	0.0036 mg/kg	0.5	NOM-242-SSA1-2009
Mercurio elemental (Hg)	0.0073 mg/kg	0.1376 mg/kg	0.5	NOM-242-SSA1-2009
Plomo (Pb)	0.0771 mg/kg	0.3956 mg/kg	1.0	NOM-242-SSA1-2009

✓=Cumple con la norma.

En la Tabla 30 se exhibe el porcentaje de proteína de distintos tipos de carne seca, así como la de la harina de peces pleco, se puede observar que el porcentaje de proteína de la harina de peces pleco es mayor a las de los otros tipos de carne (Belitz et al., 2011). No obstante, esto puede ser por el porcentaje de humedad desconocido de los datos de carne seca que influye en el contenido de proteínas.

Tabla 30. Porcentaje de proteínas en distintos tipos de carnes secas

Tipo de carne	Porcentaje por cada 100 g.
Carne de pechuga de pavo seca	74.84 %
Cecina de caballo	82 %
Carne de vaca seca	65 %
Harina de pes diablo	86.22%

4.4. Conclusiones

El secado por convección se optimizó por medio de una función objetivo que considera los modelos del diseño de experimento para las variables independientes (tiempo y temperatura) y dependientes (porcentaje de humedad y actividad de agua) de tal forma que las condiciones óptimas para la producción de harinas son 405 minutos a una temperatura de 60°C.

De acuerdo con los análisis microbiológicos, bromatológicos y de metales pesados la harina preparada utilizando como materia prima los peces pleco es apta para consumo humano ya que cumple con las normativas mexicanas.

Referencias

- Abdel-Halim, S. ., Shehata, A. M. ., & El-Shahat, M. . (2003). Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Research*, *37*(7), 1678–1683. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00554-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00554-7)
- Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W., Lu, S., Chen, S.-S., Nguyen, N. C., ... Wu, Y. (2016). A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Science of The Total Environment*, *542*, 603–611. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.10.095>
- Adam, M. R., Hubadillah, S. K., Esham, M. I. M., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., Ismail, A. F., & Jaafar, J. (2019). *Adsorptive Membranes for Heavy Metals Removal From Water. Membrane Separation Principles and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812815-2.00012-0>
- Aguilar-Díaz, F. C., Irigoyen-Camacho, M. E., & Borges-Yáñez, S. A. (2011). Oral-health-related quality of life in schoolchildren in an endemic fluorosis area of Mexico. *Quality of Life Research*, *20*(10), 1699–1706. <https://doi.org/10.1007/s11136-011-9897-4>
- Aksu, Z. (2001). Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. 6 ulgaris* in a batch system : effect of temperature. *Separation and Purification Technology*, *21*, 285–294. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00212-4)
- Alkurdi, S. S. A., Al-Juboori, R. A., Bundschuh, J., & Hamawand, I. (2019a). Bone cha. Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. *Environment International*, *127*, 704–719. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2019.03.065r> as a green sorbent for removing health threatening fluoride from dr. *Environment International*, *127*, 704–719. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2019.03.065>
- Alkurdi, S. S. A., Al-Juboori, R. A., Bundschuh, J., & Hamawand, I. (2019b). Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. *Environment International*, *127*, 704–719. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2019.03.065>
- Alloway, B. J., & Steinnes, E. (1999). Anthropogenic Additions of Cadmium to Soils. *Cadmium in Soils and Plants*, 97–123. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4473-5_5
- Álvarez, P., Rodríguez, A. B., Romanek, S., Gaines, K., & Congdon, J. (2006). *Quantitative analysis of bone mineral using FTIR*. Spain.
- An, S., Hong, J. H., Song, K. Y., Lee, M. W., Al-Deyab, S. S., Kim, J. J., ... Yoon, S. S. (2017). Prevention of mold invasion by eco-friendly lignin/polycaprolactone nanofiber membranes for amelioration of public hygiene. *Cellulose*, *24*(2), 951–965. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1141-5>
- Armbruster, J. W. (1998). Modifications of the Digestive Tract for Holding Air in Loricariid and Scoloplacid Catfishes, *1998*(3), 663–675.
- Armbruster, J. W. (2003). *Zootaxa 249* (Online Edi). New Zealand: Magnolia Press. Retrieved from www.mapress.com/zootaxa/%0ACopyright
- Arroyo, D. (2008). *Aprovechamiento de la harina de Plecostomus spp., como ingrediente en alimento para el crecimiento de la tilapia (Oreochromis niloticus)*. Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional (CIIDR), Instituto Politécnico Nacional.

-
-
- ATSDR. (1999). Resumen de Salud Pública Cadmio. *Medicina*.
- ATSDR. (2007). Resumen de Salud Pública Plomo.
- ATSDR. (2012). Resumen de Salud Pública. Cromo. *División de Toxicología y Ciencias de La Salud*, 8. Retrieved from https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs7.pdf
- Babar, A. A., Iqbal, N., Wang, X., Yu, J., & Ding, B. (2019). Introduction and Historical Overview. In *Electrospinning: Nanofabrication and Applications* (pp. 3–20). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51270-1.00001-7>
- Babić, B. M., Milonjić, S. K., Polovina, M. J., & Kaludierović, B. V. (1999). Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37(3), 477–481. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00216-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00216-4)
- Belitz, H.-D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2011). *Química de los alimentos* (3a. Edición). Zaragoza, España: Acribia.
- Biesinger, M. C., Brown, C., Mycroft, J. R., Davidson, R. D., & McIntyre, N. S. (2004). X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. *Surface and Interface Analysis*, 36(12), 1550–1563. <https://doi.org/10.1002/sia.1983>
- Bocanegra, M. (2011). *Evaluación de riesgo en salud por la exposición a fluoruro y arsénico en agua de pozo para consumo de las zonas Altiplano, Centro y Media del Estado de San Luis Potosí*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Bonilla-Petricciolet, A. (2002). Análisis del riesgo para la salud pública ocasionado por la exposición a fluoruros en el estado de Aguascalientes, México, 18(4), 2349–2351. <https://doi.org/10.16192/j.cnki.1003-2053.2015.02.013>
- Bonilla-Petricciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Avila, H. E. (2017). *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Retrieved from <https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=LwUcBQAAQBAJ&pgis=1>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Brunson, L. R., & Sabatini, D. A. (2009). An Evaluation of Fish Bone Char as an Appropriate Arsenic and Fluoride Removal Technology for Emerging Regions. *Environmental Engineering Science*, 26(12), 1777–1784. <https://doi.org/10.1089/ees.2009.0222>
- Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y., & Martin, D. C. (1999). Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 40(26), 7397–7407. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00866-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00866-0)
- Bunkley-Williams, L., Williams, E. H., Lilystrom, C. G., Corujo-Flores, I., Zerbi, A. J., Aliaume, C., & Churchill, T. N. (1994). The South American Sailfin Armored Catfish, *Liposarcus multiradiatus* (Hancock), a New Exotic Established in Puerto Rican Fresh Waters. *Caribbean Journal of Science*, 30(1), 90–94.
- Callister, W. D. (1995). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. (Reverte, Ed.) (Ilustrada).
- Capps, K. A., Nico, L. E. O. G., Mendoza, M., & Arévalo, W. (2011). Salinity tolerance of non-native suckermouth armoured catfish (Loricariidae: Pterygoplichthys) in south-eastern

Mexico : implications for invasion and dispersal, *540*(May), 528–540.
<https://doi.org/10.1002/aqc.1210>

- Castillo, F., Pacheco, R., García, F., Navarrete, M., & Félix, M. (2006). Food Chemistry Purification and biochemical characterization of chymotrypsin from the viscera of Monterey sardine (*Sardinops sagax caeruleus*). *Food Chemistry*, *99*, 252–259.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.06.052>
- Caviedes Rubio, D. I., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., Muñoz Calderón, R. A., & Sandoval Rojas, I. J. (2017). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, *13*(1), 73. <https://doi.org/10.25054/22161325.710>
- Chand, P., & Pakade, Y. B. (2013). Removal of Pb from water by adsorption on apple pomace: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. *Journal of Chemistry*, *2013*.
<https://doi.org/10.1155/2013/164575>
- Chaúque, E. F. C., Dlamini, L. N., Adelodun, A. A., & Greyling, C. J. (2016). Modification of electrospun polyacrylonitrile nanofibers with EDTA for the removal of Cd and Cr ions from water effluents. *Applied Surface Science*, *369*, 19–28.
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.02.018>
- Cheung, C. ., Porter, J. ., & Mckay, G. (2001a). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, *35*(3), 605–612.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00306-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00306-7)
- Cheung, C. ., Porter, J. ., & Mckay, G. (2001b). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, *35*(3), 605–612.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00306-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00306-7)
- Choong, G., Liu, Y., & Templeton, D. M. (2014). Interplay of calcium and cadmium in mediating cadmium toxicity. *Chemico-Biological Interactions*, *211*(1), 54–65.
<https://doi.org/10.1016/j.cbi.2014.01.007>
- Chung, H. K., Kim, W. H., Park, J., Cho, J., Jeong, T. Y., & Park, P. K. (2015). Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *28*, 241–246.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.021>
- Cooney, D. O. (1998). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Washington, D.C., EE. UU.: Lewis Publishers.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., & Mer'eb, M. (2002). Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, *6*(4), 533–540. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00079-X)
- Demri, B., & Muster, D. (1995). XPS study of some calcium compounds. *Journal of Materials Processing Technology*, *55*(3–4), 311–314. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(95\)02023-3](https://doi.org/10.1016/0924-0136(95)02023-3)
- Deng, J., Kang, X., Chen, L., Wang, Y., Gu, Z., & Lu, Z. (2011). A nanofiber functionalized with dithizone by co-electrospinning for lead (II) adsorption from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, *196*, 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.016>
- Dhillon, A., Nair, M., Bhargava, S. K., & Kumar, D. (2015). Excellent fluoride decontamination

-
-
- and antibacterial efficacy of Fe-Ca-Zr hybrid metal oxide nanomaterial. *Journal of Colloid and Interface Science*, 457, 289–297. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.045>
- Dhillon, A., Nehra, S., Choudhary, B. L., Kumar, D., & Prasad, S. (2017). Excellent Disinfection and Fluoride Removal Using Bifunctional Nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.030>
- Diaz-Gomez, L., Concheiro, A., Alvarez-Lorenzo, C., & García-González, C. A. (2016). Growth factors delivery from hybrid PCL-starch scaffolds processed using supercritical fluid technology. *Carbohydrate Polymers*, 142, 282–292. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.01.051>
- Dimović, S., Smičiklas, I., Plečaš, I., Antonović, D., & Mitrić, M. (2009). Comparative study of differently treated animal bones for Co²⁺ removal. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 279–287. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.08.013>
- Dobarganes Coca, A. M., López Larquin, N., Lima Álvarez, M., Calderón Betancourt, J., & García Mendoza, M. E. (2015). Fluorosis y caries dental en niños de 6 a 12 años Fluorosis and dental caries in children from 6 to 12 years old. *Revista Electrónica Dr. Zoilo E. Marinello Vidaurreta*, 40(3), 1–6.
- Dubský, M., Kubinová, Š., Širc, J., Voska, L., Zajíček, R., Zajíčová, A., ... Syková, E. (2012). Nanofibers prepared by needleless electrospinning technology as scaffolds for wound healing. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23(4), 931–941. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4577-7>
- Fan, J.-P., Luo, J.-J., Zhang, X.-H., Zhen, B., Dong, C.-Y., Li, Y.-C., ... Chen, H.-P. (2019). A novel electrospun β -CD/CS/PVA nanofiber membrane for simultaneous and rapid removal of organic micropollutants and heavy metal ions from water. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122232. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122232>
- Fawell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell, L., & Magara, Y. (2006). *Fluoride in Drinking-water*. *World Health Organization* (Vol. 408). <https://doi.org/10.1007/BF01783490>
- Figueiredo, M., Fernando, A., Martins, G., Freitas, J., Judas, F., & Figueiredo, H. (2010). Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone. *Ceramics International*, 36(8), 2383–2393. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2010.07.016>
- Fonseca-Hernández, R., & Vargas-Alpizar, P. (2018). Estudio de factibilidad del aprovechamiento económico de una especie invasora *Hypostomus plecostomus* en el humedal de Caño Negro. *Revista Ciencias Marinas y Costeras*, 10(2), 31–49. <https://doi.org/10.15359/revmar.10-2.2>
- Fonte, R., Agosti, A., Scafa, F., & Candura, S. M. (2007). Anaemia and abdominal pain due to occupational. *The Hematology Journal*, 92(online), 13–14.
- Freundlich, H. M. (1906). Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–471.
- Gálvez-Rongel, Á., Ocaño-Higuera, V. M., Pacheco-Aguilar, R., Castillo-Yáñez, F. J., Lugo-Sánchez, M. E., Valdez-Hurtado, S., & Márquez-Ríos, E. (2011). EFECTO DEL ALMACENAMIENTO SOBRE LA ESTABILIDAD DE PROTEASAS DE VÍSCERAS DE PEZ DIABLO (*Hypostomus plecostomus*). *Asociación Interciencia*, 36(8), 625–629.

-
-
- Ghanizadeh, G., & Asgari, G. (2011). Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 102(1), 127–142. <https://doi.org/10.1007/s11144-010-0247-2>
- Ghosh, P. K. (2009). Hexavalent chromium [Cr(VI)] removal by acid modified waste activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 116–122. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.05.121>
- Gómez-Hortigüela, L., Pérez-Pariente, J., García, R., Chebude, Y., & Díaz, I. (2013). Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water. *Separation and Purification Technology*, 120, 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.006>
- González-Martínez, F., Carmona-Arango, L., & Díaz-Caballero, A. (2010). Percepción de ingesta de flúor a través del cepillado dental en niños colombianos Perception. *Revista Cubana de Estomatología*, 47(3), 266–275. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:2.+metabolismo+del+fl?or#0>
- González Valdez, E., González Reyes, E., Bedolla Cedeño, C., Arrollo Ordaz, E. L., & Manzanares Acuña, E. (2008). Niveles de plomo en sangre y factores de riesgo por envenenamiento de plomo en niños mexicanos. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 43, 114–119. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43004311>
- Gordon, B., Callan, P., & Vickers, C. (2008). WHO guidelines for drinking-water quality. *WHO Chronicle*, 38(3), 564. [https://doi.org/10.1016/S1462-0758\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S1462-0758(00)00006-6)
- Gutiérrez, H., Rizo, G., Martha, C., & Hernández, P. (2007). Fluorosis dental en niños y fluor en el agua de consumo humano. *Investigación En Salud*, IX(3), 214–219.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hoesel, A. Van, Reidsma, F. H., Os, B. J. H. Van, & Megens, L. (2019). Journal of Archaeological Science : Reports Combusted bone : Physical and chemical changes of bone during laboratory simulated heating under oxidising conditions and their relevance for the study of ancient fire use. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 28(December 2018), 102033. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102033>
- Hoover, J. J., Murphy, C. E., & Killgore, K. J. (2014). Aquatic Nuisance Species Research Program, (January).
- Hu, J., Chen, G., & Lo, I. M. C. (2005). Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, 39(18), 4528–4536. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.05.051>
- Hwang, S. M., Izumi, A., Tsutsui, K., & Furukawa, S. (1994). Surface modification of CaF₂ in atomic layer scale by electron beam exposure. *Applied Surface Science*, 82–83, 523–527. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90268-2](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90268-2)
- Hydari, S., Sharififard, H., Nabavinia, M., & Parvizi, M. reza. (2012). A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium. *Chemical Engineering Journal*, 193–194, 276–282. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.04.057>
- Hyder, A. H. M. G., Begum, S. A., & Egiebor, N. O. (2015). Adsorption isotherm and kinetic

-
-
- studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1329–1336.
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2014.12.005>
- Intan Shafinaz, M. A., Jiun Yi, C., Mohd Hasbi, R. A., & Gaanty Pragas, M. (2019). Utilization of Waste Fish Bone as Catalyst in Transesterification of RBD Palm Oil. *Materials Today: Proceedings*, 19, 1294–1302. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.140>
- Ishikawa, K., Miyamoto, Y., Tsuchiya, A., Hayashi, K., Tsuru, K., & Ohe, G. (2018). Physical and histological comparison of hydroxyapatite, carbonate apatite, and β -tricalcium phosphate bone substitutes. *Materials*, 11(10), 1–12.
<https://doi.org/10.3390/ma11101993>
- Jia, P., Tan, H., Liu, K., & Gao, W. (2018). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Bone Char. *Applied Sciences*, 8(10), 1903.
<https://doi.org/10.3390/app8101903>
- Kader, A. A., Aly, A. N. H., & Girgis, B. S. (1996). Bone char decolorisation efficiency. A laboratory study over four consecutive cycles. *Department for Environment, Food and Rural Affairs*, 98(1174), 546–554.
- Kalluri, S., Asha1, A. M., Parvathy, S., Kim, T. N., Sivakumar, N., Subramanian, K. R. V., ... Balakrishnan, A. (2010). ELECTROSPUN NANOFIBERS OF POLYANILINE-CARBON BLACK COMPOSITE FOR CONDUCTIVE ELECTRODE APPLICATIONS, (September).
- Kawasaki, N., Ogata, F., Tominaga, H., & Yamaguchi, I. (2009). Removal of fluoride ion by bone char produced from animal biomass. *Journal of Oleo Science*, 58(10), 529–535.
<https://doi.org/10.5650/jos.58.529>
- Keshtkar, A. R., Tabatabaeefar, A., Vaneghi, A. S., & Moosavian, M. A. (2016). Electrospun polyvinylpyrrolidone/silica/3-aminopropyltriethoxysilane composite nanofiber adsorbent: Preparation, characterization and its application for heavy metal ions removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1248–1258.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.023>
- Kim, J., Kang, T., Kim, H., Shin, H. J., & Oh, S.-G. (2019). Preparation of PVA/PAA nanofibers containing thiol-modified silica particles by electrospinning as an eco-friendly Cu (II) adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 77, 273–279.
<https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2019.04.048>
- Krishnan, K. A., & Anirudhan, T. S. (2002). Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(20), 5085–5093. <https://doi.org/10.1021/ie0110181>
- Landeros-Rosales, C. (2014). *Estudio de la remoción de Cr(VI) presente en soluciones acuosas empleando un silicato natural y modificado*. UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MÉXICO. Retrieved from <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/14971/419817.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Landis, W. J., & Martin, R. (1984). A: Vacuum, Surfaces, and Films. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2(2), 1108–1111.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403.

<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

- Leake, B. E., Woolley, A. R., Arps, C. E. S., Birch, W. D., Gilbert, C. M., Grice, J. D., ... Youzhi, G. (1997). Nomenclature of Amphiboles: Report of the Subcommittee of the International Commission on New Minerals and Mineral Names. *The Canadian Mineralogist*, 35, 219–246. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.405.13>
- Leyva-Ramos, R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. *Sólidos Porosos, Preparación, Caracterización y Aplicaciones.*, (1), 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.007>
- Li, Dan, & Xia, Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Advanced Materials*, 16(14), 1151–1170. <https://doi.org/10.1002/adma.200400719>
- Li, Daoliang, & Liu, S. (2019). Drinking Water Detection. *Water Quality Monitoring and Management*, 251–267. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811330-1.00010-7>
- Liu, C. C., Kuang-Wang, M., & Li, Y. S. (2005). Removal of nickel from aqueous solution using wine processing waste sludge. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(5), 1438–1445. <https://doi.org/10.1021/ie0496380>
- Ma, Liang, Shi, X., Zhang, X., & Li, L. (2019). Electrospinning of polycaprolacton/chitosan core-shell nanofibers by a stable emulsion system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123956. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2019.123956>
- Ma, Lingya, Zhu, J., Xi, Y., Zhu, R., He, H., Liang, X., & Ayoko, G. A. (2015). Simultaneous adsorption of Cd(II) and phosphate on Al13 pillared montmorillonite. *RSC Advances*, 5(94), 77227–77234. <https://doi.org/10.1039/c5ra15744g>
- Mahapatra, A., Mishra, B. G., & Hota, G. (2013a). Electrospun Fe₂O₃-Al₂O₃ nanocomposite fibers as efficient adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 258–259, 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.045>
- Mahapatra, A., Mishra, B. G., & Hota, G. (2013b). Studies on electrospun alumina nanofibers for the removal of chromium(vi) and fluoride toxic ions from an aqueous system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(4), 1554–1561. <https://doi.org/10.1021/ie301586j>
- Maity, J. P., Hsu, C. M., Lin, T. J., Lee, W. C., Bhattacharya, P., Bundschuh, J., & Chen, C. Y. (2018). Removal of fluoride from water through bacterial-surfactin mediated novel hydroxyapatite nanoparticle and its efficiency assessment: Adsorption isotherm, adsorption kinetic and adsorption Thermodynamics. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 9(October 2017), 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.11.001>
- Maldonado, E. J., López, U., Salinas, R. M., González, N., Cuenca, C., Jiménez, R., & Hernández, J. (2015). Contenido de metales pesados en músculo de pez diablo *Pterygoplichthys pardalis*. *Revista Iberoamericana de Ciencias*, 2, 67–73. Retrieved from www.reibci.org
- Martínez-Palacios, C. A., Campos Mendoza, A., Díaz-Pardo, E., Arreguín Sánchez, F., Rueda Jasso, R., Fonseca Madrigal, J., ... Gasca, E. (2010). Bagres armados: ¿erradicación o utilización? *Revista Ciencia y Desarrollo*, 36(247), 28–33. Retrieved

-
-
- from <http://www.cyd.conacyt.gob.mx/247/Articulos/BagresArmados/Bagres1.html>
- Martins, J. I., Órfão, J. J. M., & Soares, O. S. G. P. (2017). Sorption of copper, nickel and cadmium on bone char. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(4), 618–627. <https://doi.org/10.1134/s2070205117040153>
- Mazet, P. (2002). Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde. *Maison Des Sciences de l'Eau, Mémoire de*, 45p.
- Mead, M. N. (2011). Confusión por el cadmio: ¿Los consumidores necesitan protección? *Salud Publica de Mexico*, 53(2), 178–186. Retrieved from <http://www.scielosp.org/pdf/spm/v53n2/a11v53n2.pdf>
- Medellín-Castillo, N. A., Cruz-Briano, S. A., Leyva-Ramos, R., Torres-Dosal, A., Giraldo-Guti, L., Moreno-Piraj, J. C., ... Berber-Mendoza, M. S. (2020). Use of bone char prepared from an invasive species, pleco fish (*Pterygoplichthys* spp .), to remove fluoride and Cadmium (II) in water, 256(May 2019). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109956>
- Medellin-Castillo, N. A., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., Ocampo-Perez, R., & 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. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4014–4021. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.105>
- Medellin-Castillo, N. A., Tovar, L. D., & Leyva-Ramos, R. (2016). Removal of fluoride from aqueous solution using acid and thermally treated bone char. *Journal of the International Adsorption Society*, 22. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9802-0>
- Medellin-Castillo, N., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., Garcia, R. F., Cruz, D., Aragon-Pin, A., & Martinez-rosales, J. M. (2007). Adsorption of Fluoride from Water Solution on Bone Char, 9205–9212.
- Meenakshi, & Maheshwari, R. C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 456–463. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.024>
- Mehta, D., Mazumdar, S., & Singh, S. K. (2015). Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 244–265. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.001>
- Mendoza-Castillo, D. I., Bonilla-Petriciolet, A., & Jáuregui-Rincón, J. (2015). On the importance of surface chemistry and composition of Bone char for the sorption of heavy metals from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 54(6), 1651–1662. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.888684>
- Mendoza Alfaro, R. E., Cudmore, B., Courtenay, W. R., Mandrak, N., Álvarez Torres, P., Arroyo Damián, Miriam Escalera Gallardo, Carlos Greene, G., ... Ramírez Martín, C. (2009). *Directrices trinacionales para la evaluación de riesgos de las especies acuáticas exóticas invasoras: Casos de prueba para el pez cabeza de serpiente (Channidae) y el pleco (Loricariidae) en aguas continentales de América del Norte*. (Comisión para la Cooperación Ambiental, Ed.). Montreal (Quebec) Canadá: Bibliothèque national du Québec.
- Mendoza, R., Contreras, S., Ramírez, C., Koleff, P., Alvarez, P., & Aguilar, V. (2007). Los peces diablo. *Biodiversitas*, 70(1870–1760), 1–5.
- Millar, G. J., Couperthwaite, S. J., Dawes, L. A., Thompson, S., & Spencer, J. (2017).

Activated alumina for the removal of fluoride ions from high alkalinity groundwater: New insights from equilibrium and column studies with multicomponent solutions. *Separation and Purification Technology*, 187, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.042>

- Miretzky, P., & Fernandez-Cirelli, A. (2008). Phosphates for Pb immobilization in soils: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 6(3), 121–133. <https://doi.org/10.1007/s10311-007-0133-y>
- Mnasri-Ghnimi, S., & Frini-Srasra, N. (2019). Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. *Applied Clay Science*, 179, 105151. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.105151>
- Molina Montoya, N., Aguilar Casas, P., & Cordovez Wandurraga, C. (2010). Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. *Ciencia y Tecnología Para La Salud Visual y Ocular*, 8(1), 77–88. <https://doi.org/10.19052/sv.831>
- Morillo Martín, D., Faccini, M., García, M. A., & Amantia, D. (2018). Highly efficient removal of heavy metal ions from polluted water using ion-selective polyacrylonitrile nanofibers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.073>
- Nabais, J. M. V., Gomes, J. A., Suhas, Carrott, P. J. M., Laginhas, C., & Roman, S. (2009). Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 904–910. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.075>
- Nabbou, N., Belhachemi, M., Boumelik, M., Merzougui, T., Lahcene, D., Harek, Y., ... Jeguirim, M. (2019). Removal of fluoride from groundwater using natural clay (kaolinite): Optimization of adsorption conditions. *Comptes Rendus Chimie*, 22(2–3), 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.010>
- Nagaraj, A., Sadasivuni, K. K., & Rajan, M. (2017). Investigation of lanthanum impregnated cellulose, derived from biomass, as an adsorbent for the removal of fluoride from drinking water. *Carbohydrate Polymers*, 176(June), 402–410. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.089>
- Nelson, J. S., Grande, T. C., & Wilson, M. V. H. (2016). *Fishes of the World*. (John Wiley & Sons, Ed.) (Fifth edit). Hoboken, New Jersey: WILEY. Retrieved from <https://lccn.loc.gov/2015037522>
- Nico, L. G. (2010). Scientific Note Nocturnal and diurnal activity of armored suckermouth catfish (Loricariidae : Pterygoplichthys) associated with wintering Florida manatees (Trichechus manatus latirostris), 8(4), 893–898.
- Nico, L. G., & Martin, R. T. (2001). THE SOUTH AMERICAN SUCKERMOUTH ARMORED CATFISH, PTERYGOPLICHTHYS ANISITSI (PISCES: LORICARIIDAE). IN TEXAS WITH COMMENTS ON FOREIGN FISH INTRODUCTIONS IN THE AMERICAN SOUTHWEST. *The Southwestern Naturalist*, 46(1), 98–104.
- Nivedita, S., & Joseph, S. (2018). Journal of Water Process Engineering Effect of unmodified and modified montmorillonite on the properties of PCL based ultra filtration membrane for water treatment applications, 21(July 2017), 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.002>
- Núñez-Peña, E. P., Escalona Alcázar, Felipe de Jesús Bluhm Gutiérrez, J., Ramos De la

-
-
- Cruz, G. A., De la Torre-Guerrero, A., & Ortega-Martínez, E. (2015). Caracterización hidrogeoquímica del acuífero Jerez , estado de Zacatecas , México, *VI*, 105–124.
- Ortega-Guerrero, A. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, *26*(1), 143–161.
- Oswald, S. (2013). X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.
<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2517.pub2>
- Page, L. M., & Robins, R. H. (2006). IDENTIFICATION OF SAILFIN CATFISHES (TELEOSTEI : LORICARIIDAE) IN SOUTHEASTERN ASIA, *54*(2), 455–457.
- Pashai Gatabi, M., Milani Moghaddam, H., & Ghorbani, M. (2016). Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. *Journal of Molecular Liquids*, *216*, 117–125.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.087>
- Patel, S., Han, J., Qiu, W., & Gao, W. (2015). Synthesis and characterisation of mesoporous bone char obtained by pyrolysis of animal bones, for environmental application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *3*(4), 2368–2377.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.07.031>
- Pereao, O. K., Bode-Aluko, C., Ndayambaje, G., Fatoba, O., & Petrik, L. F. (2017). Electrospinning: Polymer Nanofibre Adsorbent Applications for Metal Ion Removal. *Journal of Polymers and the Environment*, *25*(4), 1175–1189.
<https://doi.org/10.1007/s10924-016-0896-y>
- Pérez-García, P. E., & Azcona-Cruz, M. I. (2012). Los efectos del cadmio en la salud. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, *17*(3), 199–205. Retrieved from www.nietoeditores.com.mx
- Piccirillo, C., Moreira, I. S., Novais, R. M., Fernandes, A. J. S., Pullar, R. C., & Castro, P. M. L. (2017). Biphasic apatite-carbon materials derived from pyrolysed fish bones for effective adsorption of persistent pollutants and heavy metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.010>
- Piña, M., Murguía, N., Palma, R., & Lima, E. (2006). Caracterización de hueso de bovino anorgánico: Nukbone. *Acta Ortopédica Mexicana*, *20*(4), 150–155.
- Ramírez-Díaz, M. I., Riveros-Rosas, H., Campos-García, J., & Cervantes, C. (2009). Reducción bacteriana de cromo hexavalente: Mecanismos y aplicaciones. *Revista de Educación Bioquímica*, *28*(3), 73–79.
- Rezaee, A., Rangkooy, H., Jonidi-Jafari, A., & Khavanin, A. (2013). Surface modification of bone char for removal of formaldehyde from air. *Applied Surface Science*, *286*, 235–239.
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2013.09.053>
- Ríos-Muñoz, C. A. (2011). Depredación de pez diablo (Loricariidae : Pterygoplichthys) por el cormorán oliváceo (Phalacrocorax brasilianus) en Villahermosa , Tabasco , México, 62–65.
- Rivera-Huerta, M. de L., & Martín-Dominguez, A. (2011). Análisis técnico y económico de tecnologías para remoción de fluoruros.

-
-
- Rodríguez, M., Martínez, N., Romero, M. C., Del Río, L. A., & Sandalio, L. M. (2008). Toxicidad del Cadmio en Plantas. *Ecosistemas*, 17(3), 139–146. <https://doi.org/10.7818/re.2014.17-3.00>
- Rogés Sánchez, A. V., Sánchez García, S., Sanabria Negrín, J., Sosa Hernández, H., & Moleiro Hernández, M. (2010). Aplicación del Consentimiento Informado por Estomatólogos en la Atención Primaria de Salud. *Revista de Ciencias Médicas de Pinar Del Río*, 14(1), 26–36.
- Rojas-Mayorga, C. K., Bonilla-Petriciolet, A., Aguayo-Villarreal, I. A., Hernández-Montoya, V., Moreno-Virgen, M. R., Tovar-Gómez, R., & Montes-Morán, M. A. (2013a). Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 10–18. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2013.09.018>
- Rojas-Mayorga, C. K., Bonilla-Petriciolet, A., Aguayo-Villarreal, I. A., Hernández-Montoya, V., Moreno-Virgen, M. R., Tovar-Gómez, R., & Montes-Morán, M. A. (2013b). Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 10–18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.018>
- Rojas-Mayorga, C. K., Silvestre-Albero, J., Aguayo-Villarreal, I. A., Mendoza-Castillo, D. I., & Bonilla-Petriciolet, A. (2015). A new synthesis route for bone chars using CO₂ atmosphere and their application as fluoride adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 38–44. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2014.09.002>
- Rojas, N. G., Díaz, P. V., Medina, E. C., & Rodríguez, A. V. (2012). Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales. *Quivera*, 109–129.
- Roque-Ruiz, J. H., Cabrera-Ontiveros, E. A., Torres-Pérez, J., & Reyes-López, S. Y. (2016). Preparation of PCL/Clay and PVA/Clay Electrospun Fibers for Cadmium (Cd²⁺), Chromium (Cr³⁺), Copper (Cu²⁺) and Lead (Pb²⁺) Removal from Water. *Water, Air, and Soil Pollution*, 227(8), 1–17. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2990-0>
- Rozas, P. (2008). *ESTUDIO DE ADSORCION PARA Cr (VI) UTILIZANDO CHACAY (ULEX EUROPAEUS) COMO CARBON ACTIVO CUBIERTO CON*. Tesis. UNIVERSIDAD DE LOS LAGOS.
- Ruiz-Payan, A., Ortiz, M., & Duarte-Gardea, M. (2005). Determination of fluoride in drinking water and in urine of adolescents living in three counties in Northern Chihuahua Mexico using a fluoride ion selective electrode. *Microchemical Journal*, 81(1), 19–22. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2005.01.017>
- Ryczel, M. E. (2006). Fluor y Agua de Consumo - Su relación con la salud - Controversias sobre la necesidad de fluorar el agua de consumo. *Boletín Del ATA*, 20(72), 21–26.
- Salerno, A., & Domingo, C. (2015). Pore structure properties of scaffolds constituted by aggregated microparticles of PCL and PCL-HA processed by phase separation. *Journal of Porous Materials*, 22, 425–435. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9911-2>
- Sanchez-Valente, J., Bokhimi, X., & Toledo, J. . (2004). Synthesis and catalytic properties of nanostructured aluminas obtained by sol–gel method. *Applied Catalysis A: General*, 264(2), 175–181. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2003.12.041>
- Sánchez Cepeda, Á. P. (2016). Preparación y caracterización de membranas poliméricas

electrohiladas de policaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina. *Ciencia En Desarrollo*, 7(2), 133.
<https://doi.org/10.19053/01217488.v7.n2.2016.4818>

Sarma, J., & Mahiuddin, S. (2014). Specific ion effect on the point of zero charge of α -alumina and on the adsorption of 3,4-dihydroxybenzoic acid onto α -alumina surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 419–424.
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2014.06.014>

Saucedo-Delgado, B. G., Rio, De Haro-Del, D. A., González-Rodríguez, L. M., Reynel-Ávila, H. E., Mendoza-Castillo, D. I., Bonilla-Petriciolet, A., & Rivera de la Rosa, J. (2017). Fluoride adsorption from aqueous solution using a protonated clinoptilolite and its modeling with artificial neural network-based equations. *Journal of Fluorine Chemistry*, 204(October), 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.11.002>

Schmidt, G. (2005). Cambios legales e institucionales hacia la privatización del agua en México, 35. Retrieved from <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IscScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPDIS CA&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=38279&indexSearch=ID>

Sea, S., Krezoski, S., Barr, T., Petering D., H., Klinowski, J., & Evans H., P. (1996). Surface chemistry and biological pathogenicity of silicates: An X-ray photoelectron study. *Proc. Royal Soc. London Series B* 263, 943–951. *Biological Sciences*, 263(1373), Biol. Sci.

Shahid, M. K., Kim, J. Y., & Choi, Y.-G. (2019). Synthesis of bone char from cattle bones and its application for fluoride removal from the contaminated water. *Groundwater for Sustainable Development*, 8, 324–331. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2018.12.003>

Skoog, D. A., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. (C. Learning, Ed.) (Sexta Ed.).

Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P., & Namieśnik, J. (2006). Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1), 21–28.
<https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2006.07.068>

Stipp, S. L., & Hochella, M. F. (1991). Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6), 1723–1736.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90142-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90142-R)

Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., & Ramkumar, S. S. (2004). Electrospinning of Nanofibers. *Wiley InterScience*, 96(December), 557–569.
<https://doi.org/10.1002/app.21481>

Sun, B., Li, X., Zhao, R., Yin, M., Wang, Z., Jiang, Z., & Wang, C. (2016). Hierarchical aminated PAN/ γ -AlOOH electrospun composite nanofibers and their heavy metal ion adsorption performance. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 219–227. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2016.02.008>

Sun, Y., Fang, Q., Dong, J., Cheng, X., & Xu, J. (2011). Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe (III). *DES*, 277(1–3), 121–127.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.013>

Thompson, L. J. (2012). *Fluoride. Veterinary Toxicology* (Second Ed.). Elsevier Inc.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385926-6.00035-1>

- Toda, Y., Hirayama, H., Kuganathan, N., Torrisi, A., Sushko, P. V., & Hosono, H. (2013). Activation and splitting of carbon dioxide on the surface of an inorganic electrider material. *Nature Communications*, 4, 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms3378>
- Tomczak, N., Gu, S., Han, M., Hulst, N. F., & Julius Vancso, G. (2006). Single light emitters in electrospun polymer nanofibers: Effect of local confinement on radiative decay. *European Polymer Journal*, 42(10), 2205–2210. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.06.017>
- Topolska, J., Manecki, M., Bajda, T., Borkiewicz, O., & Budzewski, P. (2016). Solubility of pyromorphite $Pb_5(PO_4)_3Cl$ at 5 – 65 ° C and its experimentally determined thermodynamic parameters. *THE JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS*, 98, 282–287. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.03.031>
- Trejo Vázquez, R., & Hernández Montoya, V. (2004). Estado del arte de la remoción de fluoruros del agua. *Conciencia Tecnológica*, (25).
- Tubert-Jeannin, S., Tramini, P., Gerbaud, L., Amsallem, E., Schulte, A., Auclair, C., & Ismail, A. (2009). Fluoride supplements (tablets, drops, lozenges or chewing gums) for preventing dental caries in children. *Cochrane Database of Systematic Reviews*, (1). <https://doi.org/10.1002/14651858.CD007592>
- Usón, A., López-Sabirón, A. M., Ferreira, G., & Llera Sastresa, E. (2013). Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 242–260. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2013.02.024>
- Valenzuela, L., Ramírez-Hernández, J., Sol, J. A., & Reyes, J. A. (2011). Alternativas para la Eliminación Doméstica de Fluor en el Agua de Consumo Humano. *Información Tecnológica*, 22(2), 23–32. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000200004>
- Valko, M., Rhodes, C. J., Moncol, J., Izakovic, M., & Mazur, M. (2006). Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chemico-Biological Interactions*, 160(1), 1–40. <https://doi.org/10.1016/J.CBI.2005.12.009>
- Villalba-Villalba, A. G., Pacheco-Aguilar, R., Ramirez-Suarez, J. C., Valenzuela-Soto, E. M., Castillo-Yañez, F. J., & Márquez-Ríos, E. (2011). Partial characterization of alkaline proteases from viscera of vermiculated sailfin catfish *Pterygoplichthys disjunctivus*. *Food Science and Technology*, 77, 697–705. <https://doi.org/10.1007/s12562-011-0372-5>
- Vinati, A., Mahanty, B., & Behera, S. K. (2015). Clay and clay minerals for fluoride removal from water: A state-of-the-art review. *Applied Clay Science*, 114, 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.013>
- Wagner, C. D., Zatko, D. A., & Raymond, R. H. (1980). Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis. *Analytical Chemistry*, 52(9), 1445–1451. <https://doi.org/10.1021/ac50059a017>
- Wakida-Kusunoki, A. T., & Amador, L. E. (2009). New records of the sailfish catfishes *Pterygoplichthys pardalis* (Castelnau 1855) and *P. disjunctivus* (Weber 1991) (Siluriformes: Loricariidae) in Southeastern Mexico, 18(3), 251–255.
- Wang, J., Chen, N., Li, M., & Feng, C. (2018). Efficient Removal of Fluoride Using Polypyrrole-Modified Biochar Derived from Slow Pyrolysis of Pomelo Peel: Sorption

-
-
- Capacity and Mechanism. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(4), 1559–1572. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1061-y>
- Wang, M., Liu, Y., Yao, Y., Han, L., & Liu, X. (2019). Comparative evaluation of bone chars derived from bovine parts: Physicochemical properties and copper sorption behavior. *Science of the Total Environment*, 134470. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134470>
- Wang, X., Min, M., Liu, Z., Yang, Y., Zhou, Z., Zhu, M., ... Hsiao, B. S. (2011). Poly(ethyleneimine) nanofibrous affinity membrane fabricated via one step wet-electrospinning from poly(vinyl alcohol)-doped poly(ethyleneimine) solution system and its application. *Journal of Membrane Science*, 379(1–2), 191–199. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2011.05.065>
- Wright, J. (2003). *Environmental Chemistry* (1ra ed.). New York: Routledge.
- Wu, L., Liu, C., & Lin, S. (2011). Identification of Exotic Sailfin Catfish Species (Pterygoplichthys, Loricariidae) in Taiwan Based on Morphology and mtDNA Sequences, 50(2), 235–246.
- Yang, D., Li, L., Chen, B., Shi, S., Nie, J., & Ma, G. (2019). Functionalized chitosan electrospun nanofiber membranes for heavy-metal removal. *Polymer*, 163, 74–85. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2018.12.046>
- Yin, N., Wang, K., Wang, L., & Li, Z. (2016). Amino-functionalized MOFs combining ceramic membrane ultrafiltration for Pb (II) removal. *Chemical Engineering Journal*, 306, 619–628. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.07.064>
- Zhan, Y., Lin, J., & Zhu, Z. (2011). Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1972–1978. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.090>
- Zúñiga-Muro, N. M., Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Reynel-Ávila, H. E., & Tapia-Picazo, J. C. (2017). Fluoride adsorption properties of cerium-containing bone char. *Journal of Fluorine Chemistry*, 197, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.03.004>
- ONU - DAES, 2015. Decenio Internacional para la acción " El agua fuente de vida 2005 - 2015". [En línea] Available at: www.un.org/spanish/waterforlifedecade/background.shtml [Último acceso: 14 8 2015]
- Guzmán, A. F y J. Barragán. 1997. Presencia de bagre sudamericano (Osteichthyes: Loricariidae) en el Río Mezcala, Guerrero, México. *Vertebrata Mexicana* 3: 1-4.
- OECD, 2018. OECD-FAO Agricultural Outlook 2018–2027
- IUPAC Manual os Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.* 31, 578 (1972).
- Naliaka, B. (2016). *Evaluation of Bone Char Defluoridation of Water using Adsorption Isotherms and the Bed Depth Service Time (BDST) Model* (Doctoral dissertation, MSc Thesis. University of Nairobi, Nairobi, Kenia).

Ramírez-Soberón, G., X. Valencia Díaz y M. T. Gaspar-Dillanes. 2004. Nuevo récord de bagres sudamericanos *Liposarcus multiradiatus* y *L. spp.* en las lagunas de Catazajá y Medellín, Chiapas. Resúmenes del IX Congreso Nacional de Ictiología, Villahermosa

J. S. Hammond, S. W. Gaarenstroom, and N. Winograd, *Anal. Chem.* 47, 2194 (1975).

Taylor J.A., Perry D.L. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, 771 (1984)

ANEXOS