



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

**Remoción de uranio-238 y torio-232 de soluciones
acuosas sobre carbonizado de hueso de peces diablo
y resina Chelex-100**

T E S I S

Que para obtener el grado de:
Maestro en Tecnología y Gestión del Agua

Presenta:
Ing. Raúl Itzaé Roque Torres

Asesor:
Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo

Co-asesor:
Dr. Héctor Hernández Mendoza

San Luis Potosí, S. L. P.

Septiembre de 2023





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



“Remoción de uranio-238 y torio-232 de soluciones acuosas sobre carbonizado de hueso de peces diablo y resina Chelex-100”

TESIS

Que para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología y Gestión del Agua

Presenta:

I.N.E.R. Raúl Itzaé Roque Torres

Asesor:

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo

SINODALES

DR. NAHÚM ANDRES MEDELLÍN CASTILLO
DIRECTOR

FIRMA

DR. HÉCTOR HERNÁNDEZ MENDOZA
CO-DIRECTOR

FIRMA

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ
ASESOR

FIRMA

DR. ELIZABETH TERESITA ROMERO GUZMÁN
ASESOR

FIRMA

San Luis Potosí, S. L. P.

Septiembre de 2023



20 de julio de 2023

**ING. RAÚL ITZAÉ ROQUE TORRES
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Nahúm Andrés Medellín Castillo y Héctor Hernández Mendoza**, Asesor y Coasesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Maestro en Tecnología y Gestión del Agua**. Me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 20 de julio del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Remoción de uranio-238 y torio-232 de soluciones acuosas sobre carbonizado de hueso de peces diablo y resina Chelex- 100"

1. Introducción.
 2. Antecedentes sobre la presencia de radionúclidos presentes en el ambiente.
 3. Análisis bibliométrico y antecedentes sobre la remoción de radionúclidos sobre carbonizados de hueso y resinas poliméricas.
 4. Metodologías sobre el análisis de uranio-238 y torio-232 de soluciones acuosas, síntesis de carbonizados de hueso y caracterización de carbonizado de hueso de peces diablos y resina Chelex-100.
 5. Metodologías sobre el equilibrio de adsorción de uranio-238 y torio-232 de soluciones acuosas sobre los materiales adsorbentes.
 6. Resultados y discusión sobre la remoción de uranio-238 y torio-232 de soluciones acuosas sobre carbonizado de hueso de peces diablo y resina Chelex-100
 7. Conclusiones.
- Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E



DR. EMILIO JORGE GONZALEZ GALVAN
DIRECTOR FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION

Copia. Archivo.
*etn.



www.uaslp.mx

AGRADECIMIENTOS

A mi padres Raúl Roque Zamora y Ma. Patricia Torres Rivera, por su amor incondicional, apoyo constante y motivación. Gracias por siempre estar a mi lado a lo largo de este desafiante proceso y por brindarme la confianza y el espacio necesario para completar esta tesis. Todo esto es gracias a ustedes.

A mi hermana Alexia Roque Torres, por ser mi inspiración, mi defensora y mi guía. Este logro es también tuyo, y no puedo imaginar haberlo alcanzado sin ti.

A Erika del Rosario Moreno Palomo, quien me ayudo a conocerme mejor y por ende realizar esta maestría, además de su escucha y apoyo constante en tiempos difíciles. Tu influencia en mi vida trasciende este proyecto académico y siempre estaré agradecido por el privilegio de encontrarnos.

A mi supervisor de tesis el Dr. Nahum Medellín por su guía experta. Sus valiosos comentarios y sugerencias han enriquecido enormemente mi trabajo y me han ayudado a desarrollar una comprensión más profunda del tema.

A mi co-asesor el Dr. Héctor Hernández Mendoza por su tiempo y conocimiento en los análisis por ICP-MS además de su escucha.

A mis amigos y compañeros de estudio, por su aliento y por compartir sus conocimientos y experiencias. Su colaboración y discusiones enriquecedoras fueron una parte crucial de mi crecimiento académico y personal.

AGRADECIMIENTOS TÉCNICOS

A la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado adscrita al LINAN por su cooperación en la realización de análisis mediante microscopia electrónica de barrido y de análisis elemental EDS.

Al Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez por su apoyo en la realización e interpretación de los espectros generados por rayos X y Raman.

A la L.Q. Laura Guadalupe Hernández de la Rosa y a la L.Q. Gloria Korina Loredo Martínez por su apoyo en la capacitación en diferentes técnicas analíticas.

A la Dra. Laura Méndez Liñán de la Universidad de Granada por su apoyo para el procesamiento de muestras mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, en el Centro de Instrumentación Científica.

Dra. Damarys Haidee Carrales Alvarado, I.A. Thalía Stephanie Cadena González, Q.F.B. Beatriz Nieto Ahumada, por su apoyo en la capacitación y análisis de muestras de agua de acuerdo con las Normas Oficiales Mexicanas.

Lic. Miguel Cortina Rangel por el análisis de metales pesados por medio de ICP-MS en el instituto de geología de la UASLP.

A la Dra. Maria de Lourdes Betancourt Mendiola por su apoyo en la realización de los análisis termogravimétrico.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

CONACyT CB-286990-2016 “Síntesis y caracterización de materiales preparados a partir de materiales de hueso de peces pleco para su uso en la remoción de diversos contaminantes es soluciones acuosas”

Laboratorio Nacional de Ciencia, Tecnología y Gestión Integrada del Agua (LNAgua).
Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (Proyecto: 315880): Selección de marcadores para la evaluación de la calidad del agua en Regiones de Emergencia Ambiental. Laboratorio del Agua y Monitoreo Ambiental (Proyecto: FAI-2019),
Universidad del Centro de México.

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado Facultad de Ingeniería
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C Consejo Nacional de
Ciencia y Tecnología (CONACyT)
No. Beca Nacional 1177490
Agency for Science, Technology and Research (A*STAR)
Singapore International Pre-Graduate Award (SIPGA)

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XVI
RESUMEN.....	1
1 INTRODUCCIÓN.....	4
2 ANTECEDENTES SOBRE LA PRESENCIA DE RADIONÚCLIDOS PRESENTES EN EL AMBIENTE	9
2.1 Radioactividad en el ambiente.....	9
2.2 Radionúclidos presentes en el agua subterránea.....	13
2.3 Distribución de uranio en cuerpos de aguas naturales.....	17
2.4 Distribución de torio en cuerpos de aguas naturales	18
2.5 Fundamentos de adsorción	18
2.5.1 Isotermas de adsorción	18
2.5.2 Isoterma de Langmuir.....	20
2.5.3 Isoterma de Freundlich	20
2.5.4 Isoterma de Prausnitz-Randke	21
2.6 Factores que afectan la adsorción en fase líquida.....	21
2.6.1 Efecto del pH.....	22

2.6.2	Temperatura.....	23
2.6.3	Propiedades de textura del adsorbente.....	24
2.6.4	Sitios activos.....	24
2.6.5	Naturaleza del solvente.....	25
2.7	Adsorción de radionúclidos en solución acuosa.....	26
2.7.1	Materiales adsorbentes de radionúclidos.....	26
2.7.2	Remoción de uranio con adsorbentes naturales.....	29
2.7.3	Remoción de Torio con adsorbentes naturales.....	30
2.8	Carbonizado de hueso.....	31
2.8.1	Uso de carbonizado de hueso para la remoción de diversos contaminantes	31
2.8.2	Adsorción de radionúclidos sobre carbonizado de hueso.....	32
2.9	Resinas poliméricas.....	34
2.9.1	Uso de resinas poliméricas para la remoción de radionúclidos.....	36
2.9.2	Resina Chelex-100.....	36
	OBJETIVOS.....	38
	Objetivo general.....	38
	Objetivos específicos.....	38
3	ANÁLISIS BIBLIOMÉTRICO Y ANTECEDENTES SOBRE LA REMOCIÓN DE RADIONÚCLIDOS SOBRE CARBONIZADOS DE HUESO Y RESINAS POLIMÉRICAS	
	39	
3.1	Resumen.....	39

3.2	Introducción.....	39
3.3	Análisis para la remoción de contaminantes en soluciones acuosas por carbonizado de hueso	40
3.3.1	Método.....	40
3.3.2	Resultados.....	41
3.3.3	Conclusión.....	45
3.4	Análisis para la remoción de radionúclidos en soluciones acuosas por materiales adsorbentes	46
3.4.1	Método.....	46
3.4.2	Resultados.....	47
3.4.3	Conclusión.....	51
4	METODOLOGÍAS SOBRE EL ANÁLISIS DE URANIO-238 Y TORIO-232 DE SOLUCIONES ACUOSAS, SÍNTESIS DE CARBONIZADOS DE HUESO Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONIZADO DE HUESO DE PECES DIABLOS Y RESINA CHELEX-100.....	53
4.1	Síntesis de carbonizado de hueso.	53
4.2	Porcentaje de rendimiento de la síntesis de los carbonizados de hueso.....	54
4.3	Pre-tratamiento de los carbonizados de hueso	54
4.4	Determinación de propiedades de textura y fisicoquímicas.....	54
4.4.1	Análisis por fisisorción de Nitrógeno.....	54
4.4.2	Determinación de punto de carga cero (PCC)	57
4.4.3	Determinación de sitios activos (SA)	57

4.4.4	Microscopio electrónico de barrido (MEB)	58
4.4.5	Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS).....	60
4.4.6	Espectroscopía infrarroja (IR)	62
4.4.7	Análisis termogravimétrico (TGA)	63
4.4.8	Difracción de rayos X (DRX).....	63
4.4.9	Espectroscopía Raman.....	66
4.4.10	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	67
5	METODOLOGÍAS SOBRE EL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE URANIO-238 Y TORIO-232 DE SOLUCIONES ACUOSAS SOBRE LOS MATERIALES ADSORBENTES	70
5.1	Obtención de datos experimentales de las isothermas de adsorción	70
5.2	Preparación previa de la muestra.....	71
5.3	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	71
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE LA REMOCIÓN DE URANIO-238 Y TORIO-232 DE SOLUCIONES ACUOSAS SOBRE CARBONIZADO DE HUESO DE PECES DIABLO Y RESINA CHELEX-100.....	75
6.2	Propiedades de textura y fisicoquímicas	75
6.2.1	Propiedades de textura.....	75
6.2.2	Punto de carga cero.....	79
6.2.3	Sitios activos.....	80
6.2.4	Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido.....	81
6.2.5	Análisis por espectroscopia infrarroja	92

6.2.6	Análisis por espectroscopía Raman.....	95
6.2.7	Análisis termogravimétrico	99
6.2.8	Difracción de rayos X.....	105
6.2.9	Análisis por Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) 109	
6.3	Isotermas de adsorción de Uranio y Torio.....	116
6.4	Efecto del pH.....	118
6.5	Mecanismo de adsorción de uranio y torio sobre carbonizado de hueso de pez pleco y resina Chelex-100	123
7	CONCLUSIONES.....	126
	REFERENCIAS	128

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Esquema de las series de decaimiento para ^{238}U y ^{232}Th 15

Figura 2 Cambio en la estructura de la resina Chelex-100 en función del pH..... 37

Figura 3 Top 10 Publicaciones realizadas por instituciones 42

Figura 4 Top 10 número de publicaciones realizadas por autor..... 43

Figura 5 Relación entre publicaciones - citas por año..... 44

Figura 6 Red con los principales ejes temáticos asociados a las palabras claves de las publicaciones. 45

Figura 7 Top 10 Publicaciones realizadas por instituciones 48

Figura 8 Top 10 número de publicaciones realizadas por autor..... 49

Figura 9 Relación entre publicaciones - citas por año..... 50

Figura 10 Red con los principales ejes temáticos asociados a las palabras claves de las publicaciones 51

Figura 11 Proceso de síntesis para obtener el carbonizado de hueso 53

Figura 12 Microscopio electrónico de barrido FEI - ESEM QUANTA FEG-250 utilizado en este proyecto..... 60

Figura 13 Proceso de generación de rayos X característicos en un átomo..... 61

Figura 14 Diagrama de un sistema de difracción convencional.....	64
Figura 15 Diagrama energético sobre el origen de la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman (líneas Stokes y antiStokes)	67
Figura 16 Rangos aproximados de los límites de detección en $\mu\text{g/L}$	72
Figura 17 Modelo ICP-MS, iCAP RQ, Thermo Scientific, Alemania.....	74
Figura 18 Isoterma de adsorción de N_2 a 77 K de carbonizado de hueso	76
Figura 19 Distribución de poro del carbonizado de hueso	79
Figura 20 Fotomicrografías de CH a)1000x b)2500x y R c) 50x d)250x	82
Figura 21 Fotomicrografías de CH-U a)500x b)10000x y R-U c)100x d)500x.....	84
Figura 22 Mineral fosfuranilita	84
Figura 23 Fotomicrografías de CH-Th a)100x b)1000x y R-Th c)100x d)1000x.....	86
Figura 24 Microanálisis por EDX correspondiente al análisis puntual en una partícula de: (a) Carbonizado de hueso y (b) Resina Chelex-100	87
Figura 25 Microanálisis por EDX correspondiente al análisis puntual en una partícula de: (a) CH-U; (b) CH-Th; (c) R-U y (d)R-Th.....	88
Figura 26 Distribución espacial de U y TH y su superposición sobre una partícula de CH: (a) Fotomicrografía obtenida con electrones secundarios (SE) (b)Distribución química (c)Distribución de U (d)Distribución de Th	89

Figura 27 Microanálisis por EDX correspondiente al análisis en una partícula de CH-U&Th	90
Figura 28 Distribución espacial de U y TH y su superposición sobre una partícula de R (a) Fotomicrografía obtenida con electrones secundarios (SE) (b) Distribución química (c) Distribución de Th (d) Distribución de U.....	91
Figura 29 Microanálisis por EDX correspondiente al análisis en una partícula de R-U&Th	92
Figura 30 Espectros infrarrojos de las muestras CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th.....	94
Figura 31 Espectros infrarrojos de las muestras R, R-U, R-Th y R-U&Th	95
Figura 32 Espectros RAMAN de las muestras CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th.....	97
Figura 33 Espectros RAMAN de las muestras R, R-U, R-Th y R-U&Th	98
Figura 34 Curvas de análisis termogravimétrico para la muestra de hueso natural	100
Figura 35 Curvas del análisis termogravimétrico de las muestras CH, CH-U, CH-Th y CH- U&Th (a) % de pérdida de peso (b) Velocidad de pérdida de peso	102
Figura 36 Curvas del análisis termogravimétrico de las muestras R, R-U, R-Th y R-U&Th (a) % de pérdida de peso (b) Velocidad de pérdida de peso.....	104
Figura 37 Patrón de difracción de rayos X de CH	105
Figura 38 Patrón de difracción de rayos X de CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th	106

Figura 39 Fases cristalinas del carbonizado de CH-U.....	107
Figura 40 Patrón de difracción de rayos X de R, R-Th, R-U y R-U&Th.....	108
Figura 41 Espectro XPS de las muestras CH, CH-U,CH-Th y CH-U&Th.....	110
Figura 42 Convolución de carbonizado de hueso despues de la adsorción de los iones uranilo y torio para las muestras a) CH-U b) CH-Th	111
Figura 43 Composición elemental para las muestras CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th ...	113
Figura 44 Espectro de XPS de la muestra de R, R-U,R-Th y R-U&Th en el que se observan los picos a las energías de enlace pertenecientes a la HAp	114
Figura 45 Composición elemental (%) para las muestras R, R-U, R-Th y R-U&Th.....	116
Figura 46 Efecto del pH en la capacidad de adsorción de uranio en a) Carbonizado de hueso b) Resina Chelex-100	121
Figura 47 Efecto del pH en la capacidad de adsorción de torio en a) Carbonizado de hueso b) Resina Chelex-100	122
Figura 48 Mecanismo de quelación para los iones UO^{2+} y Th^{4+} sobre resina Chelex-100	125

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Ventajas y desventajas de distintos adsorbentes para la remoción de radionúclidos 28

Tabla 2 Capacidad máxima de adsorción y condiciones experimentales para carbonizados de hueso 33

Tabla 3 Selectividad de la resina Chelex-100 para cationes divalentes 37

Tabla 4 Propiedades de textura del carbonizado de hueso y resina Chelex-100 78

Tabla 5 Sitios activos del carbonizado de hueso y resina Chelex-100 81

Tabla 6 Análisis cuantitativo de la muestra CH-U&Th realizado por XPS 112

Tabla 7 Análisis cuantitativo de la muestra de R-U&Th, realizado por XPS 115

Tabla 8 Parámetros de los modelos de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para ²³⁸U sobre CH y R 117

Tabla 9 Parámetros de los modelos de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para ²³²Th sobre CH y R 118

RESUMEN

La contaminación del agua es un problema global que afecta a la salud humana y el ambiente. Existen diversas fuentes de contaminación del agua, como la descarga de aguas residuales, la agricultura intensiva, la industria, la minería, el transporte marítimo, los vertederos de residuos, entre otras. Estas actividades humanas pueden liberar sustancias como productos químicos tóxicos, metales pesados, pesticidas, herbicidas, residuos de medicamentos, plásticos y otros materiales que no son biodegradables.

Los radionúclidos son elementos químicos que emiten energía en forma de radiación ionizante y pueden ser de origen natural o generados por actividades antropogénicas, tales como la producción de energía nuclear y la minería, siendo estas dos actividades las principales fuentes de contaminación en los cuerpos de agua. La incorporación de estos radionúclidos puede acontecer a través de diversas vías, que incluyen la precipitación atmosférica, la erosión del suelo y la liberación de aguas residuales. Una vez presentes en el agua, pueden ser transportados y distribuidos por diversas formas, observándose su disponibilidad influida por una variedad de factores locales, como el pH, la temperatura, la composición química del suelo, entre otros.

Por otro lado, el pez diablo es considerado una especie invasora que ha tenido un impacto negativo en los ecosistemas acuáticos donde se ha introducido, compitiendo con las especies nativas y reduciendo la biodiversidad.

En el presente trabajo se estudió la adsorción de uranio (VI) y torio (IV) en solución acuosa sobre dos materiales adsorbentes; carbonizado de hueso preparado a partir de huesos

y espinas de peces pleco, además del uso de la resina Chelex-100. Esto permitió realizar una comparación general sobre la eficiencia y mecanismo de adsorción entre el material sintetizado y uno ya existente en el mercado, con el fin de encontrar una solución sustentable para el uso del pez pleco como especie invasora.

La cuantificación directa de ^{238}U y ^{232}Th en las muestras de agua se realizó con un ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente).

Las propiedades fisicoquímicas se obtuvieron para cada uno de los materiales mencionados anteriormente, donde se determinaron sus características superficiales, como la morfología, análisis químico, estructura cristalina, distribución de carga, tipo y distribución de poros, grupos funcionales, sitios ácidos y básicos, y la energía de enlace.

Se observó que el carbonizado de hueso principalmente se compone de mesoporos y una pequeña distribución de microporos, mientras que en la resina Chelex-100 su presencia es nula, debido a que es un material no poroso. La determinación de los sitios activos reveló que la concentración de los sitios básicos es la predominante en ambos materiales. Los valores de punto de carga cero fueron de 7.09 para el carbonizado de hueso y 9.9 para la resina Chelex-100.

En la caracterización por Microscopia Electronica de Barrido con Energía Dispersiva de rayos X (SEM-EDX) del carbonizado de hueso se pudo observar que la morfología no es uniforme y que presenta fracturas acompañadas de rugosidades, mientras que la homogeneidad en la superficie de la resina Chelex-100 es constante.

El análisis por espectroscopía infrarrojo (FT-IR) demostró que los grupos funcionales presentes en la superficie del carbonizado de hueso son los grupos PO_4^{3-} , CO_3^{2-} y OH^- , mientras que para la resina solo está presente el grupo amina (-NH-).

El análisis de difracción de rayos X (DRX) detectó la fase cristalina presente en el carbonizado de hueso y mostró que está constituido esencialmente de hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

El análisis termogravimétrico (TGA) del carbonizado de hueso permitió determinar el proceso de descomposición de la matriz orgánica y carbonatos, acompañado con la deshidroxilación de la hidroxiapatita y su estabilidad térmica.

Por otro lado, la capacidad máxima de adsorción de uranio y torio sobre carbonizado de hueso se presenta a pH 5 y pH 9 respectivamente. Esta capacidad de adsorción es dependiente del pH de la solución, para el carbonizado de hueso aumenta al disminuir el pH de la solución de 9 a 5, mientras que para la remoción de torio el efecto es contrario, ya que la capacidad disminuye, es favorecida a pH alcalinos. El mismo efecto se observó para el caso de la resina Chelex-100. En consecuencia, el efecto del pH se explicó con base a las interacciones electrostáticas entre la superficie de los adsorbentes y los iones uranilo (UO^{2+}) y Th^{+4} .

1 INTRODUCCIÓN

La problemática del agua es un tema de gran relevancia a nivel mundial debido a los desafíos que enfrentamos en relación con su disponibilidad, calidad y gestión adecuada. Aunque la Tierra está compuesta principalmente por agua, aproximadamente el 97.5% de ella es salada y no apta para el consumo humano. El restante 2.5% es agua dulce, pero solo el 0.007% del total está disponible para consumo humano, debido a que el 69.7% del agua dulce está congelada en los polos o en los glaciares, el 30% está enterrada bajo la superficie en acuíferos y el 0.3% en los ríos y los lagos (CONAGUA, 2011).

En estudios ambientales, la calidad del agua ocupa un lugar preponderante. La salud, el bienestar, la higiene y el desarrollo de las actividades diarias del hombre están estrechamente ligados a la utilización de este recurso. Sin embargo, debido a diversos agentes otorgados por la propia naturaleza y por la gran variedad de usos que se le da, este vital y escaso líquido se ve sujeto a diversas alteraciones físicas, químicas y biológicas. Es por ello, que el hombre se ha visto en la necesidad de mantener dentro de todas sus posibilidades un control estricto de la calidad del agua (Metcalf y Eddy, 1996).

Debido a ciertos factores ambientales, el agua establece vínculos con la superficie de la tierra, que a su vez, entra en contacto con rocas, sedimentos y suelos, donde se llevan a cabo diversas reacciones químicas que modifican, aún más la composición del agua.

En las aguas dulces, entre los compuestos mayoritarios se incluyen los carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, cloruros y nitratos. Asimismo, se presentan como compuestos minoritarios los fosfatos y silicatos, junto con metales como elementos traza. Además, se pueden encontrar gases disueltos como oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono.

La radiactividad en el agua proviene esencialmente de las emisiones alfa, beta y gamma de los radionúclidos de las series de desintegración del uranio y el torio. Los principales isótopos radiactivos presentes en agua subterránea son el uranio, radio y radón (Villalobos, 2004). Las concentraciones de estos radioisótopos varían dependiendo principalmente de la historia geoquímica del agua.

La presencia de uranio y torio en el agua potable es una preocupación importante para la salud humana y el medio ambiente. Ambos elementos son comunes en la corteza terrestre y pueden disolverse en el agua a medida que ésta se filtra a través de rocas y suelos que los contienen. Según la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, 2019) la exposición a niveles elevados de uranio y torio puede causar problemas de salud, como daño en pulmones y riñones además de alteraciones cromosómicas.

Así mismo, un informe de la Organización Mundial de la Salud (OMS) de 2011, la exposición a largo plazo a niveles elevados de uranio en el agua potable puede ser perjudicial para los seres humanos provocando cáncer en la población. La NOM-127 establece un límite máximo permisible de 0.5 Bq/L para radiactividad alfa total y 1.0 Bq/L para radiactividad beta total (DOF, 2021). Por su parte, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) ha establecido un límite máximo permisible de 30 $\mu\text{g/L}$ de uranio en el agua potable, equivalente a 30 ppb (US EPA, 2003), mientras que para el torio aún no existe un límite máximo permisible.

Por otro lado, el torio también puede representar un riesgo para la salud humana, especialmente si se encuentra en concentraciones elevadas. Según un estudio publicado en 2010 (Leiterer *et al.*, 2010), la exposición a largo plazo a niveles elevados de torio en el agua

potable puede provocar daño al ADN, aberraciones cromosómicas, mutaciones genéticas, enfermedades relacionadas al hígado y aumentar el riesgo de cáncer de hueso.

No existe una tecnología universal para el tratamiento de la radiactividad natural del agua, pero entre los métodos más utilizados en la actualidad se encuentran los sistemas convencionales como coagulación-floculación, ablandamiento por precipitación, filtración sobre carbón activo granular, resinas de intercambio iónico, adsorción (RETEMA, 2022). Ahora bien, la ósmosis inversa y descalcificación son las tecnologías donde se pueden conseguir porcentajes de eliminación cerca del 99% para uranio-238 (Gómez et al., 2019) aunque la huella de carbono para estos procesos es muy alta y se generan altos volúmenes de rechazo de agua con radiactividad.

La adsorción es un proceso mediante el cual los átomos, moléculas o iones de una sustancia se adhieren a la superficie de otra sustancia, conocida como adsorbente. Durante este proceso, las partículas en fase gaseosa o líquida, denominadas adsorbato, se acumulan en la superficie del adsorbente, formando una capa molecular o multicapa. Los materiales adsorbentes más comunes incluyen el carbón activado, zeolitas, sílices y aluminas porosas, entre otros.

Diversos nanomateriales se han empleado en la adsorción de radionúclidos de soluciones acuosas entre los que se encuentran, nanofibras, nanomembranas, zeolitas, MOFs (Metal Organic Frameworks), y nanomateriales derivados de carbono. Sin embargo, la toxicidad de estos nanomateriales puede resultar perjudicial para el ambiente.

Los carbonizados de hueso han resultado ser prometedores adsorbentes en la remoción de metales pesados, tintas y medicamentos y radioisotopos en los últimos años,

debido a sus propiedades físicas, químicas y estructurales, estos materiales se consideran un adsorbente mixto constituido por fosfato de carbono y calcio en forma de hidroxiapatita. La capacidad de adsorción de los carbonizados de hueso se le atribuye a la presencia de la hidroxiapatita cuya fórmula química es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Para la preparación de los carbonizados se han empleado huesos de pez pleco (Loricariidae) o más conocido como el limpia peceras. El pez pleco o diablo es una especie de pez de agua dulce que pertenece a la familia Loricariidae, originarios de los ríos y arroyos de América del Sur, principalmente de la cuenca del Amazonas. Actualmente, se encuentran en México como una especie exótica, localizados en el río Mezcala, en la cuenca del río Balsas; en Tecpatán, Chiapas, en la cuenca del río Grijalva, en varias localidades cercanas a Villahermosa, Tabasco, principalmente en el río Usumacinta y sus vertientes, así como en la presa Infiernillo y el río Balsas. La liberación accidental o intencional de estos peces en cuerpos de agua naturales ha generado preocupaciones. Una de las principales problemáticas es que el pez pleco puede convertirse en una especie invasora en determinadas regiones. Al ser liberado en ambientes naturales, el pez pleco puede reproducirse rápidamente y desplazar a las especies nativas al competir por recursos como el alimento y el espacio (Salgado, 2011). Esto puede alterar los ecosistemas locales y afectar negativamente la biodiversidad.

En la actualidad, se explora el potencial de los peces pleco para diversos fines, como alimento humano, producción de harina de pescado, fertilizante, alimento para ganado y abono orgánico (Salgado, 2011). Sin embargo, debido a la falta de aprovechamiento adecuado de este pez y a los impactos negativos que causa en los ecosistemas y en las comunidades pesqueras, se han buscado alternativas para controlar o reducir su población.

En este sentido, se ha investigado el uso de los huesos del pez pleco como materia prima para la fabricación de adsorbentes en forma de carbonizados, con el propósito de eliminar uranio y torio del agua.

Por otro lado, las resinas poliméricas se han convertido en una opción popular debido a su capacidad para unir selectivamente partículas disueltas con carga positiva o negativa (iones) y mantenerlas temporalmente unidas en combinación química, para luego cederlas de nuevo frente a una solución. Algunos estudios han investigado el uso de resinas poliméricas para la remoción de radionúclidos, como las membranas poliméricas de inclusión para la separación de radioisótopos de Ni y Fe (Cazares, 2019). Aunque aún se requiere más investigación en este campo, las resinas poliméricas tienen el potencial de ser una herramienta útil en la remoción de radionúclidos, sin embargo, su elevado costo y baja capacidad de adsorción las posicionan en desventaja con otros materiales adsorbentes.

Esta estrategia busca sintetizar un material adsorbente que sea económico, con una alta selectividad y capacidad de adsorción para los iones UO^{2+} y Th^{4+} que se encuentran presentes en distintos cuerpos de agua, además de brindar una solución a la problemática ambiental asociada a la presencia de peces pleco en los cuerpos de agua.

2 ANTECEDENTES SOBRE LA PRESENCIA DE RADIONÚCLIDOS PRESENTES EN EL AMBIENTE

2.1 Radioactividad en el ambiente

La radiación nuclear está presente en la vida desde su propio surgimiento, a través de los rayos cósmicos y la radiactividad natural terrestre, seguido por factores humanos. Los rayos cósmicos producen exposición externa, así como las fuentes terrestres producen exposición externa e interna, por ejemplo, las rocas, los alimentos, incluso cuerpos vivos tienen una cantidad fija de los isótopos ^{14}C y ^{40}K . Las rocas, el suelo, los materiales de construcción y diversos materiales tienen en alguna medida los elementos radiactivos uranio y torio, los que en sus cadenas de desintegración se generan isótopos que producen ambos tipos de exposición (Eisenbud y Gesell, 1997).

La radioactividad en el ambiente se refiere a la presencia de materiales radioactivos que emiten radiación ionizante de manera natural o como resultado de actividades humanas. Estos materiales radiactivos, también conocidos como radionúclidos, pueden encontrarse en el aire, el agua, el suelo y los alimentos.

El ser humano recibe radiación debido a dos factores principales: la radiación natural y la radiación artificial (UNSCEAR, 2016):

La radiación natural proviene de fuentes presentes en el entorno natural. Estas incluyen:

- Radiación cósmica: Proviene del sol y del espacio exterior. La tierra recibe una gran cantidad de radiación principalmente por rayos cósmicos (80% protones y 20%

partículas alfa) donde la atmósfera terrestre actúa como un escudo que nos protege de parte de esta radiación.

- Radiación terrestre: El suelo, las rocas y los minerales contienen elementos radiactivos, como uranio, torio y radio, que emiten radiación ionizante.
- Radón: Es un gas radiactivo que se encuentra en el suelo y puede filtrarse en los edificios. La inhalación de radón es una fuente significativa de exposición a la radiación.

Algunos ejemplos de radionúclidos naturales son:

- Isótopos de uranio: Uranio-238 (U-238), uranio-235 (U-235) y uranio-234 (U-234).
- Isótopos de torio: Torio-232 (Th-232), torio-230 (Th-230) y torio-228 (Th-228).
- Isótopos de radio: Radio-226 (Ra-226), radio-228 (Ra-228) y radio-224 (Ra-224).
- Isótopos de potasio: Potasio-40 (K-40).
- Isótopos de carbono: Carbono-14 (C-14).

La radiación artificial es aquella generada por actividades humanas, como:

- Uso de tecnología nuclear: La generación de energía nuclear, los reactores y los ensayos nucleares pueden liberar radiación ionizante al ambiente.
- Radiografías y radioterapia: Los procedimientos médicos que utilizan radiación, como las radiografías y la radioterapia, pueden exponer a las personas a dosis controladas de radiación.

- Fuentes radiactivas artificiales: Algunas industrias, como la medicina nuclear, la industria de la construcción y la investigación científica, utilizan fuentes radiactivas controladas que pueden generar exposición a la radiación.
- Las explosiones de bombas nucleares en la atmósfera.
- Accidentes nucleares como: Chernóbil, Three Miles Island, Kyshtym, Windscale.

Algunos ejemplos de radionúclidos artificiales son:

- Isótopos de cesio: Cesio-137 (Cs-137) y cesio-134 (Cs-134).
- Isótopos de estroncio: Estroncio-90 (Sr-90) y estroncio-89 (Sr-89).
- Isótopos de plutonio: Plutonio-239 (Pu-239) y plutonio-240 (Pu-240).
- Isótopos de yodo: Yodo-131 (I-131) y yodo-129 (I-129).

Estos radionúclidos son generados como subproductos de la fisión nuclear, la producción de energía nuclear y las explosiones nucleares. Es importante mencionar que tanto los radionúclidos naturales como los artificiales pueden tener implicaciones para la salud y el medio ambiente, y requieren ser monitoreados y gestionados adecuadamente para minimizar los riesgos asociados a la exposición a la radiación.

Los radionúclidos representados en el ambiente pueden agruparse con respecto a su origen: a) radionúclidos primarios, b) radionúclidos cosmogénicos, c) radionúclidos producidos en series de descomposición natural y d) radionúclidos antropogénicos.

Los radionúclidos primarios corresponden a las cuatro familias radioactivas naturales

1. Serie del uranio: Uranio-238 (U-238), Radio-226 (Ra-226), Radon-222 (Rn-222), Polonio-218 (Po-218), Polonio-214 (Po-214), Plomo-210 (Pb-210), Bismuto-210 (Bi-210), Polonio-210 (Po-210)
2. Serie del torio: Torio-232 (Th-232), Radio-228 (Ra-228), Radium-224 (Rn-224), Polonio-220 (Po-220), Polonio-216 (Po-216), Plomo-212 (Pb-212), Bismuto-212 (Bi-212), Polonio-212 (Po-212)
3. Serie del actinio: Actinio-235 (Ac-235), Radio-231 (Ra-231), Francio-223 (Fr-223), Radio-223 (Ra-223), Radium-219 (Rn-219), Polonio-215 (Po-215), Plomo-211 (Pb-211), Bismuto-211 (Bi-211), Polonio-211 (Po-211)
4. Serie del neptunio: Neptunio-237 (Np-237), Protactinio-233 (Pa-233), Actinio-229 (Ac-229), Torio-229 (Th-229), Radio-225 (Ra-225), Polonio-221 (Po-221), Astatine-217 (At-217), Bismuto-213 (Bi-213), Polonium-213 (Po-213)

Otros radionúclidos primarios son: ^{50}V , ^{87}Rb , ^{113}Cd , ^{115}In , $^{125,128,130}\text{Te}$, ^{138}La , ^{142}Ce , ^{144}Nd , $^{147,148}\text{Sm}$, ^{152}Gd , ^{174}Hf , ^{176}Lu , ^{187}Re , $^{190,192}\text{Pt}$ y el ^{40}K . Este último contribuye con aproximadamente el 16% a la dosis efectiva anual recibida por los miembros de la población mundial debido a la radiación ionizante procedente de radionúclidos naturales.

Por otro lado, los radionúclidos que pertenecen a la serie de decaimiento natural son parte de las series de descomposición radiactiva de elementos primarios, como el uranio y el torio (^{232}Th , ^{235}U y ^{238}U) representan la fuente más importante de radiación ionizante en la Tierra, contribuyendo con aproximadamente el 83% a la dosis efectiva media total recibida por la población mundial. El decaimiento natural de estas familias involucra

transformaciones nucleares con emisión de partículas alfa o beta y terminan con isótopos estables de ^{226}Ra , ^{222}Rn y ^{210}Pb .

Los radionúclidos cosmogénicos se componen por más de 20 isótopos que van desde hidrógeno hasta criptón, entre los más importantes se encuentran: ^3H , ^{10}Be , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{39}Ar y ^{14}C , se producen por reacciones nucleares al interaccionar indirectamente los rayos cósmicos con los elementos de la atmósfera. Se considera que la radiación producida por estos radionúclidos aporta con menos del 1% a la dosis efectiva media anual de los radionúclidos naturales, siendo el ^{14}C el principal contribuyente que representa casi el 100% de esta dosis.

Los radionúclidos antropogénicos, que se producen en reactores nucleares, también contribuyen a la dosis efectiva recibida en la población. Las principales vías de incorporación de los radionúclidos artificiales son, los ensayos nucleares en 1950 y 1960 y la segunda ha sido básicamente por accidentes o incidentes en instalaciones nucleares. Algunos de los radioisótopos que pertenecen a este grupo son: plutonio (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu), uranio (^{235}U y ^{238}U), ^3H , ^{14}C , ^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{222}Rn , ^{131}I y ^{226}Ra . También existen en la naturaleza radionúclidos artificiales utilizados en medicina, ciencia e industria [^{23}Na , ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{68}Ge , ^{90}Sr y ^{109}Cd].

2.2 Radionúclidos presentes en el agua subterránea

La radioactividad natural que se encuentra en las aguas subterráneas generalmente proviene de la liberación de minerales que contienen isótopos radiactivos presentes en los diversos componentes de los acuíferos. En aguas subterráneas, esta actividad radiactiva proviene principalmente de tres series radiactivas naturales: ^{238}U , ^{232}Th y ^{235}U , siendo las dos

primeras las más comunes. Estos isótopos, a medida que se desintegran, emiten partículas alfa, beta y radiación gamma, lo que da como resultado la formación de nuevos radionúclidos (Martinez-Rodriguez, 2013).

Cada serie de desintegración de ^{238}U y ^{232}Th (Figura 1), a medida que avanza, se convierte en un isótopo distinto cada vez más estable, cada uno con una vida media más corta que el anterior, para finalmente conducir a la formación de un isótopo de plomo estable.

Como puede apreciarse en las series de desintegración, los radioisótopos más comunes en las aguas subterráneas son el ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{222}Rn y ^{228}Ra , todos emisores de partículas α , a excepción del ^{228}Ra que emite partículas β .

La cantidad total de radioisótopos en el agua subterránea estará influenciada por varios factores, que incluyen no solo la presencia de minerales radioactivos en las rocas y sedimentos que conforman el acuífero, sino también por las propiedades físicas y químicas del ambiente, así como los valores de pH y Eh . Estos factores pueden afectar la capacidad de disolución de cada mineral y por lo tanto de cada radionucleido.

Los actínidos más abundantes o fáciles de sintetizar son el uranio y el torio (Martinez, 2013), y comparten muchas propiedades similares como: el orden de magnitud de las vidas medias de sus isótopos más abundantes (^{238}U y ^{232}Th), sus modos primarios de desintegración radiactiva, los altos puntos de fusión y la insolubilidad en agua de sus óxidos. Incluso se descubrieron en momentos similares de la historia.

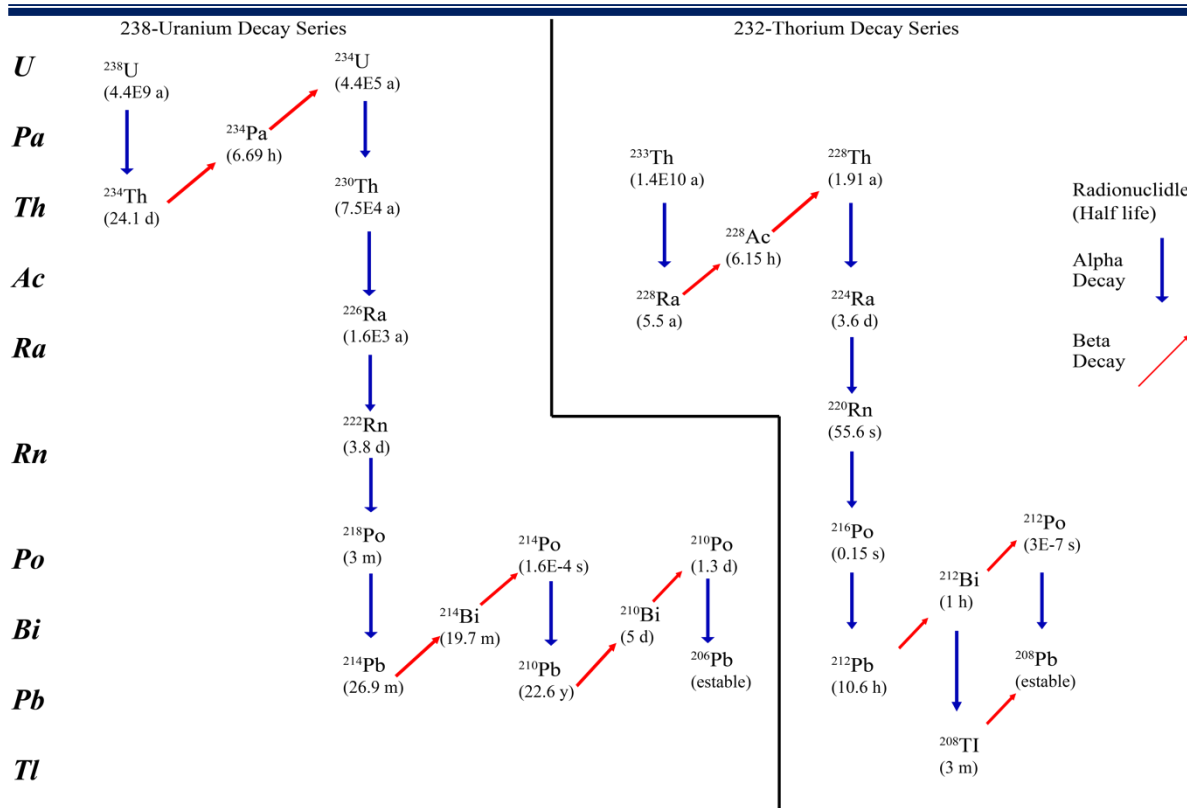


Figura 1 Esquema de las series de decaimiento para ^{238}U y ^{232}Th

La presencia de radioisótopos en el agua subterránea está influenciada por la existencia y capacidad de disolución de cada isótopo. Cada subproducto resultante de la descomposición radiactiva tiene propiedades químicas distintas que no se asemejan a las del isótopo original. Por lo tanto, la presencia de un radioisótopo "padre" en una solución no necesariamente indica la presencia de un radioisótopo "hijo". Por ejemplo, el uranio (el isótopo "padre" del ^{226}Ra) tiende a desplazarse menos en aguas subterráneas con bajo contenido de oxígeno y se adhiere a la materia orgánica. En contraste, el radio tiende a moverse más en aguas subterráneas con altas concentraciones de sólidos disueltos totales en un estado de reducción (EPA, 2000). Esto lleva al desequilibrio radiactivo como resultado de los procesos geoquímicos y de diferenciación mencionados anteriormente.

El comportamiento multivalente del uranio tiende a repetirse de manera cíclica entre la zona de intemperización y la zona de agua subterránea profunda. En la hidrosfera se encuentran los ejemplos más extremos del desequilibrio de las series del uranio. Este desequilibrio es especialmente marcado en agua subterránea y acuíferos ambientales donde el agua y los minerales se encuentran íntimamente mezclados, esto es, donde la relación roca-agua, área superficial y el tiempo de residencia son grandes y por consecuencia los procesos de diferenciación físicos y químicos pueden llevarse a cabo (Rentería-Villalobos, 2012)

La relación de ^{235}U y ^{238}U ya sea en minerales o disueltos en la hidrosfera, son esencialmente constantes. Por otra parte, la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ frecuentemente se encuentra lejos del valor de equilibrio en agua (Ivanovich, 1994). Esto se debe a una concentración mayor de ^{234}U ; donde esta concentración es el resultado del desplazamiento del átomo de ^{234}U desde la red cristalina, producto del decaimiento del ^{238}U y del retroceso del nucleótido ^{234}Th formado (Ivanovich, 1994; Grabowski y Bem, 2012). Por otro lado, la oxidación de U^{4+} a U^{6+} se realiza en medios acuosos (procesos de lixiviación en las rocas); donde los átomos de retroceso del ^{234}U son susceptibles de ser oxidados al estado hexavalente y pueden ser lixiviados más fácilmente que el ^{238}U . Por esta razón, el ^{234}U es más móvil durante el desgaste de rocas y con ello incorporarse al agua.

Finalmente, cabe mencionar que la radioactividad ambiental es un tópico de estudio asociado a diferentes matrices ambientales (rocas, suelo, aire, sedimento, biota, humano), y no exclusivo de agua. Por ejemplo, para comprender el comportamiento de los radionúclidos en agua subterránea es necesario, el estudio de los mismos en diferentes matrices (roca, agua y aire), con ello se puede entender si el origen de la radioactividad en una zona geográfica;

es decir que los estudios de radioactividad implican desde fuentes naturales, muestras biológicas y materiales que contengan radionúclidos de origen natural o antropogénico.

2.3 Distribución de uranio en cuerpos de aguas naturales

El uranio se encuentra de forma natural en el ambiente, especialmente en la composición de las rocas ígneas. Además, éste se encuentra en niveles traza en minerales de zirconio, esfeno y apatitas (Gascoyne, 1982)

El átomo de uranio tiene 92 electrones, correspondientes a su número atómico, 6 son electrones de valencia, los cuales permiten cuatro estados de oxidación U^{3+} , U^{4+} , U^{5+} y U^{6+} , solamente los estados $4+$ y $6+$ son bastante estables (Romero-Guzman, 1992).

En cuerpos de aguas naturales el estado de oxidación más común del uranio es $+6$ (U^{6+}) o hexavalente y se presenta en un ion complejo conocido como uranilo UO_2^{2+} el cual forma iones solubles y por lo tanto su movilidad en los mantos freáticos es alta. También el uranio puede precipitarse cuando las aguas subterráneas se vuelven anóxicas (es decir, depósitos de U tipo roll front) como tetravalente (U^{4+}) reducido y es mucho más insoluble que el U^{6+} .

Además, el ion UO_2^{2+} puede formar complejos solubles principalmente con carbonatos y fosfatos en condiciones de pH casi neutro, mientras que en valores menores de pH el U también puede formar complejos con sulfatos y fluoruros. En las aguas subterráneas salinas, las solubilidades del U suelen ser mayores, y los complejos de cloruro y sulfato pueden llegar a ser más importantes

Las concentraciones de uranio en aguas subterráneas son típicamente cerca de 1 ppb ($\mu\text{g} \times \text{kg}$), y los valores superiores a 1 ppm ($\text{mg} \times \text{kg}$) se encuentran generalmente sólo en zonas mineralizadas (Wanty y Norstramn, 1993).

2.4 Distribución de torio en cuerpos de aguas naturales

En aguas subterráneas de bajo pH, el Th existe principalmente como Th^{4+} o como complejos de sulfato y flúor, mientras que en aguas subterráneas de pH más alto, se cree que predomina el $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$.

Debido a la gran afinidad de este elemento por las partículas, los isótopos de Th de vida más larga son particularmente útiles para evaluar el papel de los coloides y las partículas asociadas a las condiciones meteorológicas durante el transporte a aguas subterráneas.

Si bien es cierto que los isótopos de Th de vida corta se absorben fuertemente en los acuíferos, los resultados del análisis de coincidencia retardada para $^{223,224}\text{Ra}$ confirman la presencia casi nula de ^{228}Th en las aguas subterráneas costeras. Así pues, el comportamiento de los isótopos de Th en las aguas subterráneas costeras requiere una mayor comprensión en la retención irreversible de Th en coloides y partículas (Swarzenski, 2007)

2.5 Fundamentos de adsorción

2.5.1 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es fundamental para determinar cómo se distribuyen las moléculas del adsorbato entre las fases líquida y sólida en la superficie del adsorbente cuando se alcanza el equilibrio. Se define como la relación matemática entre la masa del soluto

adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante.

Los datos del equilibrio de adsorción se obtienen colocando un volumen determinado de solución con una cantidad conocida de adsorbato. La mezcla se mantiene a temperatura y agitación constante hasta que alcanza el equilibrio. Cuando esto sucede la concentración en la fase acuosa del adsorbato es medida y la capacidad de adsorción en el equilibrio para cada experimento se calcula utilizando el balance de masa siguiente:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$$

Donde:

q_e = Masa de soluto adsorbido por el adsorbente (mg adsorbato/ g de adsorbente).

C_e = Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L).

C_0 = Concentración inicial del adsorbato (mg/L).

V = Volumen de la fase acuosa (L).

m = Masa del adsorbente (g).

En la actualidad, los datos obtenidos de una isoterma son empleados para el desarrollo de sistemas comerciales de tratamiento eficientes y económicamente factibles. Asimismo, proporcionan una comprensión más profunda de las capacidades del adsorbente, el fenómeno de adsorción, la expresión de las propiedades superficiales y la optimización de los mecanismos de adsorción.

2.5.2 Isoterma de Langmuir

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

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

donde:

q_m = Masa de soluto adsorbido cuando se ha formado la monocapa, mg/g

C_e = Concentración del soluto en el equilibrio, mg/L

K_L = Constante de la isoterma de Langmuir relacionada con la entalpía de adsorción, L/mg

2.5.3 Isoterma de Freundlich

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

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

donde:

K_F = Constante de la isoterma de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción, mg^{1-}

$^{1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$

1/n= Constante de la isoterma de Freundlich que representa la intensidad de adsorción

2.5.4 Isoterma de Prausnitz-Randke

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

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

donde:

a = Constante de la isoterma de Prausnitz-Randke, L/g

b = Constante de la isoterma de Prausnitz-Randke, (L/mg) β

β = Constante de la isoterma de Prausnitz-Randke

2.6 Factores que afectan la adsorción en fase líquida

La adsorción en fase líquida se debe a las interacciones entre los solutos en solución y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente sólido. Entre los principales factores que afectan la adsorción están los siguientes (Leyva-Ramos, 2017):

a) Las propiedades de textura del adsorbente tales como área específica, diámetro promedio de los poros y volumen de los poros; las propiedades fisicoquímicas del adsorbente

tales como la carga de la superficie, concentraciones y tipos de sitios activos (complejos superficiales); y la composición química del adsorbente, entre otros.

b) Las características químicas y físicas del adsorbato, entre éstas destacan el tamaño de la molécula, polaridad, solubilidad, composición química y concentración del adsorbato en la solución.

c) Las características de la fase líquida, tales como pH, temperatura, fuerza iónica y polaridad.

2.6.1 Efecto del pH

El pH de la solución se considera uno de los principales factores que afectan la capacidad de adsorción de un adsorbente en solución acuosa. El pH influye considerablemente porque la carga de la superficie del adsorbente es función del pH de la solución. Los adsorbatos en solución acuosa se pueden encontrar en forma iónica y no iónica.

A medida de que el pH de la solución acuosa se va reduciendo, la superficie sólida se vuelve más positiva, o menos negativa, debido a la adsorción de protones desde el seno de la solución hacia los sitios cargados.

Como consecuencia se produce un aumento en la adsorción de aniones y una disminución en la adsorción de cationes, ocurriendo lo contrario cuando aumenta el pH.

El pH en el punto de carga cero es el pH en el cual el número de cargas positivas (H^+) es igual al número de cargas negativas (OH^-), de manera que la carga neta sobre la superficie del adsorbente es nula.

2.6.2 Temperatura

La isoterma de adsorción es una representación gráfica del equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en solución, y su comportamiento se ve influenciado por la temperatura. La temperatura desempeña un papel significativo en el equilibrio debido a las interacciones que ocurren entre la superficie del adsorbente y las moléculas presentes en la solución, y estas interacciones pueden variar con cambios en la temperatura. En la literatura especializada sobre adsorción en fase líquida (Leiva-Ramos, 2017), se han identificado tres formas en las que la temperatura puede afectar el equilibrio de adsorción: i) disminuyendo la temperatura se favorece el equilibrio de adsorción, ii) aumentando la temperatura se favorece el equilibrio de adsorción, y iii) el equilibrio de adsorción es independiente de la temperatura. Estos hallazgos indican que la temperatura desempeña un papel crítico en la dinámica de la adsorción y debe ser considerada de manera integral al estudiar y comprender los procesos de adsorción en sistemas líquidos (Leyva Ramos 2017).

Por lo general, se observa que la capacidad de adsorción de un material adsorbente disminuye a medida que aumenta la temperatura. Este fenómeno se debe a que, al incrementar la temperatura, la energía vibracional de las moléculas adsorbidas del contaminante también aumenta. Como resultado, un mayor número de moléculas adsorbidas adquieren suficiente energía para superar las fuerzas de atracción y se desorben de la superficie del adsorbente. Esta liberación de moléculas adsorbidas reduce la capacidad de adsorción del material a temperaturas más altas (Cooney 1999).

2.6.3 Propiedades de textura del adsorbente

La adsorción en fase líquida es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. Las propiedades de textura del adsorbente son importantes en la adsorción en fase líquida, ya que influyen en la capacidad de adsorción del material. Algunas de las principales propiedades de textura que afectan la adsorción en fase líquida (Giraldo, 2008) son:

1. Área específica: A mayor área específica, mayor será la capacidad de adsorción del adsorbente.

2. Tamaño de poro: El tamaño de poro influye en la capacidad de adsorción del adsorbente, ya que afecta la accesibilidad de las moléculas a los sitios de adsorción.

3. Volumen de poro: El volumen de poro influye en la cantidad de moléculas que pueden ser adsorbidas en el adsorbente.

4. Distribución de tamaño de poro: La distribución de tamaño de poro influye en la capacidad de adsorción del adsorbente, ya que afecta la accesibilidad de las moléculas a los sitios de adsorción.

Es fundamental considerar estas propiedades al seleccionar un adsorbente para la eliminación de contaminantes en el agua.

2.6.4 Sitios activos

Las propiedades de la superficie del adsorbente cuando entran en una fase líquida son determinadas por las interacciones entre los complejos superficiales y la solución acuosa.

Estas interacciones están influenciadas por el pH de la solución como se menciono anteriormente. Algunos grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente pueden liberar protones (iones H^+) en la solución, mientras que otros pueden aceptar protones. A estos grupos se les denomina sitios ácidos y básicos, respectivamente. La presencia de sitios ácidos y básicos en la superficie del adsorbente permite una variedad de interacciones químicas con las moléculas presentes en la solución acuosa, lo cual influye en el proceso de adsorción y en la capacidad del adsorbente para interactuar con diferentes compuestos y iones en función del pH de la solución.

A través de los sitios cargados negativamente en la superficie del adsorbente, es posible adsorber cationes debido a la atracción electrostática entre estos sitios ácidos con carga negativa y los cationes con carga positiva. Esta propiedad hace que los carbones activados, que poseen sitios ácidos, sean altamente efectivos en la adsorción de cationes. De esta manera, los carbones activados son considerados excelentes adsorbentes para capturar y retener cationes en soluciones acuosas.

2.6.5 Naturaleza del solvente

La adsorción de un soluto en una solución líquida ocurre debido a la presencia de atracción entre el soluto y la superficie del adsorbente, o a la repulsión entre el soluto y el solvente, o a una combinación de ambos factores.

En este caso el solvente sera agua ultrapura de laboratorio tipo Milli-Q, quiere decir que no se encuentran complejos como carbonatos y fosfatos, ademas de que tambien se encuentra limpia de cualquier contaminante externo que usualmente estan presentes en aguas subterranas.

En otras palabras, los iones con los que estara interactuando el adsorbente será con los iones hidroxilo (OH^-) y el ion de hidronio (H_3O^+).

2.7 Adsorción de radionúclidos en solución acuosa

Alrededor del mundo, se han utilizado diversas técnicas para eliminar radionúclidos del agua, tales como la adsorción, el intercambio iónico, la filtración por membrana, la evaporación, la precipitación química y la electrodiálisis.

Cada enfoque tiene sus propias ventajas y desventajas. La precipitación química, por ejemplo, es una tecnología que ofrece varias ventajas significativas, como un costo de instalación más económico y una alta eficiencia en la eliminación de la mayoría de los radionúclidos (Rajendran 2016). Sin embargo, además de estas ventajas, también tiene algunos inconvenientes, dado que este método genera una cantidad considerable de lodos, el coste de la eliminación de los lodos es un factor adicional de preocupación en este caso.

La técnica de adsorción emplea un material sólido, que puede ser de origen natural o sintético, con una estructura amorfa o microcristalina llamado adsorbente, para capturar moléculas de soluto presentes en un líquido o gas. Existen diversos adsorbentes utilizados para la eliminación de radionúclidos, tales como el grafeno, carbón activado, zeolita, alumina, nanotubos de carbono y marcos metal-orgánicos (MOFs).

2.7.1 Materiales adsorbentes de radionúclidos

Sin embargo, el uso de materiales nanoestructurados para remoción de radionúclidos es lo que predomina en la actualidad, como por ejemplo; nanopartículas de plata que contienen células de levadura carbonizadas aisladas de la savia celular del coco para la

adsorción eficiente de unos pocos radionucleidos de larga vida como $^{137}\text{Cs}_{55}$, $^{60}\text{Co}_{27}$, $^{106}\text{Ru}_{44}$, $^{239}\text{Pu}_{94}$ and $^{241}\text{Am}_{95}$ (Selvakumar et al., 2011).

Por otro lado, Kovo *et al* (2022) en un artículo de revisión estudiaron la adsorción de metales pesados y radionucleidos sobre nanoparticulas de óxido de zinc (ZnONPs). Estas nanopartículas fueron producidas mediante diversas técnicas donde mostraron áreas específicas que oscilaban entre 3.93 y 5.0 m²/g y capacidades de adsorción entre 0.30 y 1500 mg/g. En el análisis de isotermas, el modelo de Langmuir resultó ser el que mejor ajustaba para la adsorción de Pb(II), Hg(II), Co(II), As(III), Cr(III), Ba(II), Zn(II), Se(IV), y V(V), mientras que el modelo Freundlich fue adecuado para Pd(II), La(III) y U(VI)

Tran *et al* (2021) estudiaron la remoción de iones de Co(II) sobre microesferas de hidroxiapatita de tamaño macro a partir de una mezcla de butiral de polivinilo (PVB) y HdA para la aplicación en columnas de flujo continuo, donde se verificó la adsorción de radionucleidos, en un sistema mono y multi-componente para simular la tratabilidad de radionucleidos procedentes de centrales nucleares. En consecuencia, obtuvo el siguiente orden selectivo de radionúclidos: U(VI) > Co(II) > Ni(II) > Sr(II) > Cs(I) debido al impacto de la electronegatividad con los iones Ca²⁺ en las estructuras del HdA.

En la Tabla 1 se muestran las ventajas y desventajas de otros materiales adsorbentes que existen en la actualidad para la remoción de radionúclidos.

Tabla 1 Ventajas y desventajas de distintos adsorbentes para la remoción de radionúclidos

Adsorbente	Ventajas	Desventajas	Referencia
Carbón Activado	-Adsorbente eficaz con alta capacidad de adsorción -Produce buena calidad de un efluente tratado -Económico	-Ineficaz contra colorantes dispersantes y tintas	(Hansdah 2016)
Zeolita	-Los materiales carbonosos estan disponibles en todo el mundo -Intercambio selectivo de iones -Requiere poco experiencia en términos de mantenimiento y funcionamiento -Económico	-Afecta a minerales, en aguas muy ácidas no es adecuada -Regeneración de hierro y manganesio es un reto	(Perot y Guisnet 1990)
Grafeno	-Dispersabilidad en agua es alta -Buena estabilidad coloidal -Alta área específica (2629 m ² /g)	-Número limitado de sitios de adsorción -Costo elevado	(Perreault <i>et al.</i> , 2015)
MOFs	-Formación de enlaces de alta estabilidad -Procedimiento sencillo y daños mínimos	-Tecnología más nueva, por lo que no se han realizado tantas pruebas -Costo elevado	(Haso <i>et al.</i> , 2022)
Nanotubos	-Alta eficiencia de remoción (hasta el 99.5%) -Síntesis rapida -Buena porosidad (<2mm)	-Tiempo de reacción largo -Costo elevado -Uso de demasiados solventes -Todavía en investigación y fase de desarrollo	(Jun <i>et al.</i> , 2018)

2.7.2 Remoción de uranio con adsorbentes naturales

Es crucial desarrollar estrategias efectivas para remediar la contaminación de las aguas subterráneas y así proteger el suministro de agua potable. Las tecnologías emergentes de remediación pasiva, como las barreras reactivas permeables (PRB), requieren materiales naturales y eficientes que puedan eliminar contaminantes disueltos a través de la degradación, precipitación o adsorción. Por ejemplo, se ha utilizado hierro cero valente en PRBs en acuíferos contaminados con uranio, aprovechando un mecanismo de reducción y precipitación para eliminar el U(VI) (Fuller et al., 2003).

Otro ejemplo de adsorbente natural que puede ser utilizado en PRB es la apatita, para aislar los radionúclidos procedentes de las aguas subterráneas. Las superficies de las apatitas adsorben/intercambian radionúclidos disueltos, dado que puede incorporar radionúclidos tanto aniónicos como catiónicos, especialmente los radionúclidos catiónicos, como el estroncio (Sr), uranio (U), plutonio (Pu) y Neptunio (Np), eliminándolos de la solución acuosa presente. (Moore et al., 2002).

Finalmente, existen otros métodos de adsorción de uranio con materiales naturales que incluye la cáscara de naranja (Mohamed et al., 2013), ceniza de hiedra, residuos de té (Sandeep et al., 2020), biomasa de ramas de la planta salvadora pérsica (Mazen K. Naza 2019) y materiales mixtos (orgánico e inorgánico) como las perlas de alginato (N. Tapia et al., 2009).

2.7.3 Remoción de Torio con adsorbentes naturales

La remoción de Th^{4+} de soluciones acuosas ha sido estudiada recientemente por lo que el desarrollo de materiales naturales para adsorber o remover este contaminante aún se encuentra en desarrollo. Los estudios mas actuales hacen uso de dos grupos distintos de materiales adsorbentes: los carbones activados y las zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de origen natural o sintético. Su estructura consiste en tetraedros de SiO_4 y AlO_4 dispuestos de forma que cada átomo de oxígeno se comparte entre dos tetraedros. Las estructuras de los poros están bien definidas dentro de las zeolitas cristalinas; sin embargo, los diámetros de sus poros se limitan principalmente a la región de los microporos.

Por otro lado, los carbones activados se destacan como adsorbentes singulares debido a su superficie amplia, su estructura microporosa, su alta capacidad de adsorción y su reactividad superficial elevada. Son capaces de adsorber especies iónicas, y este proceso está principalmente influenciado por atracción o repulsión electrostática, como ocurre en el intercambio iónico.

Se ha encontrado que los carbones activados preparados a partir de residuos agrícolas (pulpa de aceituna extraída con disolvente, hueso de aceituna) tienen una capacidad de eliminación satisfactoria del torio. La capacidad de adsorción de estos carbones activados sobre el torio oscilo entre 0.95 y 1.18 meq/g superando la capacidad de intercambio iónico de la zeolita natural que oscilo entre 0.25 y 0.85 meq/g (Metaxas et al., 2003).

Se encontró que el adsorbente compuesto PAN/zeolita es un adsorbente económico y efectivo para iones Th^{4+} , el adsorbente compuesto mostró una capacidad máxima de adsorción de 3 mg/g. Sin embargo, la recuperación del torio fue el paso más difícil, debido a su gran afinidad hacia el adsorbente. El porcentaje de desorción para este adsorbente fue de 14.48% (Kilincarslan 2007).

2.8 Carbonizado de hueso

2.8.1 Uso de carbonizado de hueso para la remoción de diversos contaminantes

Por otro lado, la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), un fosfato cálcico, es uno de los materiales de remediación ambiental más prometedores debido a sus propiedades fisicoquímicas con un alto rango de selectividad de iones, bajo coste, toxicidad inexistente, biocompatibilidad y biodegradabilidad (Ibrahim *et al.*, 2020). Su popularidad radica en su estructura particular y sus propiedades únicas, como su capacidad de intercambio iónico, su capacidad de adsorción, su ajustabilidad ácido-base y su estabilidad térmica.

La viabilidad de las nanopartículas de hidroxiapatita (HPa) como adsorbentes eficaces está bien documentada para la adsorción de varios iones metálicos multivalentes, como flúor, arsénico, plomo, cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio, estroncio y uranio (Coreño *et al.*, 2010; Ayala, 2023).

Se sabe que la hidroxiapatita reacciona con los iones uranilo para producir fosfatos de uranio estables. Los fosfatos naturales como la apatita y la monacita son estables a lo largo de las escalas de tiempo geológicas y los estudios de la durabilidad de dichos fosfatos se han

utilizado para evaluar su valor potencial como medios de inmovilización de radionúclidos a largo plazo (Ewing *et al.*, 2001).

2.8.2 Adsorción de radionúclidos sobre carbonizado de hueso

El carbón activado es reconocido como el adsorbente más efectivo y práctico para el tratamiento de aguas residuales debido a su rentabilidad, fácil disponibilidad, bajo impacto ambiental, versatilidad para eliminar diferentes contaminantes y alto rendimiento de adsorción. El carbón activado puede producirse a partir de fuentes naturales (Haso 2022) o sintetizado a partir de otras fuentes comerciales de carbono.

En otras palabras, todos los materiales derivados de biomasa pueden utilizarse para la síntesis de carbono activado. Algunos ejemplos de esta biomasa es; la cáscara de arroz, el bambú, el bagazo de caña de azúcar, las cáscaras de papa, las cáscaras de coco, los residuos de troncos de palma, las semillas de uvas y los huesos de diversos organismos.

El carbonizado de hueso es un material adsorbente, el cual se prepara a partir de los residuos de huesos de animales que se carbonizan a ciertas condiciones de temperatura, tiempo y nivel de oxígeno (Leiva-Ramos, 2015). El material se compone principalmente de apatita (probablemente una hidroxiapatita) y aproximadamente un 10% de carbono elemental con algo de carbonato procedente de la formación de CaO durante el proceso de ceniza y posterior a la reacción con el CO₂ atmosférico (Cruz-Briano, 2018).

Los fosfatos naturales como la apatita y la monacita son estables a lo largo de las escalas de tiempo geológicas y estudios durabilidad de dichos fosfatos se han utilizado para

evaluar su valor potencial como medios de inmovilización de radionúclidos a largo plazo (Ewing et al., 2001).

Los fosfatos sintéticos han sido ampliamente investigados para la inmovilización de residuos nucleares antes de su eliminación en depósitos geológicos profundos debido a la estabilidad de muchos de sus compuestos (Solis, 2004). Por lo tanto, estos fosfatos presentes en los carbonizados de hueso, provenientes de la matriz de hidroxiapatita pueden mejorar su capacidad máxima de adsorción dependiendo de las condiciones experimentales como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2 Capacidad máxima de adsorción y condiciones experimentales para carbonizados de hueso

Adsorbente	Contaminante	T (K)	Co (mg L ⁻¹)	pH	Eficiencia de remoción (%)	Capacidad de adsorción (mg g ⁻¹)	Referencia
Carbonizado de bambu	Cesio	288	20	2	98	55.25	(Khandaker <i>et al.</i> , 2018)
Carbón activado	Estroncio	313	50	6	91.4	50	(Kaçan y Kütahyali 2012)
Carbón activado	Yodo	298	150	6.9	99%	1178	(Bestani <i>et al.</i> , 2008)
Carbón activado de arroz	uranio	298	60	4	97.6	11.36	(Xiao <i>et al.</i> , 2019)
Carbón activado	uranio	303	83.72	5	92 ± 4	50.539	(Kütahyali y Eral 2004)

2.9 Resinas poliméricas

Los adsorbentes disponibles en el mercado incluyen intercambiadores de iones inorgánicos. El intercambio iónico implica la redistribución de iones de la solución a la resina, donde esta redistribución se produce por difusión. Boyd et al. (1947) llevaron a cabo una investigación extensa sobre este tema, y describieron que la difusión de partículas es el contramovimiento de iones dentro de las perlas de resina en respuesta al intercambio de iones en la superficie de la resina.

Las resinas poliméricas se fabrican con una amplia gama de propiedades específicas, propiedades que permiten seleccionar las más apropiadas para fines específicos, como por ejemplo: desmineralización, desalcalinización, ablandamiento de agua potable, procesamiento de alimentos y bebidas, separación y purificación en la industria farmacéutica, eliminación de metales pesados, remoción de materia orgánica y eliminación de sílice (Perez-Colon, 2021).

La mayoría de las resinas de intercambio iónico se fabrican de estireno polimerizado consigo mismo para producir largas cadenas. Estas cadenas se hacen reaccionar con divinilbenceno para producir enlaces cruzados (Skogley y Dobermann, 1996).

La matriz desempeña un papel importante en propiedades de la resina, pero las propiedades químicas se transmiten principalmente por el grupo activo incorporado a la resina durante su fabricación. Los grupos activos más comunes en los intercambiadores de cationes son el ácido sulfónico, el ácido carboxílico y el hidróxido.

Las resinas de intercambio iónico pueden clasificarse en diferentes tipos:

- Resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas: Están compuestas por una matriz de poliestireno con un grupo funcional sulfonato (SO_3^-) que está cargado con iones de sodio (Na^+) para remoción de dureza, o iones de hidrógeno (H^+) para desmineralización.
- Resinas de intercambio catiónico débilmente ácidas: Están compuestas por un polímero acrílico que ha sido hidrolizado con ácido sulfúrico o soda cáustica para producir grupos funcionales de ácido carboxílico. Debido a su alta afinidad por los iones de hidrógeno (H^+), se usan típicamente para eliminar selectivamente los cationes asociados con la alcalinidad.
- Resinas de intercambio de aniones fuertemente básicas: Se componen típicamente de una matriz de poliestireno que se ha sometido a clorometilación y aminación para fijar los aniones en los sitios de intercambio. Las resinas SBA tipo 1 se producen mediante la aplicación de trimetilamina, que produce iones de cloruro (Cl^-), mientras que las resinas SBA tipo 2 se producen mediante la aplicación de dimetiletanolamina, que produce iones hidróxido (OH^-).
- Resinas de intercambio aniónico débilmente básicas: Se componen típicamente de una matriz de poliestireno que se ha sometido a clorometilación, seguida de aminación con dimetilamina. Son únicas porque no tienen iones intercambiables y, por lo tanto, se utilizan como absorbentes de ácido para eliminar los aniones asociados con ácidos minerales fuertes.
- Resinas quelantes: Está compuesta de poliestireno, se utilizan una variedad de sustancias para los grupos funcionales, que incluyen tiol, trietilamonio y aminofosfónico.

2.9.1 Uso de resinas poliméricas para la remoción de radionúclidos

Las resinas de intercambio iónico son materiales sintéticos utilizados en la remoción de radionúclidos y la concentración de elementos valiosos como el oro, la plata y el uranio de los minerales.

Por medio de espectroscopia alpha, Kiliari y Pashalidis (2010) determinaron las concentraciones de uranio y torio de aguas naturales usando una resina Chelex-100, donde la eficacia global del método se calculó en $(46 \text{ mBq} \pm 7)\%$ y $(15 \text{ mBq} \pm 5)\%$ para uranio y torio, respectivamente. Además, es importante resaltar que aunque presenta una mayor selectividad para uranio, la recuperación química de la extracción líquida para el torio fue significativamente mayor que para el uranio.

Por otro lado Tasoula y Ioannis (2012), investigaron el porcentaje de recuperación para uranio y radio usando la misma resina Chelex-100, determinaron que a un pH 5 el uranio se recupera en un 80%, además de que el uranio puede separarse selectivamente de una solución acuosa que contenga otros radionucleidos y, en particular radio.

2.9.2 Resina Chelex-100

La resina quelante Chelex-100 es considerada una resina de intercambio catiónico débilmente ácida en virtud a sus grupos de ácido carboxílico, tiene una alta selectividad, aproximadamente 5:1, para los iones de cobre, hierro y otros metales pesados sobre los cationes monovalentes. La resina Chelex-100 está hecha de un copolímero de estireno divinilbenceno que contiene iones iminodiacetato emparejados, que actúan como grupos quelantes en la unión de iones metálicos polivalentes.

La resina quelante Chelex-100 se regenera eficazmente en ácido diluido y funciona en soluciones básicas, neutras y débilmente ácidas de pH 4 o superior. A pH muy bajo, la resina actúa como intercambiador de aniones. La Figura 2 muestra el cambio en la estructura de la resina Chelex-100 en función del pH.

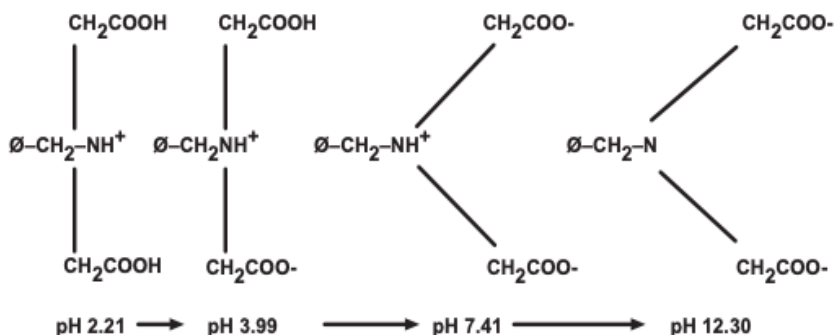


Figura 2 Cambio en la estructura de la resina Chelex-100 en función del pH

La selectividad de la resina Chelex para los cationes metálicos corresponde a la del ácido iminodiacético. La Tabla 3 muestra una lista de selectividad para varios cationes divalentes, donde el factor de selectividad fue una medida cuantitativa de la afinidad que muestra la resina Chelex-100 por un catión particular en comparación con su afinidad por un catión de referencia, en este caso el Zn^{2+} (Bio-rad, 2004).

Tabla 3 Selectividad de la resina Chelex-100 para cationes divalentes

Hg⁺²	1060	Pb⁺²	3.88	Fe⁺²	0.130	Sr⁺²	0.013
Cu⁺²	126	Zn⁺²	1.00	Mn⁺²	0.024	Mg⁺²	0.009
UO⁺²	5.70	Co⁺²	.0615	Ba⁺²	0.016	Na⁺¹	0.0000001
Ni⁺²	4.40	Cd⁺²	0.390	Ca⁺²	0.013		

OBJETIVOS

Objetivo general

- Evaluar el potencial uso del carbonizado de hueso derivado del pez pleco para la remoción de uranio y torio en soluciones acuosas

Objetivos específicos

- Describir el estado del arte para la remoción de radionúclidos sobre distintos materiales adsorbentes
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas y de textura del carbonizado de hueso y resina Chelex-100.
- Determinar la capacidad de adsorción de U y Th en el carbonizado de hueso y resina Chelex-100.
- Estudiar el efecto del pH y temperatura sobre la isoterma de adsorción.
- Elucidar el mecanismo de adsorción de U y Th sobre carbonizado de hueso y resina Chelex-100.

3 ANÁLISIS BIBLIOMÉTRICO Y ANTECEDENTES SOBRE LA REMOCIÓN DE RADIONÚCLIDOS SOBRE CARBONIZADOS DE HUESO Y RESINAS POLIMÉRICAS

3.1 Resumen

El objetivo principal de este estudio fue analizar la producción científica a nivel mundial relacionada con la remoción de radioisótopos a base de carbonizados de hueso. Se realizó una búsqueda bibliográfica utilizando la base de datos Web of Science. Se identificaron un total de 256 documentos publicados, analizándose características tales como: modalidad de publicación, índices de colaboración, países más productivos, revistas científicas, instituciones que más están publicando sobre el tema e indicadores de citación e impacto. Se identifica al Instituto Tecnológico de Aguascalientes como la institución académica que ocupa el primer lugar con 24 (9.37%) documentos publicados. Por su parte, Elsevier y Springer nature son las revistas con mayor número de documentos publicados.

El número total de citas de todas las publicaciones fue de 6,365, el índice h de los artículos recuperados fue de 40 y se ubican cuatro artículos con más de 200 citas. El presente estudio ofrece una primera aproximación a los esfuerzos globales dirigidos a esta nueva área de investigación, que en los últimos 5 años se ha incrementado de forma sustancial, se estima continúe siendo prolífica.

3.2 Introducción

En los estudios ambientales, la calidad del agua ocupa un lugar preponderante. La salud, el bienestar, la higiene y el desarrollo de las actividades diarias del hombre están estrechamente ligados a la utilización del agua. Sin embargo, debido a diversos agentes

otorgados por la propia naturaleza y por la gran variedad de usos que se le da, el vital y escaso líquido se ve sujeto a diversas alteraciones físicas, químicas y biológicas. Es por ello que el hombre se ha visto en la necesidad de mantener dentro de todas sus posibilidades un control estricto de la calidad del agua (Metcalf and Eddy 1996). Debido a ciertos factores ambientales el agua establece vínculos con la superficie de la tierra, y a su vez, entra en contacto con rocas, sedimentos y suelos, donde se llevan a cabo diversas reacciones químicas que modifican, aún más la composición del agua. Debido a que la composición de la superficie terrestre, así como el grado de actividad biológica, incluyendo la actividad del hombre, varían de un lugar a otro, se puede esperar que de estas reacciones se produzcan alteraciones en los cuerpos de agua con características muy diversas.

3.3 Análisis para la remoción de contaminantes en soluciones acuosas por carbonizado de hueso

3.3.1 Método

Para la búsqueda e identificación de los documentos se utilizó la base de datos Web of Science, propiedad de Clarivate. Este proceso se realizó el 5 de Julio de 2023 mediante el siguiente algoritmo de búsqueda: “bone char” and “removal” vinculado a título del artículo, resumen y palabras claves.

Inicialmente, se encontraron 353 resultados y se registraron los siguientes tipos de documentos: artículos, editoriales, notas, cartas al editor, revisiones y comunicaciones breves. Se excluyeron publicaciones del año 2002 hacia atrás debido a la nula producción científica. Es así como la muestra final incluyó 329 documentos, los cuales se dividieron en 313 (95.1 %) artículos originales, 16 (4.8 %) artículos de revisión, 8 (2.4 %) documentos.

Con los documentos extraídos se organizó en Microsoft Excel una base de datos que incluyó los siguientes filtros: nombre de los autores, título de la publicación, tipo de publicación, año de la publicación, tipo de acceso a la publicación, instituciones de afiliación de los autores, revista de publicación, país de edición y número de citas recibidas.

Esta información permitió en un primer momento realizar un análisis descriptivo e identificar las revistas y las instituciones que están publicando más sobre el tema, agencias fundadoras. Después, se identificaron a las publicaciones más citadas y se estimó la media de las citas. Finalmente, con apoyo del software VOSviewer, se elaboró un mapa de red con los principales ejes temáticos asociados a las palabras claves de las publicaciones.

3.3.2 Resultados

La mayoría de las diez primeras instituciones con mayor cantidad de documentos, fueron publicados en México (Figura 3), siendo el Instituto Tecnológico de Aguascalientes la institución con mayor número de artículos (28). Le sigue la Universidad de Hong Kong (19) y en un tercer puesto la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (19). Alcanzan a estar en este listado la CONACYT (13) en el cuarto lugar y la Universidad Federal de Minas Gerais (12) en quinto lugar.

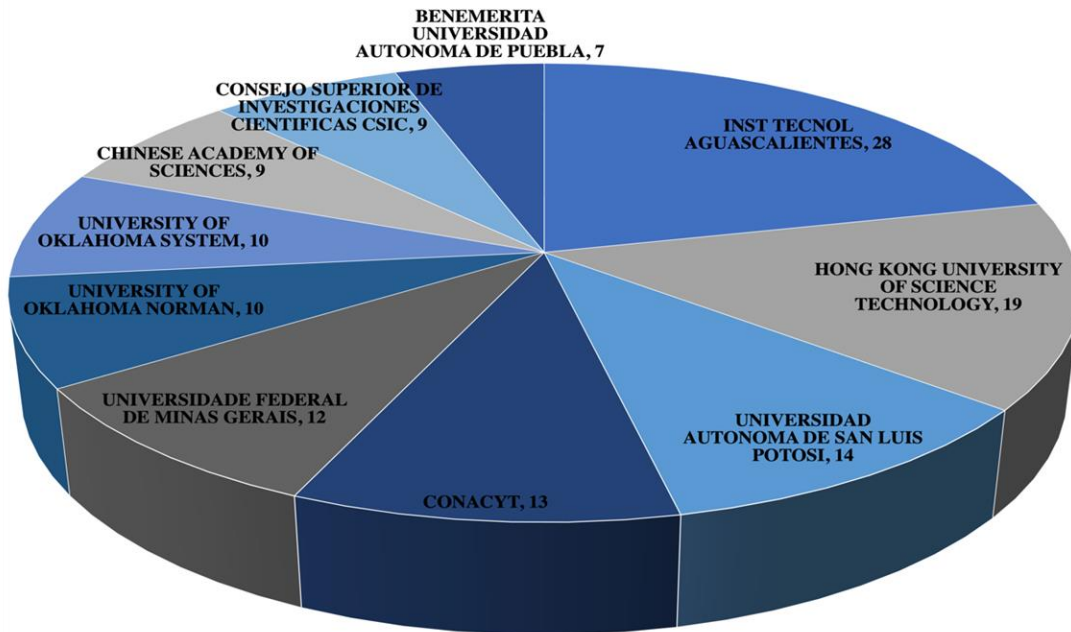


Figura 3 *Top 10 Publicaciones realizadas por instituciones*

En la Figura 4 podemos observar el top 10 de autores por artículos publicados, posicionando a cinco autores mexicanos, de los cuales; Bonilla-petricolet, Mendoza-Castillo, Reynel-Avila y Hernandez-Montoya se encuentran adscritos al Instituto Tecnológico de Aguascalientes, y finalmente leyva-Ramos adscrito a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. En la posición número uno tenemos a Bonilla-Petriciolet con 23 artículos publicados, seguido de Ileana Mendoza con 21 artículos y McKay G de Catar con 18 publicaciones finalizando en la tercera posición.

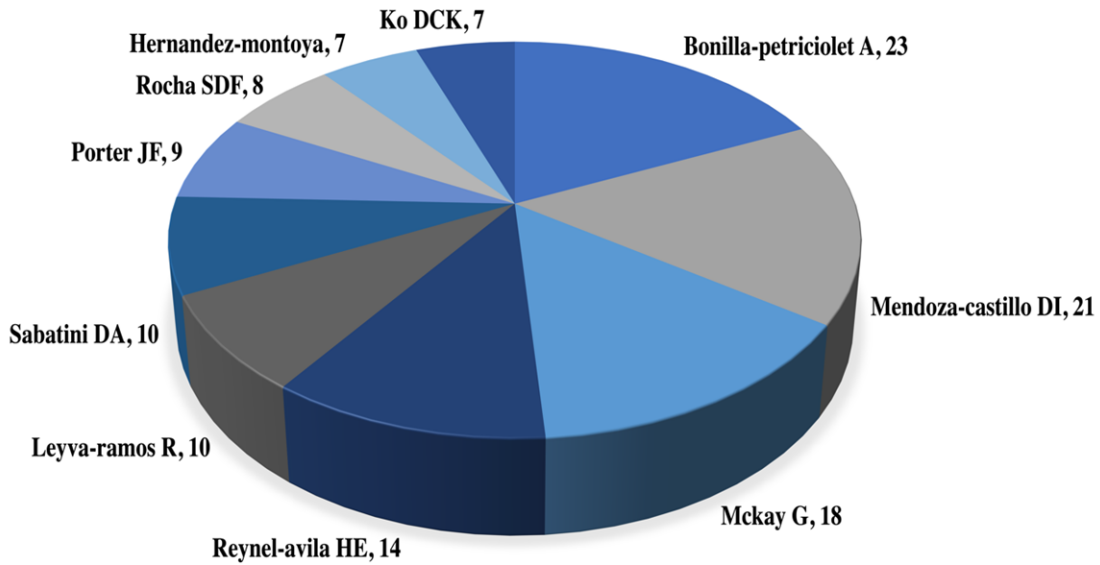


Figura 4 Top 10 número de publicaciones realizadas por autor

El número total de citas de todas las publicaciones fue 6,713 y un promedio por artículo de 28 citas. El índice h de los artículos recuperados fue de 49. Existen cuatro artículos con más de 200 citas, donde el primero utiliza una resina de intercambiador iónico como material adsorbente, mientras que el segundo, tercero y cuarto lugar hacen uso de la diatomea. El artículo más citado relacionado a la remoción de contaminantes en el agua por medio de carbonizado de hueso se denomina “Adsorption of fluoride from water solution on bone char” (Medellin-Castillo 2007) con un total de 191 citas hasta el momento. Cuatro de los 10 artículos más citados fueron publicados en *Journal of Colloid and Interface Science* con un IF de 8.12. Las publicaciones más citadas se pueden visualizar en la Figura 4.

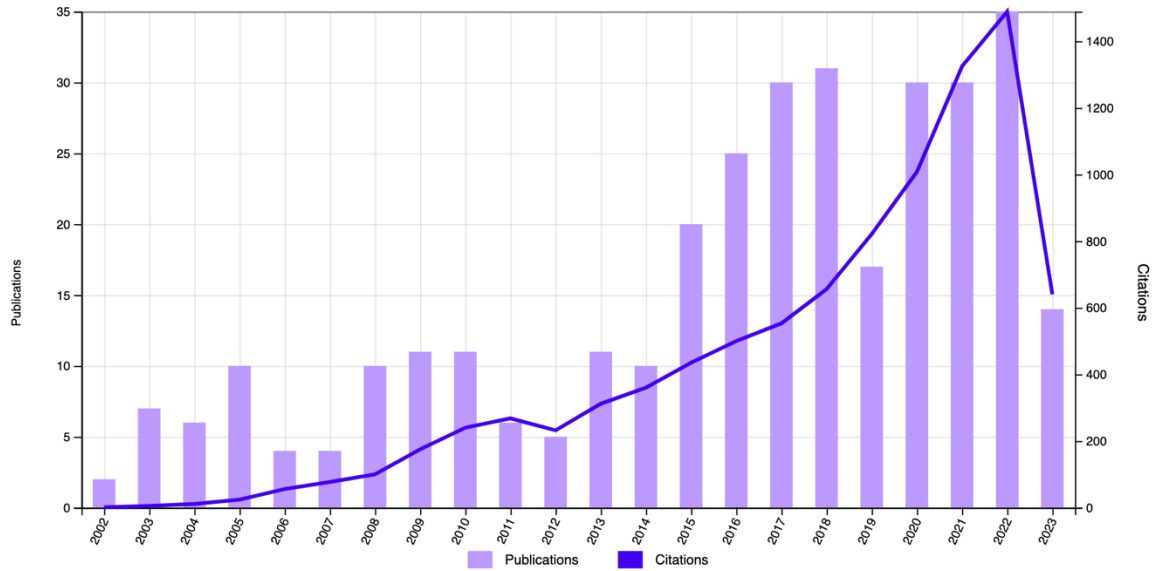


Figura 5 *Relación entre publicaciones - citas por año*

La Figura 6 muestra las principales palabras claves asociadas a la investigación sobre 'bone char' y 'removal'. Se pueden apreciar tres clusters representados por tres colores distintos que agrupan las diversas relaciones de los conceptos y en los cuales se pueden visualizar las redes de cocitación. El tamaño de los nodos, sumado a lo central y periférico de estos, permiten apreciar los nexos de un concepto con otro. En otras palabras, podemos observar que la adsorción a través de la matriz de la hidroxiapatita es el mecanismo por el cual se remueven iones metálicos como; cobre, cadmio y flúor, siendo estos los más estudiados en la actualidad.

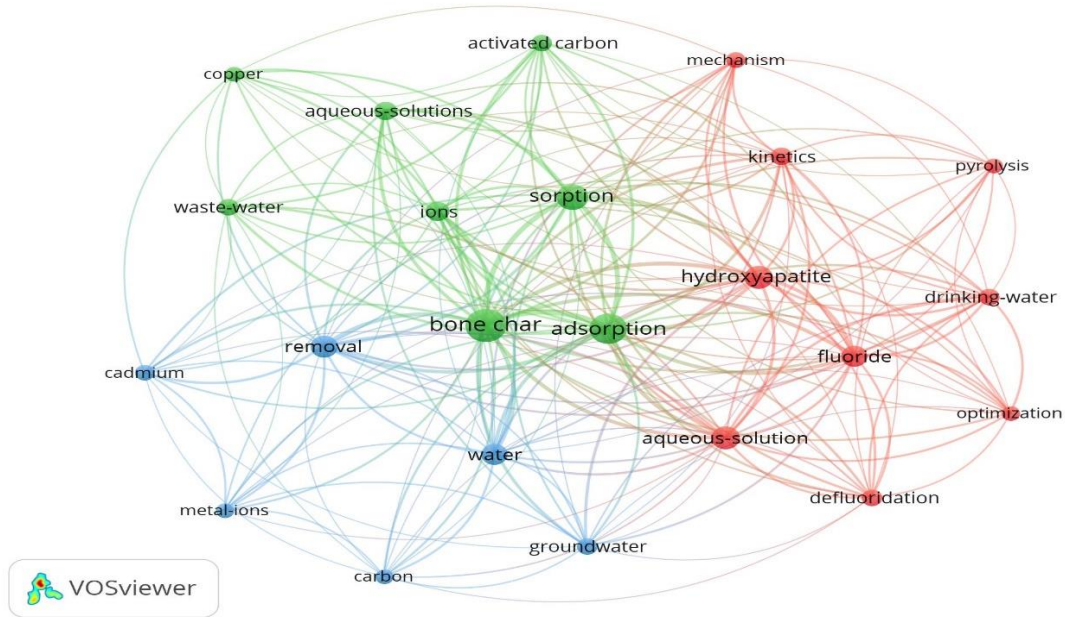


Figura 6 Red con los principales ejes temáticos asociados a las palabras claves de las publicaciones.

3.3.3 Conclusión

México es el país con mayor cantidad de documentos publicados sobre carbinizado de hueso y remoción de contaminantes en el agua. La mayor cantidad de documentos publicados sobre esta materia se publica principalmente en revistas las cuales destacan el silver y springer nature. Las citas de los documentos más citados corresponden fundamentalmente a artículos científicos. El artículo con mayor número de citas se denomina “Adsorption of fluoride from water solution on bone char” y fue publicado por la UASLP con la autoria de Medellin-Castillo NA en la revista el silver. La institución con mayor número de documentos publicados es el Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Las relaciones analizadas por medio de las palabras clave muestran como la remediacion ambiental del agua esta ligada hacia materiales adsorbentes. Es importante señalar que tan

solo cuatro articulos estan relacionados con la remocion de uranio mientras que el resto son otros contaminantes presentes en el agua, principalmente metales pesados, lo cual es buen indicar para abrir brecha a estudios sobre contaminante radioactivos presentes en las aguas subterraneeas. Finalmente, como ampliacion de la informacion recaudada seria agregar otras dos bases de datos como Scopus o PubMed, lamentablemente la insitucion no cuenta con la accesibilidad a estos productos.

3.4 Análisis para la remoción de radionúclidos en soluciones acuosas por materiales adsorbentes

3.4.1 Método

Para la búsqueda e identificación de los documentos se utilizó la base de datos Web of Science, propiedad de Clarivate. Este proceso se realizó el 5 de Julio de 2023 mediante el siguiente algoritmo de búsqueda: “adsorbents”, “radionuclides” y “uranium” vinculado a título del artículo, resumen y palabras claves.

Inicialmente, se encontraron 161 resultados y se registraron los siguientes tipos de documentos: artículos, editoriales, notas, cartas al editor, revisiones y comunicaciones breves. Se excluyeron publicaciones del año 2003 hacia atrás . Es así como la muestra final incluyó 159 documentos, los cuales se dividieron en 148 (93.0 %) artículos originales, 11 (6.9 %) articulos de revisión, 4 (2.5 %) documentos.

Con los documentos extraídos se organizó en Microsoft Excel una base de datos que incluyó los siguientes filtros: nombre de los autores, título de la publicación, tipo de

publicación, año de la publicación, tipo de acceso a la publicación, instituciones de afiliación de los autores, revista de publicación, país de edición y número de citas recibidas.

Esta información permitió en un primer momento realizar un análisis descriptivo e identificar las revistas y las instituciones que están publicando más sobre el tema, agencias fundadoras. Después, se identificaron a las publicaciones más citadas y se estimó la media de las citas. Finalmente, con apoyo del software VOSviewer se elaboró una red con los principales ejes temáticos asociados a las palabras claves de las publicaciones.

3.4.2 Resultados

La mayoría de las primeras 10 instituciones con mayor cantidad de documentos, fueron publicados en China, siendo North China Electric Power University la institución con mayor número de artículos (31). En la segunda posición tenemos a Guangzhou university (26) junto con Chinese academy of sciences (26). Es importante señalar que 8 de las instituciones mostradas en la Figura 7 están ubicadas en China, mientras que las otras dos restantes pertenecen a los países de Arabia Saudita y Hong Kong.

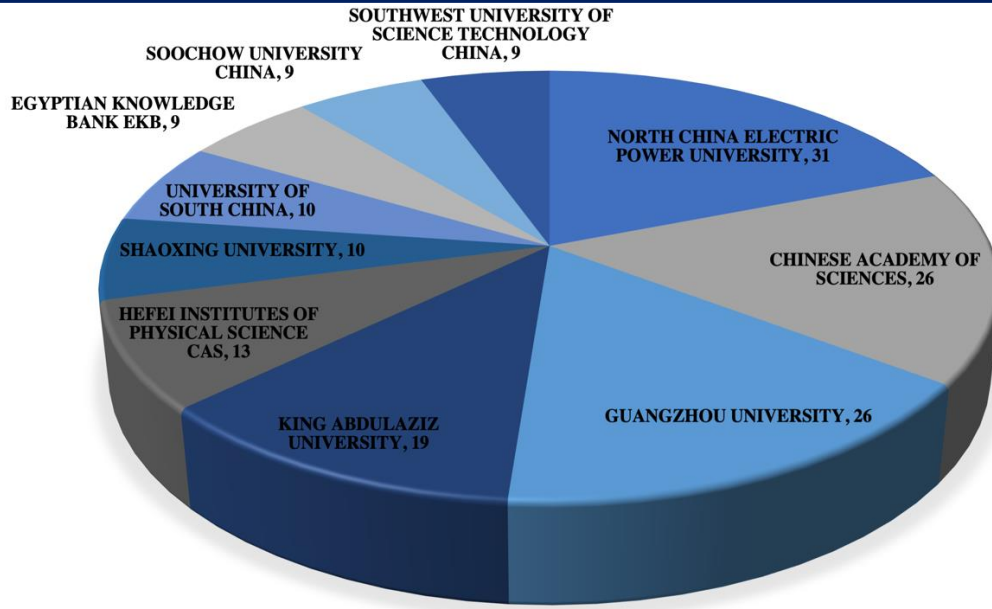


Figura 7 Top 10 Publicaciones realizadas por instituciones

En la Figura 8 podemos observar el top 10 de autores por artículos publicados, como era de esperarse 9 de los 10 autores son de nacionalidad China, mientras que solo Alsaedi A pertenece a nacionalidad Saudí. En primera posición tenemos a Chen DY y Wang XK de East China University of Technology con 21 artículos publicados, seguido de Wang XX procedente de Guangxi University con 14 artículos y Song G de Southwest University of Science & Technology - China con 12 publicaciones finalizando la tercera posición.

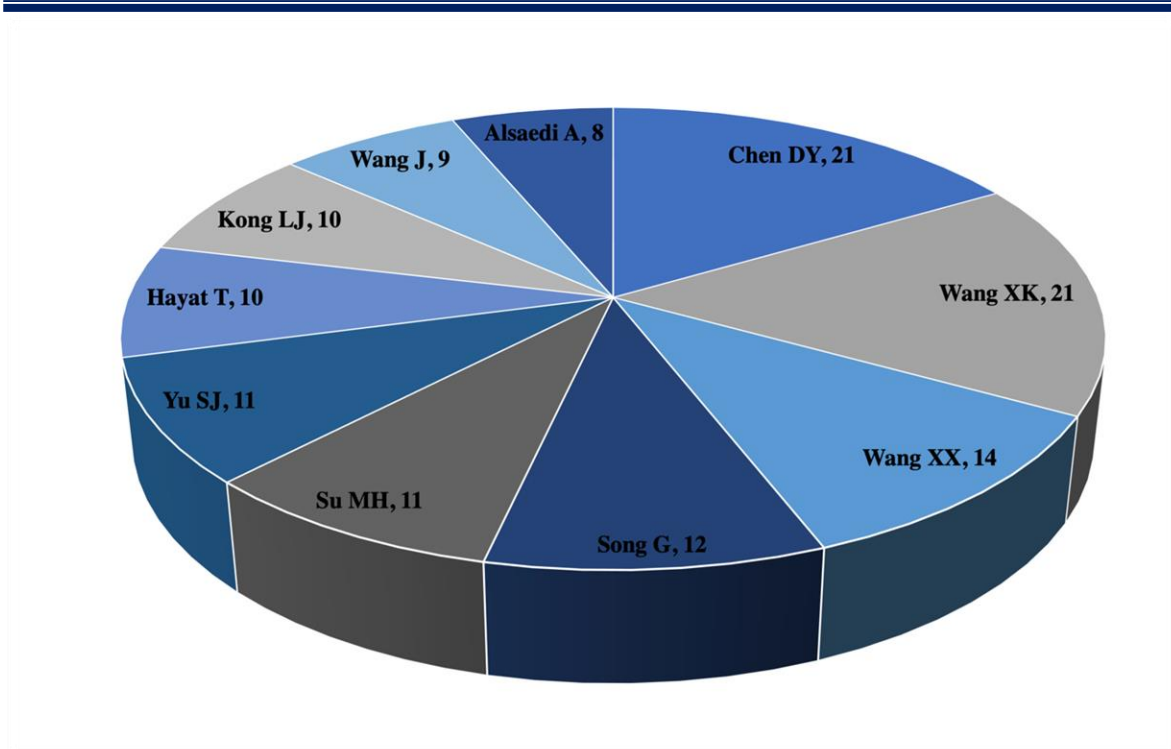


Figura 8 Top 10 número de publicaciones realizadas por autor

El número total de citas de todas las publicaciones fue 3,244 con un promedio por artículo de 26 citas. El índice h de los artículos recuperados fue de 31. Existen seis artículos con más de 100 citas. El artículo más citado relacionado a la remoción de radionuclidos en el agua por medio de se de adsorción fue “Novel fungus-Fe₃O₄ bio-nanocomposites as high performance adsorbents for the removal of radionuclides” y tiene 176 citas. Tres de los 10 artículos más citados fueron publicados en Chemical Engineering Journal con un IF de 13.27. Los artículos publicados y el número de citas recibidas por año se pueden visualizar en la Figura 9.

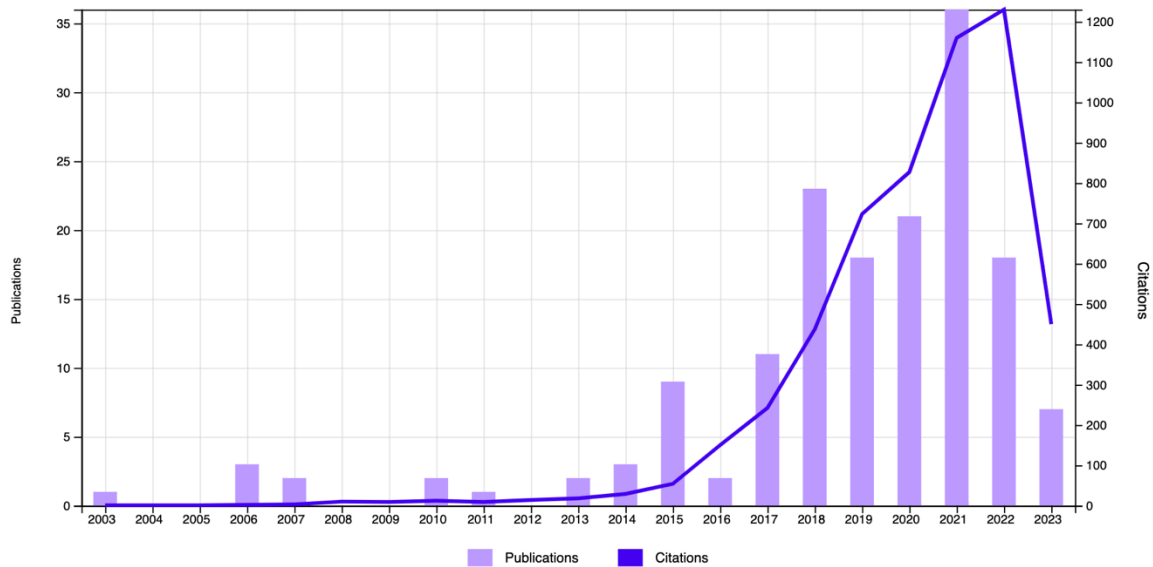


Figura 9 *Relación entre publicaciones - citas por año*

La Figura 10 muestra las principales palabras claves asociadas a la investigación sobre adsorbents”, “radionuclides” y “uranium” y como estas han ido apareciendo a la largo del tiempo. Se puede apreciar que para el año de 2016 practicamente no existían materiales para remover radionúclidos en general, a exepción de la hidroxapatita, para el año de 2017 y 2018 finalmente existe un desarrollo de nano-materiales adsorbentes como; nanotubos de carbono, nano hojas y derivados de oxidos de grafeno para la remoción de radionúclidos pero especialmente de uranio.

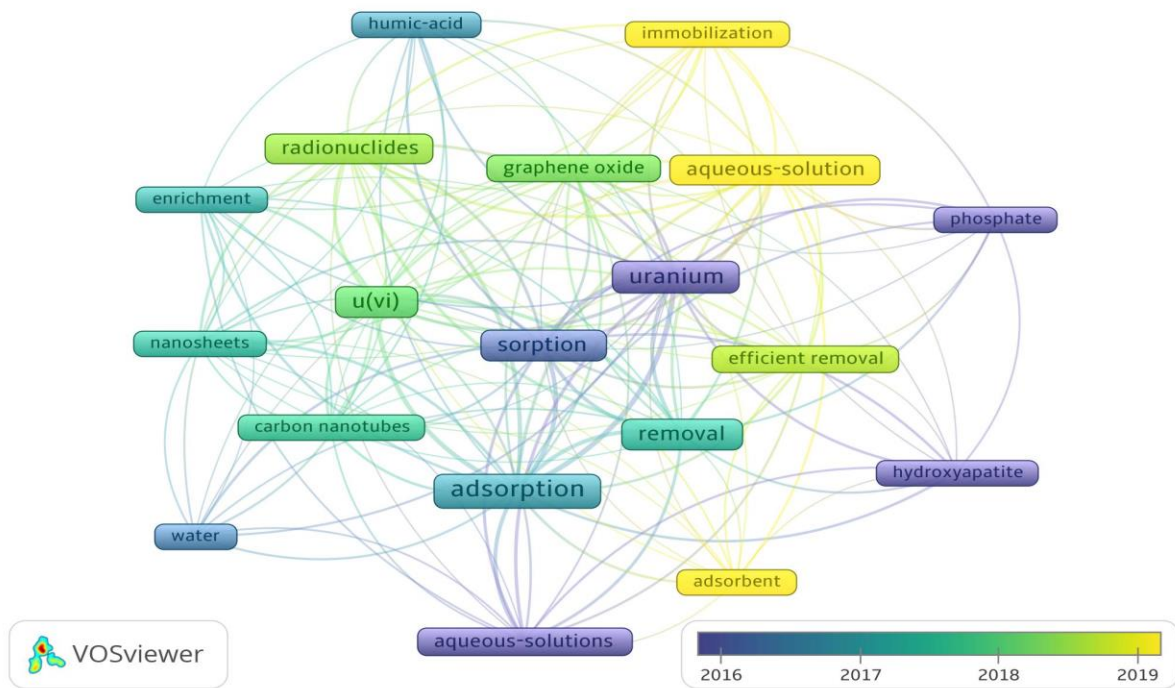


Figura 10 Red con los principales ejes temáticos asociados a las palabras claves de las publicaciones

3.4.3 Conclusión

China es el país con mayor cantidad de documentos publicados sobre adsorción de radionúclidos en aguas subterráneas. La mayor cantidad de documentos publicados sobre esta materia se publica principalmente en revistas las cuales destacan Chemical engineering journal y Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. Las citas de los documentos más citados corresponden fundamentalmente a artículos científicos. El artículo con mayor número de citas se denomina “Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U(VI) from aqueous solutions” y fue publicado por School of Nuclear Science and Technology en la revista Chemical Engineering Journal. La institución con mayor número de documentos publicados es North China Electric Power University. Las

relaciones analizadas por medio de las palabras clave muestran como los nanomateriales se han posicionado hacia nuevas tecnologías de adsorción de radionúclidos dejando atrás a materiales como la hidroxiapatita. Es importante resaltar el crecimiento exponencial de los últimos cinco años en el número de citas por artículos, esto nos indica el potencial como tema de investigación, tan solo en el 2005 se promediaron 55 citas mientras que en 2020 alcanzo un conteo de 895 citas. Finalmente, como ampliación de la información recaudada sería agregar otras dos bases de datos como Scopus o PubMed, lamentablemente la institución no cuenta con la accesibilidad a estos productos.

4 METODOLOGÍAS SOBRE EL ANÁLISIS DE URANIO-238 Y TORIO-232 DE SOLUCIONES ACUOSAS, SÍNTESIS DE CARBONIZADOS DE HUESO Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONIZADO DE HUESO DE PECES DIABLOS Y RESINA CHELEX-100.

4.1 Síntesis de carbonizado de hueso.

Para la elaboración del carbonizado de hueso (Figura 11) se utilizaron los huesos y espinas del pez pleco. Una vez los peces fueron sacrificados, se retira la mayor parte de materia orgánica, entre ellos vísceras y órganos para obtener los huesos de las aletas y la columna vertebral de los peces lo más limpio posible. Posteriormente, se hiere una masa de 300 g de espina de pescado durante 1 h en 1.75 L de solución acuosa de peróxido de hidrógeno con relación 5:1 de agua ionizada y peróxido de hidrógeno con el fin de eliminar el resto de materia orgánica incrustada en los huesos. Después a esto, se pesan los huesos y espinas de pez para posteriormente ser colocados dentro de un horno rural, previamente calentado con una temperatura oscilante entre 500 °C y 600 °C, donde permanecen por 3 horas dentro para después enfriarse y alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente, se trituran y tamizan hasta un lograr un diámetro de partícula de 2 mm.

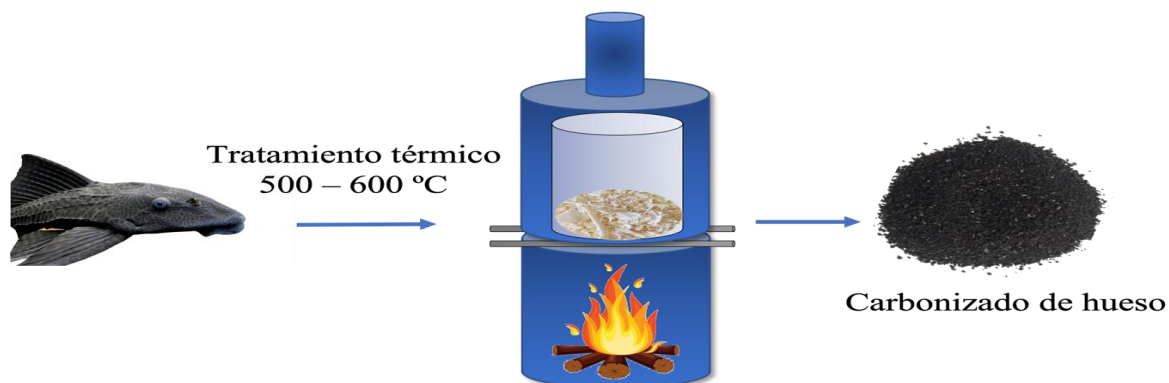


Figura 11 *Proceso de síntesis para obtener el carbonizado de hueso*

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

El cálculo para obtener el porcentaje de rendimiento de la producción del carbonizado de hueso se determinó midiendo el peso del material antes y después de la calcinación. El cual se definió como:

$$\% R = \frac{\text{masa de los huesos posterior a la calcinación}}{\text{masa de los huesos previo a la calcinación}} \times 100$$

4.3 Pre-tratamiento de los carbonizados de hueso

Después de completar la síntesis, los huesos carbonizados fueron sometidos a un proceso de tamizado para obtener un diámetro promedio de partícula de 2 mm, utilizando mallas de tamaño 10-20. A continuación, se procedió a lavarlos con agua desionizada con el fin de eliminar el exceso de cenizas. Posteriormente, los huesos lavados fueron secados en una estufa a una temperatura de 80 °C durante 24 horas, y una vez enfriados a temperatura ambiente, se almacenaron en recipientes de plástico según se muestra en la Figura 10.

4.4 Determinación de propiedades de textura y fisicoquímicas

4.4.1 Análisis por fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades de textura: área específica, volumen y diámetro promedio de los poros, se determinaron por medio de un equipo de fisisorción, Micromeritics, modelo ASAP 2020. El funcionamiento de este equipo se basa en el método de adsorción de Nitrógeno a temperatura cercana al punto de ebullición del N₂ (77 K). El análisis del área específica se fundamenta en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). En el equipo de fisisorción se obtuvo el volumen del N₂ adsorbido (V) a diferentes presiones de N₂ en el equilibrio (P). Normalmente, el volumen del N₂ está referido a la temperatura y presión total estándares

(0°C y 1 atm) y se graficó contra la presión de N₂. Los datos de la isoterma de adsorción de N₂ sobre el adsorbente, V vs. P, se interpretaron con la ecuación de la isoterma de BET linealizada, que se expresa de la forma siguiente (Sparks, 1995):

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

$$c = \exp \frac{|E_1 - E_2|}{RT}$$

Donde:

P = Presión del N₂ en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente, atm

P₀ = Presión de saturación del N₂ a la temperatura del experimento, atm

V = Volumen del N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales, m³

V_{mc} = Volumen del N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m³

E₁ = Calor de adsorción de la primera capa de N₂, cal/mol

E₂ = Calor de licuefacción del N₂, cal/mol

R = Constante de los gases ideales, cm³-atm/mol-K

T = Temperatura absoluta, K

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

$$S = \frac{P_S V_{mc}}{RT_0} N S_{N_2}$$

Donde:

N = Número de Avogadro, 6.023 x 10²³ moléculas/mol

P_s = Presión estándar, 1 atm

S = Área específica del adsorbente, m^2

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

T_0 = Temperatura estándar, 273.15 K

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

4.4.2 Determinación de punto de carga cero (PCC)

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

El PCC se determinó poniendo en contacto 50 mg de material adsorbente en un volumen de 50 mL de agua desionizada con agitación continua por 5 días hasta alcanzar el equilibrio. Una vez alcanzado éste, se mide el pH con un electrodo de vidrio convencional. El pH obtenido corresponde al PCC de la muestra. Este método ha sido empleado para la determinación de PCC de materiales adsorbentes (Babic *et al.*, 1999).

4.4.3 Determinación de sitios activos (SA)

Los sitios activos de los huesos de peces pleco y de los carbonizados de hueso se determinaron por el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (1994). Los sitios ácidos y básicos totales se neutralizaron con soluciones de 0.01 N de NaOH y HNO₃, respectivamente. La determinación de los sitios activos se efectuó agregando 0.2 g del material a un vial de plástico, al cual se le agregaron 50 mL de la solución neutralizante. El vial se sumergió parcialmente en un baño a temperatura constante de 25 °C por 5 días hasta que se alcanzó el equilibrio; durante este período el vial se agitó manualmente 2 veces al día. Después, se tomó una muestra de 10 mL y se tituló con soluciones valoradas de HNO₃ ó NaOH, según fue el caso. Las titulaciones se realizaron utilizando un titulador automático marca EasyPlus, modelo Titrator Easy pH.

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

$$C_{sa} = \frac{V_0(C_0 - C_f)1000}{m}$$

Donde:

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

C_0 = Concentración inicial de la solución neutralizante, eq/L

C_f = Concentración final de la solución neutralizante, eq/L

m = Masa del material adsorbente, g

V_0 = Volumen inicial de la solución neutralizante, L

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

$$C_f = \frac{V_T C_T}{V_m}$$

Donde:

C_T = Concentración de la solución titulante, eq/L

V_T = Volumen utilizado de la solución titulante, mL

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

4.4.4 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

La superficie y morfología de los materiales adsorbentes se analiza por medio de un microscopio electrónico de barrido FEI - ESEM QUANTA FEG-250 (Figura 12), equipado

con un sistema de microanálisis EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) marca Oxford modelo 7279, que ofrece imágenes de gran resolución y profundidad de campo con una calidad tridimensional para efectuar un análisis cualitativo elemental de la superficie. Las micrografías se realizan con el uso de un detector de electrones dispersados a 20 kV a alto vacío, con una distancia de trabajo de 14 mm y el tamaño del diámetro del haz de electrones de 30.

Para el análisis, la muestra de ambos materiales adsorbentes deben ser previamente molidos en un mortero de agata para después colocar uniformemente 0.01 g aproximadamente de muestra distribuida sobre una película de carbón (a doble cara) adherida a un portamuestras de aluminio. Enseguida, el portamuestras se lleva a una cámara en donde se recubre con una delgada capa de oro u carbón volatilizado a vacío durante 3 ó 5 minutos, con un espesor del orden de 30 nm. El recubrimiento se realiza con oro a fin de obtener una calidad óptima de resolución de las imágenes, sobre todo a elevadas ampliaciones. Este elemento es el de mayor conductividad eléctrica con respecto a otros elementos que se usan comúnmente, como el carbón. En algunos casos el recubrimiento de las muestras de los materiales adsorbentes se realiza con carbón porque permite obtener análisis químicos cuantitativos más confiables. Esto se debe a que el oro produce interferencia al traslaparse los picos de sus energías características con los de otros elementos. El portamuestras se introduce en el interior de la cámara del microscopio donde se incide con un haz de electrones. Las señales emitidas por la superficie son colectadas por los detectores correspondientes.



Figura 12 *Microscopio electrónico de barrido FEI - ESEM QUANTA FEG-250 utilizado en este proyecto*

4.4.5 Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS)

La técnica de EDS es ideal para realizar un análisis químico localizado, al revelar que elementos están presentes en una muestra en específico. Todos los elementos desde berilio (con número atómico $Z=4$) hasta uranio ($Z=92$) pueden ser detectados, aunque algunos instrumentos no están equipados para elementos ligeros con $Z < 10$ (Agarwal, 1991). Un espectrómetro de energía dispersiva detecta los rayos X característicos producidos por cada elemento, después de haber bombardeado una muestra con electrones de alta energía en un microscopio electrónico; por lo que esta técnica suele encontrarse adaptada a un SEM o TEM.

El proceso de generación de los rayos X característicos (Figura 13) inicia con la expulsión de un electrón de una capa atómica interna (de menor energía) generando una vacante, dejando al átomo en estado excitado. Para que el átomo regrese a su estado basal

(de mínima energía), un electrón de una capa superior (de mayor energía) llena dicha vacante liberando parte de su energía en la forma de un rayo X de energía equivalente a la diferencia entre las dos capas. La nomenclatura para estos rayos X comienza por la letra K, L, M o N, la cual especifica la capa electrónica donde se haya formado la vacante, acompañada de la letra Griega α , β , γ o δ , que define el número de la capa electrónica superior a la capa de la vacante, de la que provino el electrón que la llenó (Ngo, 1999).

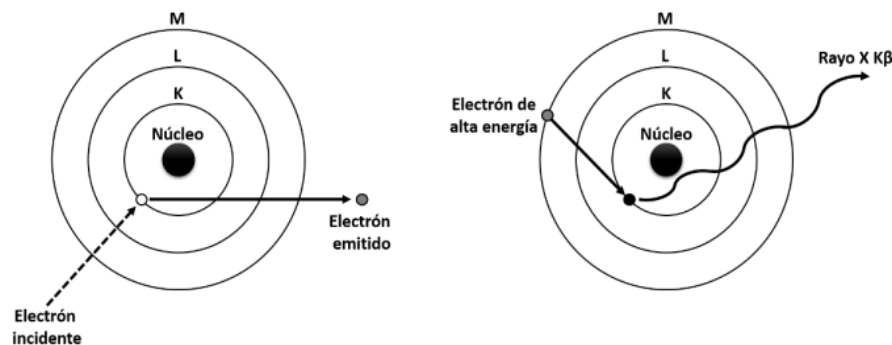


Figura 13 *Proceso de generación de rayos X característicos en un átomo*

Un análisis de EDS comienza cuando el haz de electrones irradia una muestra produciendo rayos X, los cuales una vez emitidos, crean un pulso de carga eléctrica cuando inciden en el detector. Esta corriente eléctrica, con un tiempo de vida corto, se convierte en un pulso de voltaje cuya amplitud refleja la energía del rayo X detectado. Por último, este pulso de voltaje se convierte en una señal digital y se agrega una cuenta más al canal de energía correspondiente. Una vez que termina la medición, las cuentas acumuladas producen un espectro de rayos X (Heath y Taylor, 2015). La cantidad de rayos X emitidos por cada elemento presente en la muestra proporciona una relación directa con la concentración del elemento en particular, ya sea en masa o en porcentaje atómico, permitiendo realizar también

un análisis cuantitativo de la muestra. Esta técnica incluida en el instrumento de SEM mencionado anteriormente (Figura 10), se utilizó con el fin de realizar un análisis de composición elemental cualitativo y cuantitativo, tanto de las partículas de carbonizado hueso y la resina Chelex-100.

4.4.6 Espectroscopía infrarroja (IR)

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

El análisis infrarrojo de las muestras se realiza en un espectrofotómetro FTIR, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10. Se coloca una cantidad aproximada de 0.1 g de muestra completamente pulverizada dentro del equipo, el análisis comprende 16 ciclos de lectura en un intervalo de 520 a 4000 cm^{-1} con corrección de H_2O y CO_2 para posteriormente generar el debido espectro para cada muestra.

4.4.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

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

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

4.4.8 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que se usa con el propósito de identificar la estructura cristalina de un material. Un difractómetro de rayos X consta de 3 elementos principales: Un tubo de rayos X, un portamuestras y un detector de rayos X. Los rayos X incidentes utilizados para irradiar la muestra se generan en un tubo de rayos catódicos. Estos

rayos se filtran para producir una radiación monocromática y colimados para alinearlos y formar un haz paralelo que se hace incidir en la muestra (Figura 14)

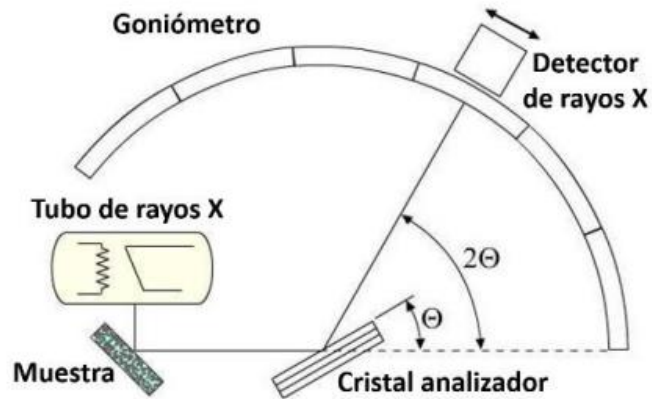


Figura 14 Diagrama de un sistema de difracción convencional

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de naturaleza similar a la luz pero con longitud de onda λ mucho menor (entre 10 y 10^{-3} nm) y por tanto, con energías que van desde 100 eV hasta 100 keV (Waseda et al., 2011). Se producen al bombardear un metal con electrones de alta energía. El electrón se desacelera en la colisión y se produce un fotón de rayos X. En la difracción de rayos X, un haz monocromático es difractado por los planos de un cristal simple y los ángulos e intensidades del haz difractado son detectados y registrados.

La intensidad del haz difractado sobre los planos se representa en un difractograma. Los difractogramas son como las huellas dactilares de las sustancias cristalinas que permiten identificar sustancias puras ó componentes de una mezcla. Esta técnica permite hacer la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina y es posible realizar un análisis cuantitativo dentro de ciertos límites de detección.

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

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

El tamaño de cristalito se determinó con ayuda del programa X'pert highscore plus, donde se obtuvieron los datos de la altura a media anchura (FWHM) y la posición de los picos más predominantes de los planos cristalográficos procedentes de cada muestra respectivamente, para posteriormente ser calculado con la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Donde:

D = Tamaño del cristalito (nm)

K = Constante de Scherrer (0.9)

λ = Longitud de onda de los rayos X

β = Anchura a media altura del pico (en radianes)

θ = Ángulo de difracción de Bragg

4.4.9 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman brinda información sobre los modos de vibración de una muestra en estudio, que permiten su identificación y cuantificación. Esta técnica se fundamenta en la dispersión inelástica de luz monocromática proveniente de una fuente láser. La dispersión inelástica implica que la frecuencia ν_0 de los fotones que componen la luz monocromática, cambia cuando estos interactúan con la muestra, ya que son absorbidos por ella y posteriormente expulsados con una frecuencia distinta. Esta nueva frecuencia se desplaza hacia mayores o menores valores respecto a la frecuencia monocromática original. Este desplazamiento en frecuencia se denomina efecto Raman.

Cuando un material es iluminado por radiación monocromática, esta radiación se dispersa en todas las direcciones. La mayor parte de esta radiación dispersa conserva la misma frecuencia que la fuente de excitación y se conoce como dispersión de Rayleigh. Esta dispersión de Rayleigh no proporciona información relevante sobre el material. Sin embargo, una pequeña fracción de la radiación dispersa experimenta un cambio en la frecuencia en comparación con la radiación incidente, lo cual se denomina dispersión Raman.

En el espectro Raman, cuando la frecuencia de la radiación dispersa es menor que la de la radiación incidente, se observan las líneas Stokes. Por otro lado, cuando la frecuencia de la radiación dispersa es mayor que la de la radiación incidente, aparecen las líneas anti-Stokes. Estas líneas en el espectro Raman proporcionan información valiosa sobre las propiedades del material. En la Figura 15 se muestra un diagrama energético que ilustra el origen de la dispersión Raman.

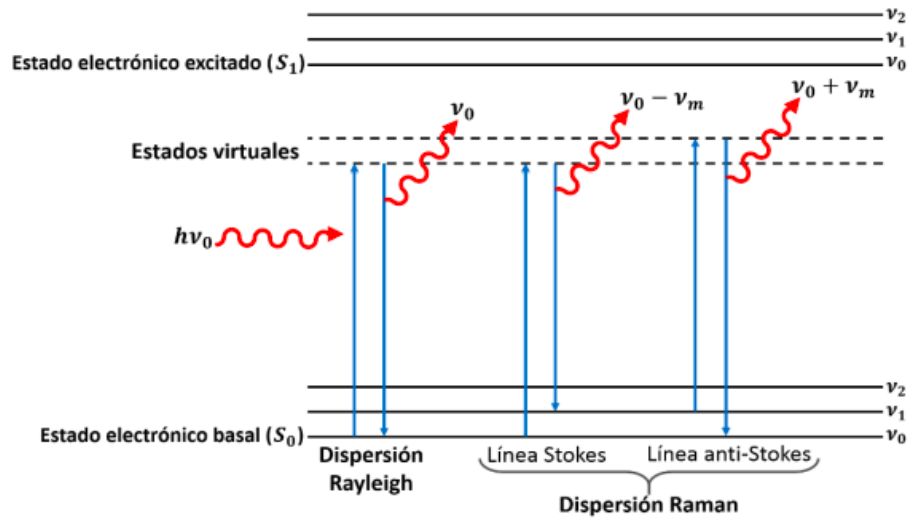


Figura 15 Diagrama energético sobre el origen de la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman (líneas Stokes y antiStokes)

Los espectros Raman se obtuvieron en un microscopio Olympus BX-41. La longitud de onda del láser de excitación fue de 532 nm, utilizando el objetivo 20X. La potencia del láser sobre la muestra fue de 3 W, con apertura de 50 micras y un tiempo de exposición de 30 segundos. Se tomaron medidas simples en una muestra en polvo, para el intervalo de longitudes de onda de 2000 a 400 cm^{-1} .

4.4.10 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X o XPS por sus siglas en inglés, es una técnica superficial que se basa en el uso de una fuente de rayos X, normalmente de Al-K α (1486.6 eV) o Mg-K α (1253.6 eV), como radiación primaria para provocar la ionización de los átomos de una muestra, liberando electrones de la superficie como resultado de un proceso de fotoemisión o efecto fotoeléctrico. Los electrones que abandonan la muestra son detectados por un espectrómetro de acuerdo a su energía cinética.

El analizador actúa como una ventana de energía (conocida como energía de paso), que acepta solamente electrones que poseen una energía dentro de dicha ventana. La energía de paso se mantiene fija para conservar una resolución energética constante, por lo que los electrones que entran al analizador son previamente ajustados a esta energía aplicando un campo electrostático variable. Cada electrón es detectado como un evento discreto a determinado tiempo y energía, adquiriendo información que se almacena para ser finalmente presentada en forma de gráfica de intensidad (expresada generalmente como cuentas o cuentas por segundo) contra energía (eV) del electrón (Moulder, 1992).

La cantidad experimental medida por el espectrómetro es la energía cinética (E_K) del electrón, la cual depende de la energía del fotón de los rayos X incidentes. Por otra parte, la energía de enlace (E_B) es el parámetro específico para el electrón, tanto del elemento como del orbital atómico al que pertenece (Watts y Wolstenholme, 2003). La relación entre los parámetros involucrados en un experimento de XPS, está dada por la ecuación (2):

$$E_B = h\nu - E_K - W$$

Donde:

E_B = Energía de enlace

$h\nu$ = Energía cinética del electrón emitido

E_K = Energía del fotón

W = Función trabajo determinada por la calibración del espectrómetro

La técnica de XPS también puede utilizarse para identificar y determinar la concentración de elementos en la superficie, debido a variaciones en sus energías de enlace

conocidas como ajustes químicos (que pueden surgir a partir de cambios en potencial químico dentro de los orbitales de electrones de valencia), permitiendo identificar el estado químico de los materiales en análisis (Tougaard, 2013). XPS fue empleada como una técnica adicional para apoyar los resultados de análisis elemental por EDS

5 METODOLOGÍAS SOBRE EL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE URANIO-238 Y TORIO-232 DE SOLUCIONES ACUOSAS SOBRE LOS MATERIALES ADSORBENTES

5.1 Obtención de datos experimentales de las isothermas de adsorción

Los datos del equilibrio de adsorción de los contaminantes sobre el carbonizado de hueso y la resina polimérica se obtienen en adsorbedores de lote de acuerdo a la siguiente metodología: En botes de polipropileno de aproximadamente 100 mL se agrega un volumen inicial (V_0) de 100 mL de una solución de concentración inicial (C_0) de 1 mg/L, 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L del contaminante, enseguida, se adiciona una masa (m) del adsorbente de 0.2 g. Los recipientes se colocan dentro de un baño recirculador a temperatura constante de 25 °C por 5 días hasta alcanzar el equilibrio. Transcurrido este tiempo, se determina la concentración del contaminante en el equilibrio (C_f) y se determina la capacidad de adsorción del adsorbente. El pH de la solución se monitorea y se ajusta diariamente a un valor de 7, adicionando soluciones 0.01 y 0.1 N de HNO₃ ó NaOH, según fuese necesario. Los volúmenes de las soluciones de ajuste de pH se registran para calcular el volumen total final de la solución en el equilibrio (V_f). La masa de contaminante adsorbido, q , en los adsorbentes se calcula por medio de un balance de masa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$q = \frac{V_0 C_0 - V_f C_f}{m}$$

$$V_f = V_0 + V_a$$

Donde:

C_0 =Concentración inicial del contaminante, mg/L

C_f =Concentración final del contaminante, mg/L

m =Masa del material adsorbente, g

N =Número de muestras

q =Masa de contaminante adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mg/g

V_0 =Volumen inicial, L

V_f =Volumen final, L

V_a =Volumen total de las soluciones ácidas y básicas añadidas para ajustar el pH de la solución del adsorbedor, L

5.2 Preparación previa de la muestra

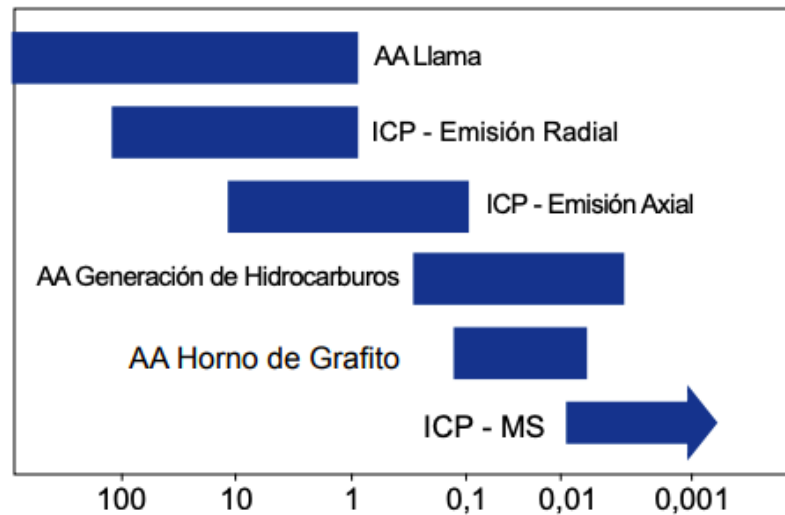
Las muestras de uranio y torio después de los experimentos de adsorción serán recolectadas en recipientes de plástico previamente lavados con 10 % v/v de ácido nítrico y lavados con agua tipo II. Se recolectará un volumen de 10 mL y se acidificará con 2% v/v de ácido nítrico ultrapuro (doblemente destilado) y se filtrarán con filtro nailon 0.22 μ m para las muestras de carbonizado.

5.3 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, por su nombre en inglés), es utilizada para la determinación a niveles traza y ultratrazas de la mayoría de los elementos e isótopos de manera simultánea, en otras palabras, ofrece análisis multielementales. Recientemente, su uso se ha extendido a la determinación de radionúclidos en el medio ambiente, así como para muestras biológicas y de desechos (Hou & Ross, 2008)

El uso de un instrumento ICP-MS para los análisis tiene algunas ventajas sobre los instrumentos analíticos más convencionales (Figura 16) de absorción atómica, horno de grafito, etc. El instrumento ICP genera una temperatura mucho más alta que los otros dos

instrumentos mencionados, lo que permite una buena disociación de una especie molecular, limitando así los efectos de matriz.



Fuente: Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos.

Figura 16 Rangos aproximados de los límites de detección en µg/L

Esta técnica, posee una alta sensibilidad y rapidez en el análisis multielemental, lo cual posibilita la capacidad de cuantificar las concentraciones de un rango mínimo de 5 órdenes de magnitud, es decir desde unos limitados PPT a cantidades mayores de PPM. Permitiendo así, analizar más elementos a un menor número de muestra y en menor tiempo.

En el ICP-MS, la muestra se introduce en una fuente iónica o plasma que opera a presión atmosférica. La muestra se descompone en sus constituyentes atómicos gracias a la acción del plasma de argón acoplado inductivamente, que alcanza temperaturas de 6000 a 8000 K. Estas elevadas temperaturas aseguran un alto grado de ionización (por encima del 90 % de la mayoría de los elementos) con una baja fracción de iones de carga múltiple. Los

iones de carga positiva son extraídos directamente desde el plasma mediante una zona de interfaz, que es capaz de introducirlos a través de un orificio (cono) por medio de una unidad de vacío diferencial al filtro cuadrupolar de masa (Skimmer). Los iones son transportados desde el Skimmer al espectrómetro de masas en donde se realiza su separación en función a su relación carga-masa, para finalmente realizar su detección.

La determinación de radionúclidos de larga vida media por ICP-MS ofrece bajos límites de detección, tiempos de análisis más cortos y procedimientos analíticos más sencillos, en comparación con las técnicas de detección radiométrica. Por esta razón, el ICP-MS ha sido ampliamente utilizado para la determinación de isótopos de uranio, torio, plutonio, estroncio, americio, radio, plomo, tecnecio, paladio, neptunio, curio y yodo en muestras ambientales.

Uranio y torio se analizaron mediante el modelo ICP-MS, iCAP RQ, Thermo Scientific, Alemania (Figura 17) trabajando en modo de Discriminación de Energía Cinética (KED) para detectar los iones que llegan a la célula de colisión.

Las muestras se introdujeron utilizando un automuestreador y una bomba peristáltica. La cuantificación de U total (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U) y Th (^{232}Th) se llevó a cabo mediante calibración externa con 10 puntos de 0.1 a 100 ng/mL, y se preparó con una solución de U y Th a una concentración de $1.000 \pm 0,06 \mu\text{g/mL}$ (High Purity Standards, EE.UU.).

Los datos se analizaron con la ayuda de Thermo Scientific™Qtegra™Software. Para la calibración de la ICP-MS en modo KED, se utilizó una solución de calibración multielemental ICP-MS iCAP Q/RQ (Ba, Bi, Ce, Co, In, Li y U cada uno con $1,00 \pm 0,05 \text{ ng}$

mL-1) de Alfa Aesar, Specpure, USA. Además, se utilizó argón de alta pureza al 99.99% (Crio-gas, S.L.P).

Para la ionización e introducción de las muestras, se utilizó Helio (He) 99.99% de alta pureza (Criogas, S.L.P) en la operación del modo KED. Para la preparación del control de calidad y la curva externa se utilizó agua de alta pureza. Esta se obtuvo de Milli-Q Water System (Tipo 1), Thermo Scientific™. El método de análisis en este trabajo fue de acuerdo con la metodología utilizada por Hernández-Mendoza et al. (2021).



Figura 17 Modelo ICP-MS, iCAP RQ, Thermo Scientific, Alemania

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE LA REMOCIÓN DE URANIO-238 Y TORIO-232 DE SOLUCIONES ACUOSAS SOBRE CARBONIZADO DE HUESO DE PECES DIABLO Y RESINA CHELEX-100

6.2 Propiedades de textura y fisicoquímicas

En esta sección se presentan los resultados de las propiedades de textura y fisicoquímicas para el carbonizado de hueso derivado del pez pleco y la resina Chelex-100 empleados en este estudio con la finalidad de conocer el comportamiento de los iones UO_2^{2+} y Th^{4+} en la superficie de los adsorbentes previamente mencionados y relacionarlos con el proceso de adsorción de uranio y torio en solución acuosa.

6.2.1 Propiedades de textura

Las propiedades de textura del carbonizado de hueso, se determinaron por el método de fisisorción de nitrógeno a 77 K (método BET) obteniendo información como el área superficial BET, el volumen y distribución de poros, los valores reportados se discuten a continuación.

En la Figura 18 se muestra la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K del carbonizado de hueso derivado del Pez Diablo, en el caso de la resina polimérica Chelex-100 no se pudo llevar a cabo este análisis debido a su nula porosidad.

Conforme a la clasificación de BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller) (Lowell *et al.*, 2004) las isotermas de N_2 para el carbonizado de hueso es de tipo IV. El rasgo más característico de la isoterma de tipo IV es el bucle de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos. La adsorción limitante

en un rango de alta P/P_0 resulta en una meseta de la isoterma, que indica el llenado completo de los poros. La parte inicial del tipo IV puede ser atribuida a la adsorción monocapa-multicapa, tal como se puede observar en el caso de la isoterma tipo II.

Los ciclos de histéresis se clasifican de cuatro formas diferentes, según la IUPAC (Lowell et al., 2004). El tipo de lazo de histéresis que representan estas isotermas son del tipo H3, el cual es característico de materiales aglomerados, con poros no uniformes en forma de rendija. Estos poros se forman por los espacios entre las láminas de hidroxiapatita que constituyen el carbonizado de hueso. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Cruz-Briano (2018) quien determinó isotermas de adsorción de N_2 similares a las de este estudio para carbonizados de hueso obtenidos de peces diablo a distintas temperaturas de síntesis.

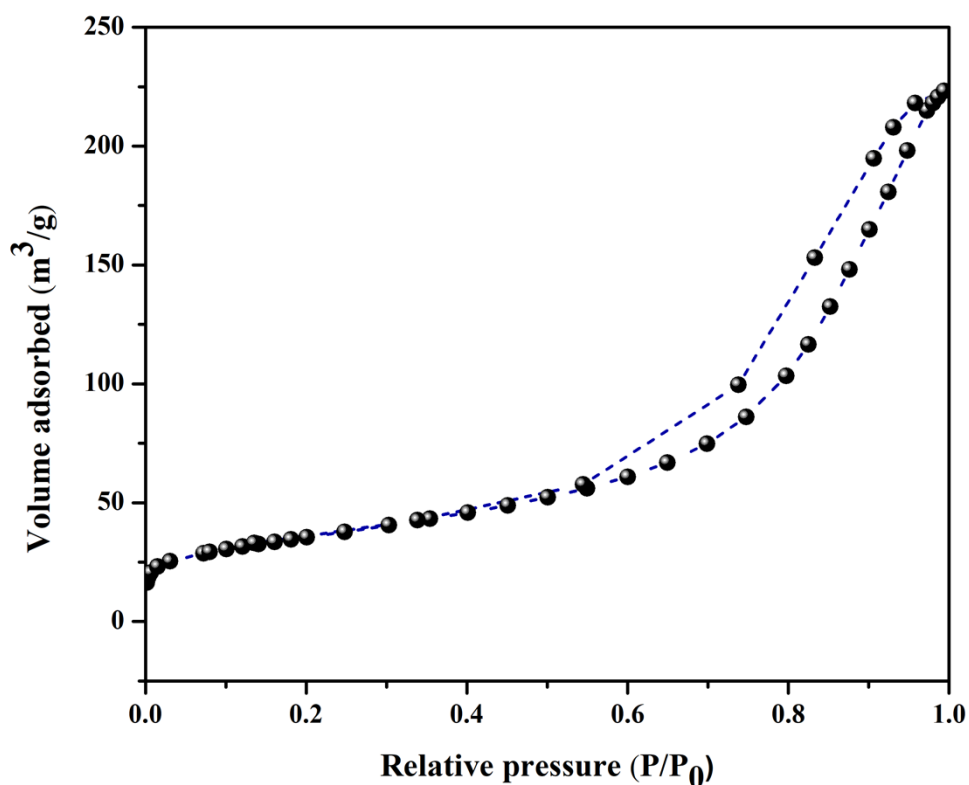


Figura 18 *Isoterma de adsorción de N_2 a 77 K de carbonizado de hueso*

En la Tabla 4 se presentan las propiedades de textura; área específica, volumen de poro, diámetro de poro y punto de carga cero del carbonizado de hueso y la resina chelex 100, además de los valores obtenidos en estudios previos de carbonizados de huesos procedentes de diversas fuentes de origen animal y vegetal.

Estos resultados revelan que el carbonizado de hueso utilizado en este trabajo cuenta con un área específica de $125 \text{ m}^2/\text{g}$, valores similares a los carbonizados procedentes de origen animal, mientras que los carbonizados provenientes de materia vegetal o también llamados lignocelulosicos obtienen valores superiores significativos en el área específica, como es de esperarse de estos materiales, sin embargo esto no quiere decir que sean mejores o más óptimos, sino que se debe tener en cuenta todos los demás factores que influyen en la adsorción como ya se discutió en los capítulos anteriores.

Por otro lado, los valores del volumen de poro y diámetro de poro para cada uno de los carbonizados de hueso, se encuentran dentro del intervalo reportado por otros autores para carbonizados de hueso (Leyva-Ramos et al., 2015; Murillo et al., 2012).

Tabla 4 *Propiedades de textura del carbonizado de hueso y resina Chelex-100*

Material Adsorbente	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)	PCC
Carbonizado hueso de pez diablo	125	0.34	10.8	7.7
Resina Chelex-100	-	-	-	9.9
Carbonizado de hueso de pollo (Murillo <i>et al.</i> , 2012)	127	0.27	3.6	7.7
Carbonizado de hueso de cascara de coco (Bastidas <i>et al.</i> , 2010)	1208.94	0.51	1.5	8
Carbonizado de hueso(Leyva-Ramos <i>et al.</i> , 2015)	69-117	0.22-0.64	11.1-11.2	8.4
Carbonizado de hueso de cascara de nuez pecana (Jiménez 2017)	375.47	0.21	2.3	8.9

La Unión Internacional de Química Básica y Aplicada (IUPAC) clasificó los tamaños de poros (Sing *et al.*, 1985) con respecto al diámetro de poro (d_p) de la siguiente manera: microporos ($d_p < 2$ nm), mesoporos ($2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm) y macroporos ($d_p > 50$ nm).

La distribución de poros del carbonizado de hueso representada en la Figura 19 demuestra que corresponde a un material mesoporoso debido a que la adsorción del gas (Nitrógeno) ocurrió en los poros $2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm, con una pequeña elevación atribuida a macroporos también presentes, y se corrobora que no existe la presencia de microporos.

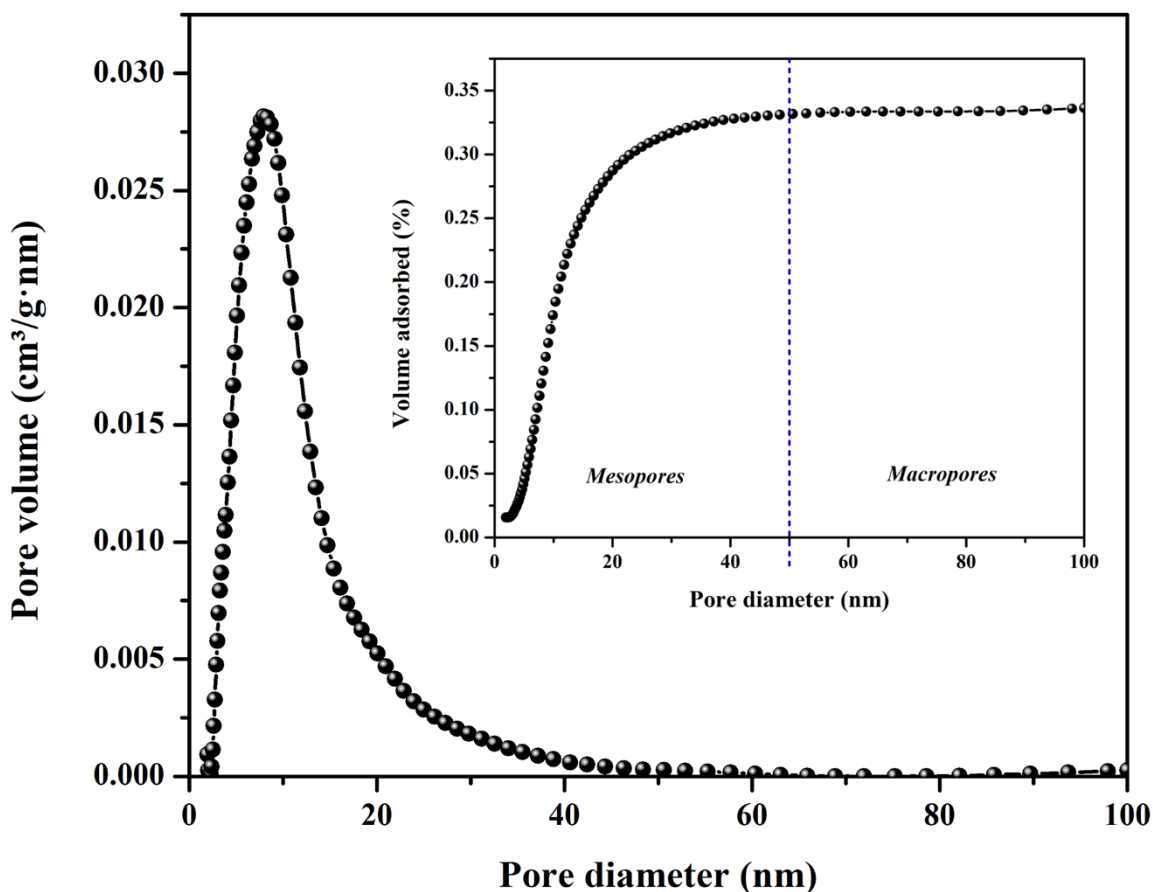


Figura 19 Distribución de poro del carbonizado de hueso

Debido a la baja porosidad de la resina Chelex-100 no se pudo llevar a cabo este análisis, sin embargo, según la literatura reporta un tamaño de aproximadamente 1.5 nm, por lo que excluye las moléculas grandes y las partículas coloidales, lo que permite separar eficazmente metales iónicos de coloides (Batley, 1989).

6.2.2 Punto de carga cero

El PCC se ha definido como el pH, al cual la carga neta de la superficie de un adsorbente en solución acuosa es neutra (Leyva-Ramos et al., 2015). A este valor, los grupos

activos ácidos o básicos ya no contribuyen al pH de la solución (Rezaee et al., 2011). La carga superficial del adsorbente es positiva para pH de la solución menores al PCC, neutra cuando el pH es igual al PCC y negativa para pH mayores al PCC (Medellín-Castillo, 2009).

El valor del PCC obtenido en este trabajo es 7.7 a diferencia que los valores encontrados por Murillo et al. (2012) y Leyva-Ramos et al. (2015) para un carbonizado de hueso, tiende a una superficie más básica, esta diferencia de valores del PCC con respecto a los reportados por otros autores se debe al origen del precursor, condiciones de preparación e impurezas de cada carbonizado de hueso.

Por otro lado, la resina polimérica Chelex 100 con un PCC 9.9 obtiene un valor de basicidad más alto, esto es de esperarse, ya que se clasifica entre las resinas de intercambio catiónico débilmente ácidas, por lo que su superficie debe estar cargada negativamente en su totalidad para tener mayor afinidad por cationes y iones metálicos. Según su ficha técnica, El pH en la forma sódica es de aproximadamente 11 y puede reducirse lentamente mediante un lavado prolongado con agua. Es importante resaltar que no solo puede ser usada en soluciones básicas, sino también neutras y débilmente ácidas de pH 4 o superior.

6.2.3 Sitios activos

La determinación de los sitios activos en ambos adsorbentes se realizó mediante el método de Boehm (1994) descrito en la sección 4.3.3. estos sitios dependen de la composición química del material, para el caso del carbonizado de hueso usualmente se debe por: la protonación y desprotonación de grupos hidroxilos de la superficie de la HAp, grupos oxigenados unidos al carbono que también pueden ser protonados y desprotonados, además del porcentaje de carbonato presente en la matriz.

La concentración de los sitios activos ácidos y básicos del carbonizado de hueso y la resina polimérica Chelex-100 se presentan en la Tabla 5, los resultados obtenidos para el contenido de grupos básicos totales del carbonizado de hueso presenta un valor de de 1.35 meq/g, donde se observa que la concentración de sitios básicos es mayoritaria en el carbonizado del hueso que la de sitios ácidos, esto se debe a la descomposición de ciertos componentes de los huesos, como la materia orgánica y los carbonatos en el proceso de síntesis (Rogers y Daniels, 2002; Sofronia et al., 2014) lo cual favorece la formación de sitios básicos. Por otro lado, la resina presenta la misma relación, donde los sitios básicos son los preponderantes debido a su forma sódica, sin embargo a comparación del carbonizado de hueso, la resina si presenta concentración en sitios ácidos, esto en virtud a sus grupos de ácido carboxílico, mientras que en el carbonizado es casi nulo.

Tabla 5 *Sitios activos del carbonizado de hueso y resina Chelex-100*

Muestra	Concentración de sitios activos		PCC
	Sitios básicos (meq/g)	Sitios ácidos (meq/g)	
Carbonizado de hueso	1.35	0.0012	7.7
Resina Chelex-100	0.64	0.42	9.9

6.2.4 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido

La superficie y morfología del carbonizado de hueso (CH) y la resina Chelex-100 (R) se observaron por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido con un detector LFD (Large Field Detector) para electrones secundarios. En la Figura 20 (a y b) se exhiben las fotomicrografías de las partículas de CH, la primera con una perspectiva general de la muestra a 1000x y la segunda con una magnificación de 2500x respectivamente, en estas se logra apreciar que las partículas presentan superficies ligeramente rugosas y de tipo irregular,

mientras que para las partículas de la resina (c) y (d) con magnificaciones de 50x y 250x respectivamente, se observa una superficie esférica y homogénea en la mayoría de las muestras, pero con una distribución en el tamaño de estas. Su composición química elemental se observa en la Figura 23, donde tenemos la presencia de C, O, P, Ca, provenientes de los elementos atribuidos a la hidroxiapatita, como fue descrito anteriormente, además de Al y Mg en mínimas cantidades, probablemente relacionado con una contaminación de la muestra. Para el caso de la resina Chelex-100 se observa la presencia de C, O y Na, relacionado a las cadenas de hidrocarburos y que se encuentra en forma sódica en su superficie.

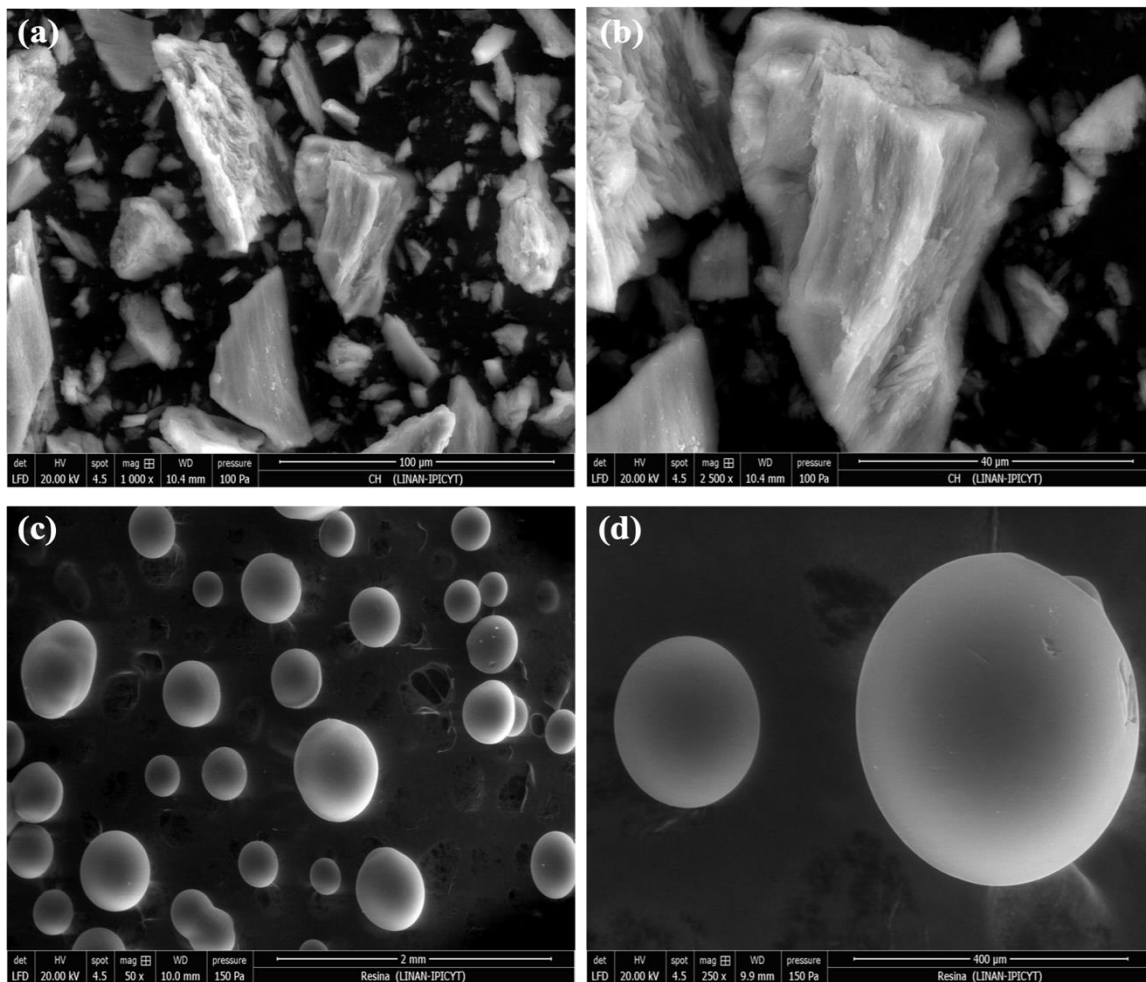


Figura 20 Fotomicrografías de CH a)1000x b)2500x y R c) 50x d)250x

En la Figura 21 (a y b) se observan las fotomicrografías de las partículas del carbonizado de hueso saturado de Uranio (CH-U), y las partículas de resina polimérica (c y d) saturadas de Uranio (R-U), de igual manera con una vista general y focalizada de las partículas respectivamente. Podemos observar que para el caso del carbonizado de hueso existe una distribución heterogénea en la composición química de nuestro material, esto se puede determinar con ayuda del detector de electrones retrodispersados que es el caso de estas fotomicrografías a comparación de las anteriores que fue con un detector de electrones secundarios para observar la morfología, esto no quiere decir que en las zonas con menos brillo no exista presencia de uranio, sino que está presente en concentraciones menores, esto se comprueba con los análisis EDS de la Figura 25, además se logra apreciar un crecimiento cristalino (Figura 21-b) sobre la superficie de la matriz de la hidroxiapatita en forma de agujas, puede relacionarse con la formación de un microprecipitado proveniente de complejacion entre el uranio y los grupos fosfatos de la hidroxiapatita dando a la formación de la fosfuranilita (Figura 22, recuperado de mineralesweb.es). Caso contrario se observa para la resina polimérica, donde si hay una distribución homogénea en su composición química, ya que no hay diferencia en el brillo o saturación de la fotomicrografía.

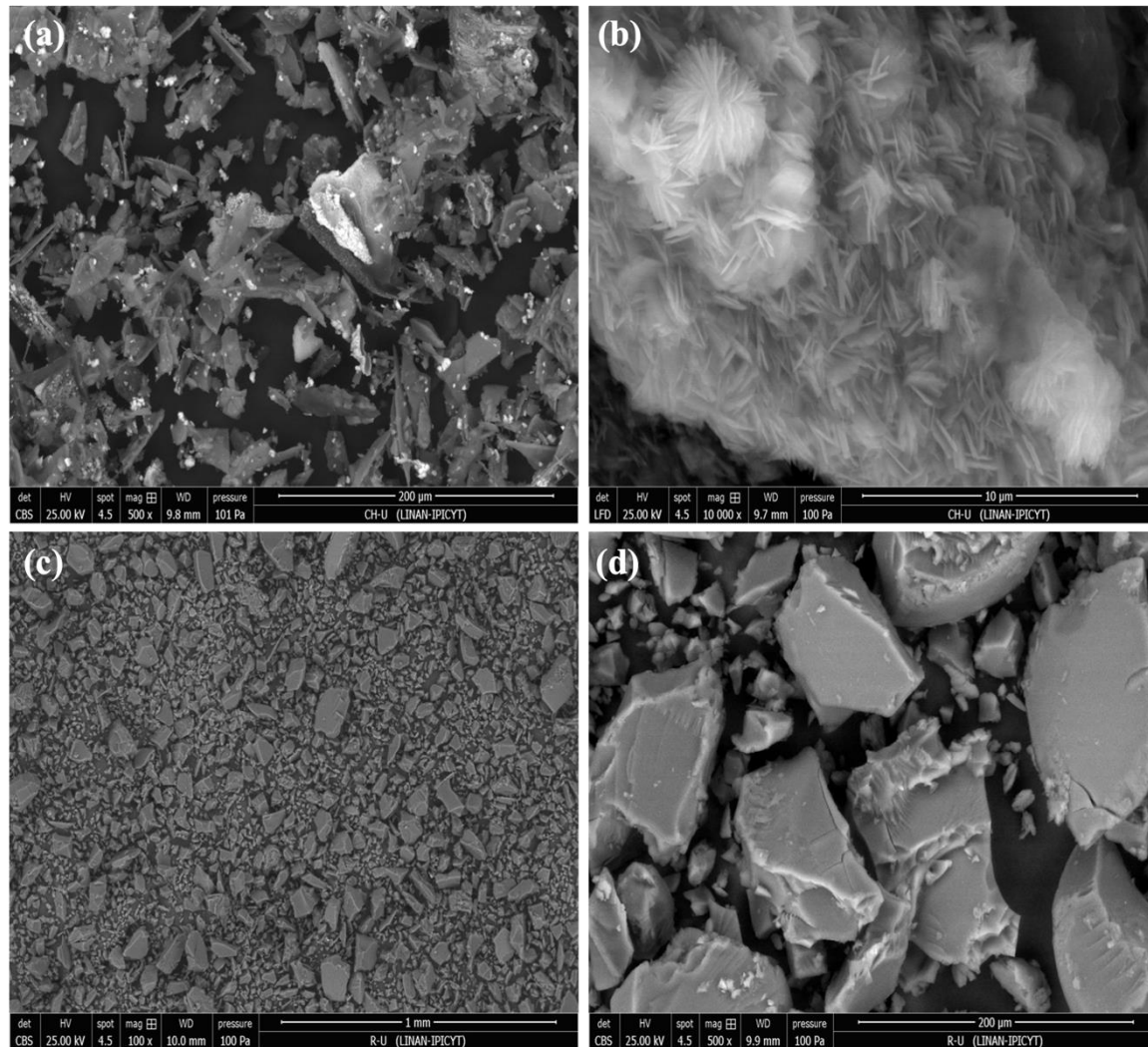


Figura 21 Fotomicrografías de CH-U a)500x b)10000x y R-U c)100x d)500x



Figura 22 Mineral fosfuranilita

En la Figura 23 (a y b) se observan las fotomicrografías de las partículas del carbonizado de hueso saturado de torio (CH-Th) y las partículas de la resina Chelex-100 (c y d) saturadas de torio (R-Th) respectivamente. Ocurre la misma situación que para para las partículas saturadas con uranio, donde se observa una distribución heterogénea de la composición química para CH-Th y una distribución homogénea para R-Th (c). A través de la magnificación observamos que no hay una microprecipitación como fue el caso del carbonizado saturado con uranio (CH-U), sino que hay una adsorción dentro de la matriz de la hidroxiapatita, caso similar para la resina, donde podemos ir observando una permeabilidad que es una propiedad común de los polímeros donde dicha sustancia (en este caso uranio y torio) puede difundirse a un lugar donde la concentración es menor (Martínez y Artés, 2005).

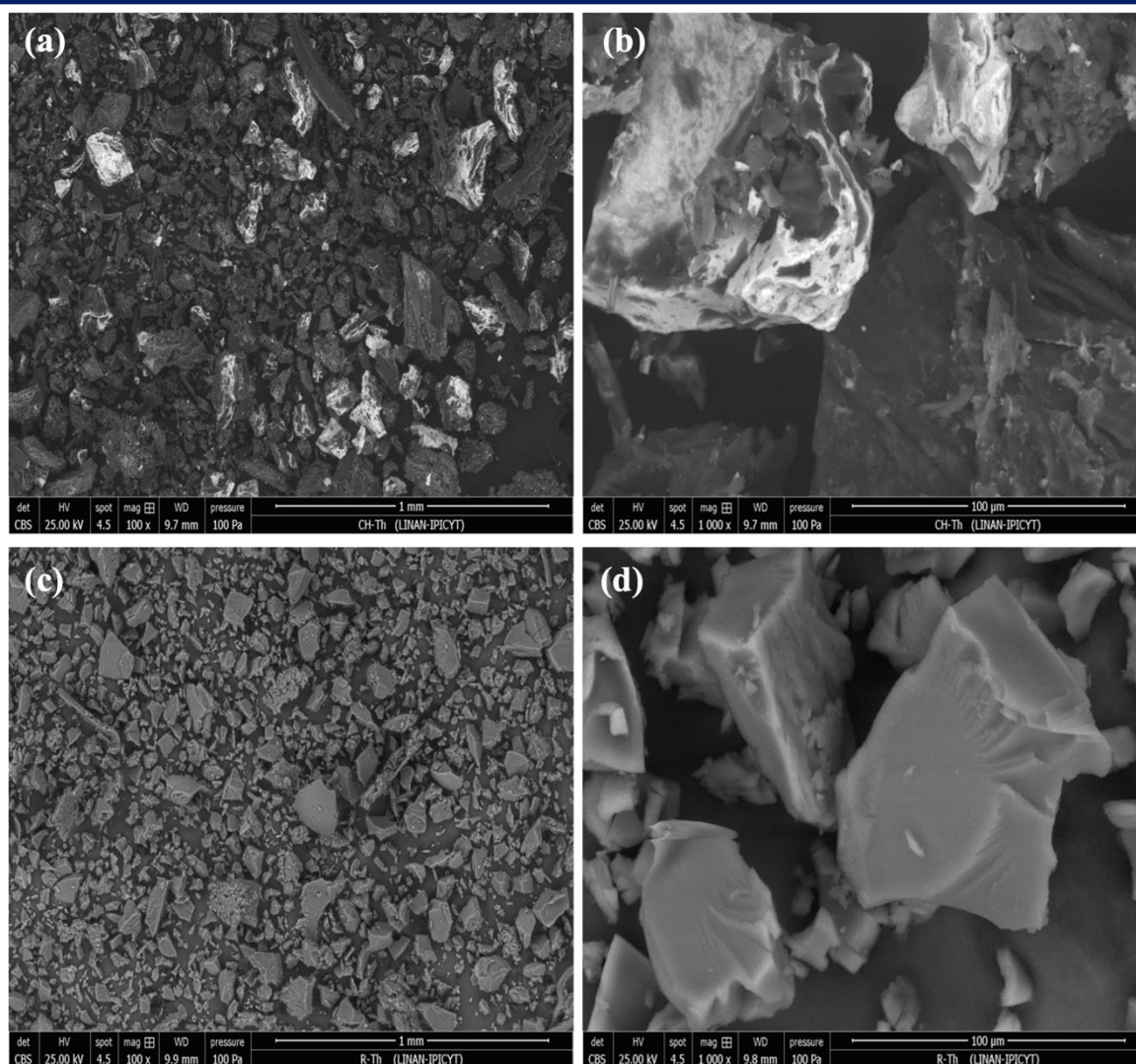


Figura 23 Fotomicrografías de CH-Th a)100x b)1000x y R-Th c)100x d)1000x

La composición química elemental de la superficie de CH y R (Figura 24) se determinó por microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplado al microscopio electrónico de barrido (SEM). El análisis elemental obtenido por este método reveló que el carbonizado de hueso está constituido por los elementos P, Ca, C, O, y Mg. Esto se debe a que los principales componentes del carbonizado de hueso son minerales del grupo de las apatitas $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl},\text{OH})_2]$ entre ellos la hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. Además, contiene carbón y calcita $[\text{CaCO}_3]$ (Wilson et al., 2003; Medellín-Castillo, 2006; Medellín-

Castillo, 2009), Otros componentes del carbonizado de hueso en mucha menor cantidad son los silicatos y magnesio. El magnesio puede provenir de la sustitución de los iones calcio en la estructura de las apatitas (Medellín-Castillo, 2009).

Para el caso de la resina solo observamos los elementos C, O y Na , provenientes de los grupos carboxílicos y la forma sódica en que se encuentra esta resina en específico.

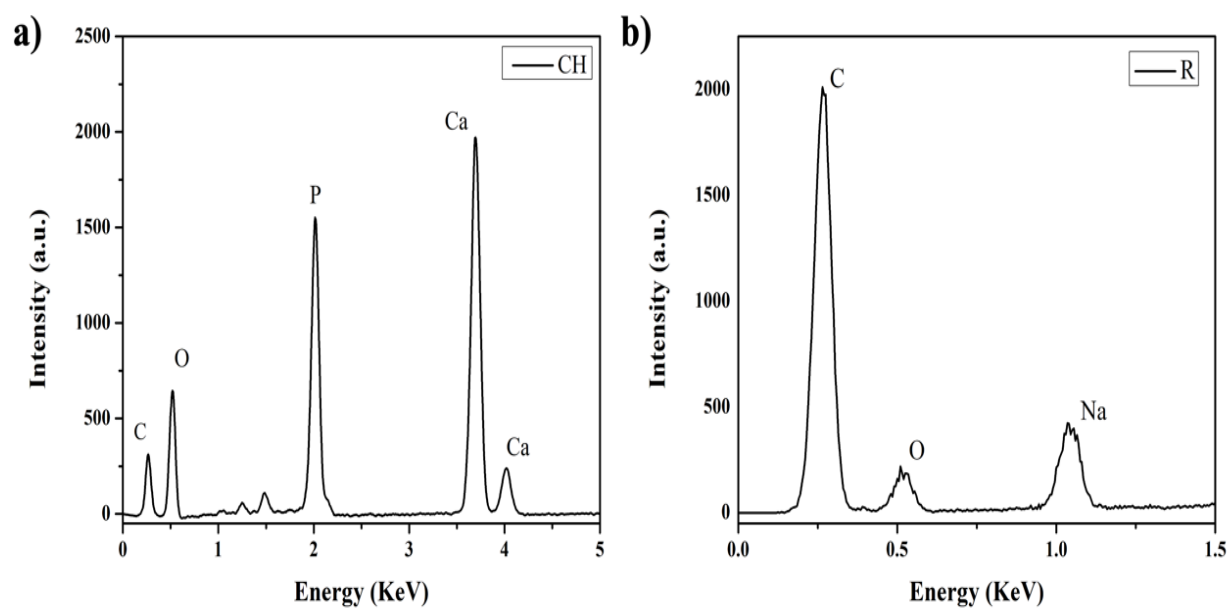


Figura 24 Microanálisis por EDX correspondiente al análisis puntual en una partícula de:
 (a) Carbonizado de hueso y (b) Resina Chelex-100

Por otro lado, el EDS de la Figura 25 muestra la presencia de uranio y torio en el carbonizado de hueso y resina Chelex-100 respectivamente.

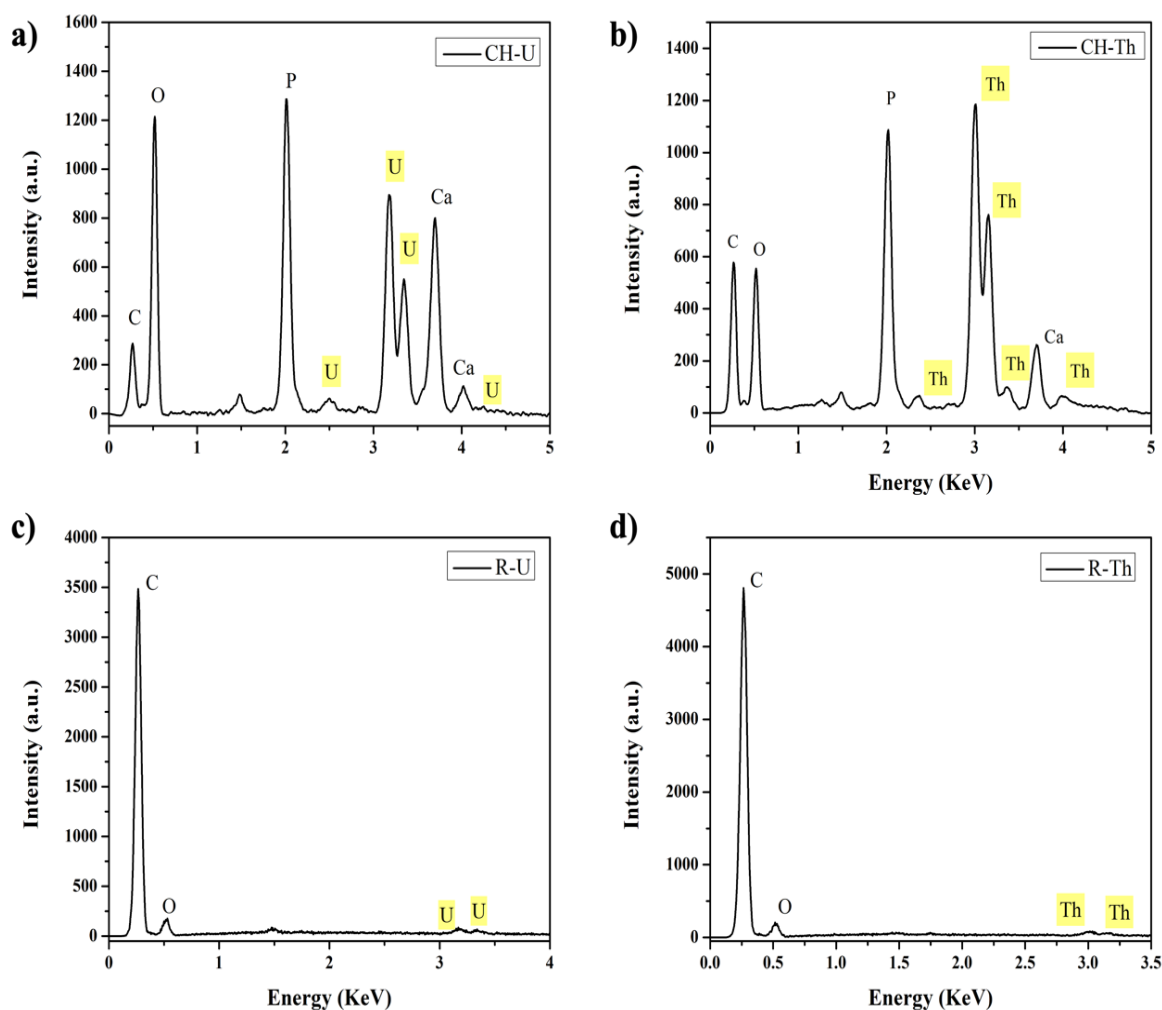


Figura 25 Microanálisis por EDX correspondiente al análisis puntual en una partícula de:

(a) CH-U; (b) CH-Th; (c) R-U y (d)R-Th

El mapeo de la composición química elemental de una partícula de carbonizado de hueso saturada con uranio y torio a la misma concentración (100 mg/L) se puede observar en la Figura 26, donde efectivamente ocurre una adsorción de ambos elementos, atribuyendo una mayor afinidad para Th con 10.2 % en peso y 8.06 % en peso para U. Además que se sigue observando la cristalización, probablemente a la complejación que ocurre con el ion uranilo (UO^{2+}) y los fosfatos de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) proveniente de la hidroxiapatita, mientras

que, para el caso de Th, la superficie se mantiene sin alteraciones. El microanálisis por EDX de la misma partícula se puede observar en la Figura 27.

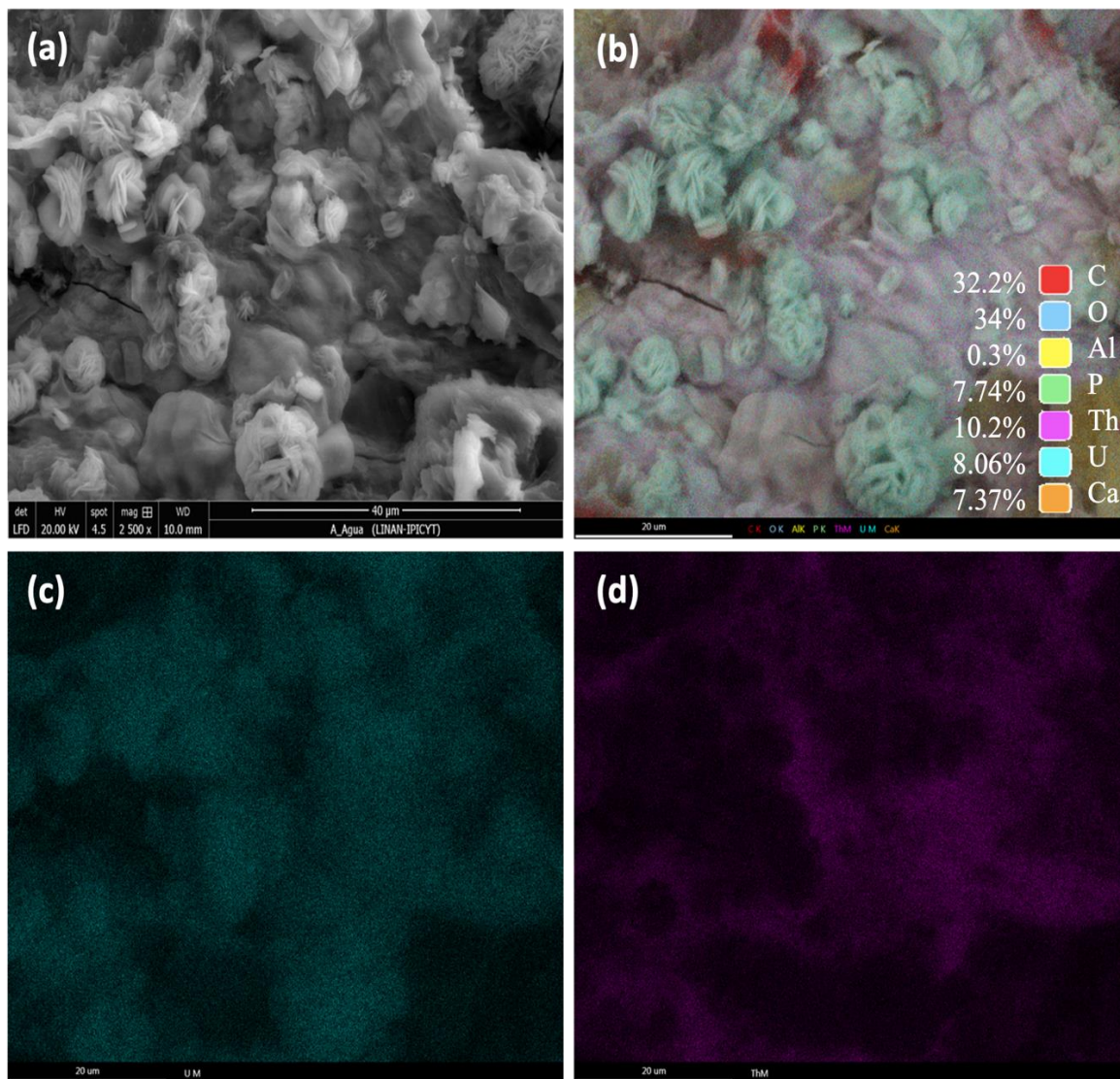


Figura 26 Distribución espacial de U y TH y su superposición sobre una partícula de CH:

(a) Fotomicrografía obtenida con electrones secundarios (SE) (b) Distribución química

(c) Distribución de U (d) Distribución de Th

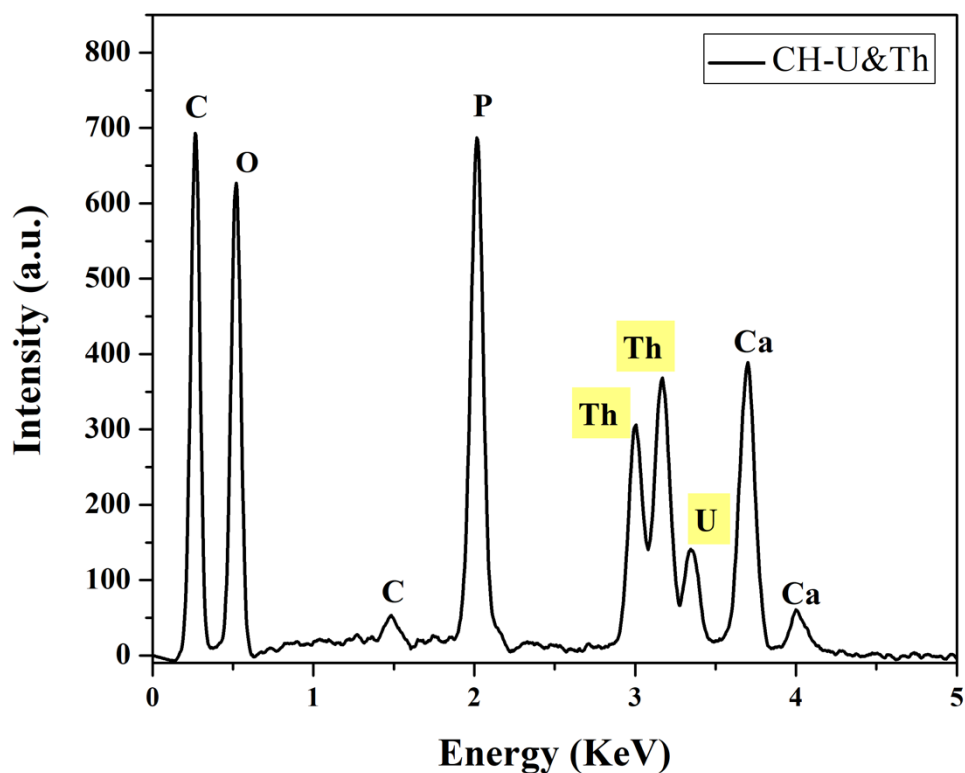


Figura 27 Microanálisis por EDX correspondiente al análisis en una partícula de CH-U&Th

Finalmente, se puede observar en la Figura 28 el caso del mapeo de la composición química elemental de una partícula de resina Chelex-100 saturada con uranio y torio a la misma concentración (100 mg/L). De primera instancia, corroboramos la adsorción de ambos elementos gracias al microanálisis EDS de dicha partícula (Figura 29) además, de apreciar el mismo comportamiento físico de una permeabilidad para ambos elementos, donde al igual que en el carbonizado de hueso, obtiene una mayor afinidad para el torio que para el uranio con un porcentaje de peso de 2% y 0.81% respectivamente. Por lo tanto, se puede decir, que el carbonizado de hueso es mas afin para el uranio que el torio.

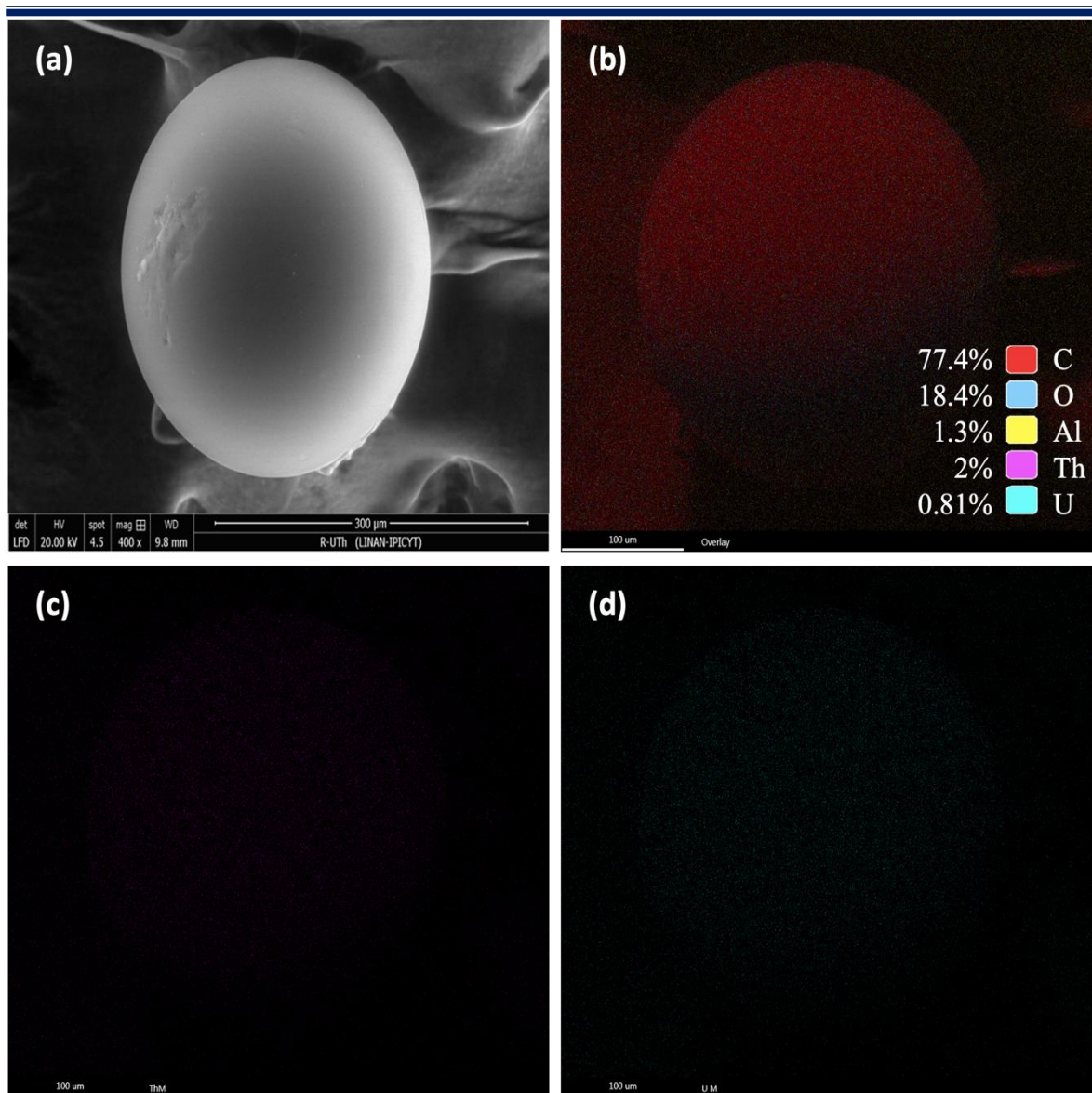


Figura 28 Distribución espacial de U y Th y su superposición sobre una partícula de R (a) Fotomicrografía obtenida con electrones secundarios (SE) (b) Distribución química (c) Distribución de Th (d) Distribución de U

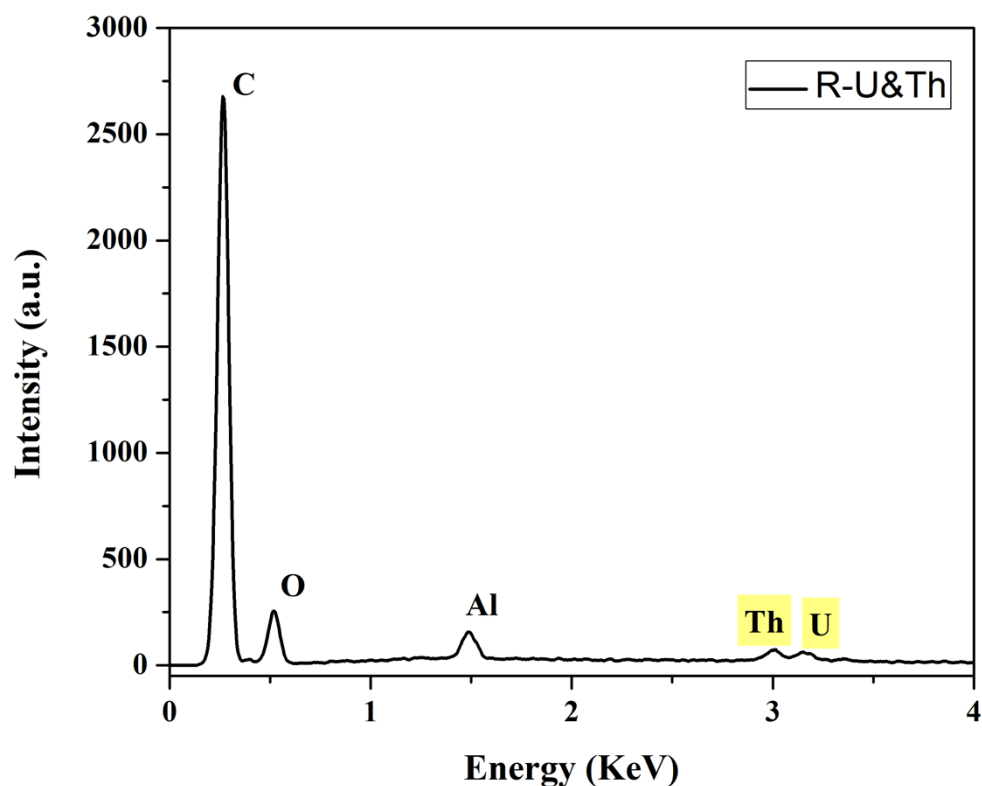


Figura 29 Microanálisis por EDX correspondiente al análisis en una partícula de R-U&Th

6.2.5 Análisis por espectroscopia infrarroja

Este análisis se realizó para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie del carbonizado de hueso y la resina Chelex-100. En la Figura 30 se muestran los espectros infrarrojos de las muestras CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th. Donde en primera instancia se distingue el pico de Ca^{2+} en la banda 561 cm^{-1} seguido de los picos específicos correspondientes a las vibraciones del grupo PO_4^{3-} que se encuentran ubicados en las bandas $600, 961$ y 1016 cm^{-1} (Rojas-Mayorga et al., 2015b). Por otro lado, las bandas ubicadas en 1411 y 1452 cm^{-1} se atribuyen al grupo CO_3^{2-} (Chen et al., 2008; Rojas-Mayorga et al., 2015b; Sangeeta-Patel et al., 2015) y el grupo OH^- que se encuentra en los 3568 cm^{-1} (Rebelo

y Ferreira, 2017). Las bandas con número de onda de 1635 y 3296 cm^{-1} son características del agua adsorbida (Mourabet et al. 2015; Rebelo y Ferreira, 2017). Finalmente, las bandas de C=O y C=C (proteína y colágeno) fue asignada al número de onda 1558 cm^{-1} correspondiente a la fase orgánica de material óseo (Tovar-Gómez et al., 2013; Rojas-Mayorga et al., 2015b; Sangeeta-Patel et al., 2015; Bedin et al., 2017; Zuñiga- Muro et al., 2017). Después del tratamiento térmico, la banda de proteína y colágeno se atenúa debido, principalmente, a la degradación de la matriz orgánica. Por el contrario, se observa que la banda correspondiente al grupo PO_4^{3-} del espectro del hueso saturado con Th incrementó su intensidad posiblemente a un intercambio iónico entre el grupo PO_4^{3-} y Th^{4+} , mientras que se observa una disminución en la intensidad de la misma misma banda para la muestra de CH-U&Th.

Las bandas en el espectro infrarrojo de estos grupos son distintivas de la hidroxiapatita la cual se encuentra presente en los huesos de los animales y es el compuesto principal al que se le atribuye la capacidad de adsorción de los huesos carbonizados.

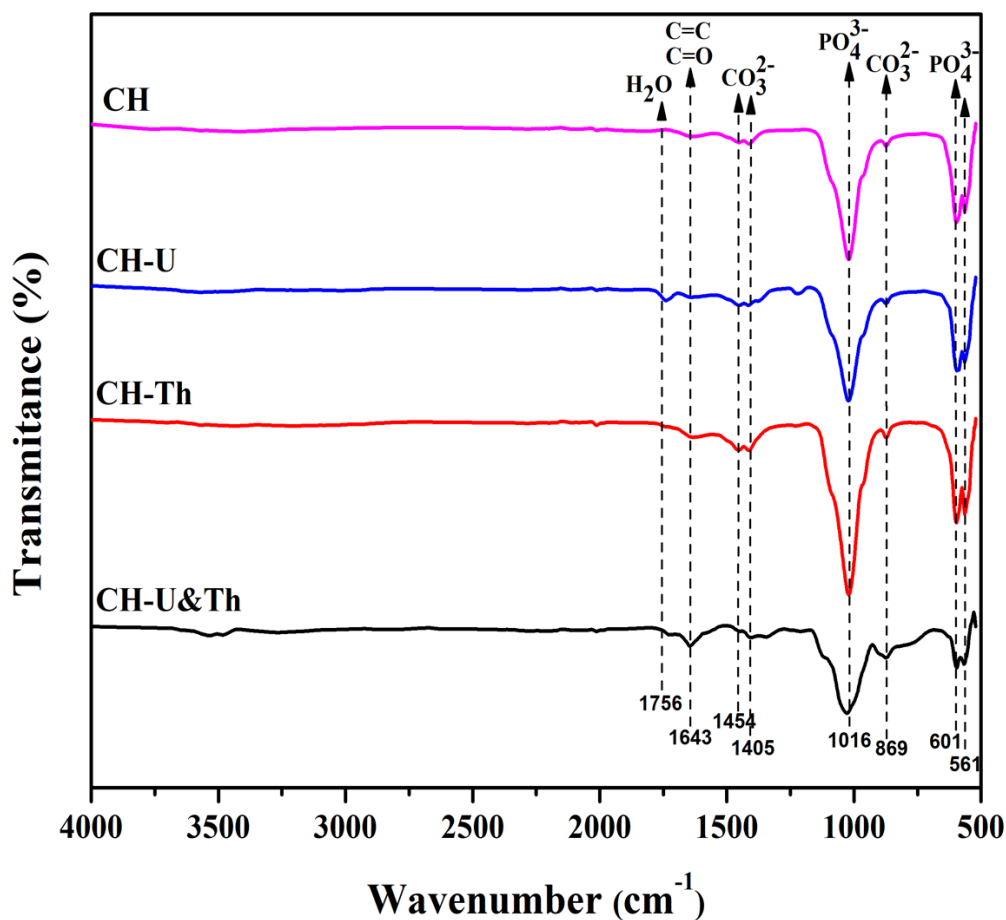


Figura 30 Espectros infrarrojos de las muestras CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th

Los análisis correspondientes para las muestras R, R-U y R-Th y R-U&Th se muestran en en la Figura 31. Para el caso de la muestra R-U&Th, la banda ubicada en 3456 cm^{-1} , es atribuida a la vibración del enlace N-H, la cual desaparece en los espectros con el material saturado, indicando el intercambio iónico en los grupos del ácido iminodiacético respectivamente. Seguidamente las dos bandas observadas entre 2938 y 2845 cm^{-1} se atribuyeron al estiramiento simétrico y no simétrico del enlace C-H con el carbonilo. Posteriormente se observa la aparición de dos bandas en el rango de 1600 y 1800 cm^{-1} que indican la desionización de los grupos carboxílicos y por lo tanto la adsorción de dichos

radionúclidos (Lausanne & Kiadr, 1996). Los enlaces C = C y C = N correspondiente a los grupos de los anillos piridínicos se observan en el rango de la longitud de onda 1.500 – 1.400 cm^{-1} (Ulloa, 2020). Finalmente, la banda en 820 cm^{-1} corresponde a los copolímeros de divinilbenceno (Matsuda *et al.*, 1987).

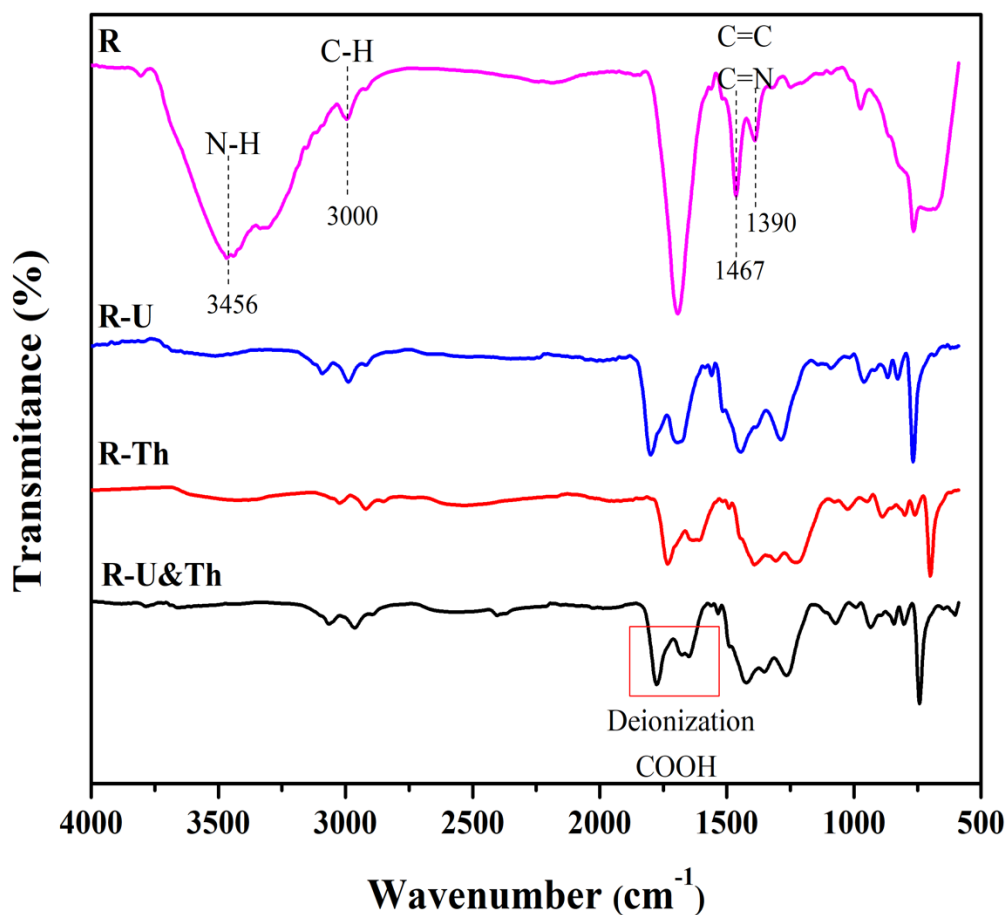


Figura 31 Espectros infrarrojos de las muestras R, R-U, R-Th y R-U&Th

6.2.6 Análisis por espectroscopía Raman

Las señales distintivas del óxido de grafeno, designadas como bandas D y G en este caso proveniente del carbonizado del hueso, fueron observadas a 1350 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} (Figura 32), las cuales corresponden a la hibridación de los átomos de carbono sp^2 y sp^3 .

En los cristales naturales ocurre la aparición de la banda D, esta banda se relaciona con defectos estructurales presentes en el carbonizado de hueso (Saiful Badri et al., 2017) y, se relaciona con vacancias en el material, límites de grano y los bordes presentes en las capas del grafito (Sharma et al., 2021).

La banda D o también conocida como banda de defecto, está vinculada con la pérdida de simetría originada por el tamaño limitado de los cristales de grafito, o bien por la vibración de estiramiento presente en los enlaces hibridados, tanto del tipo sp^2 como sp^3 , en los átomos de carbono. Por lo tanto, esta banda se ha atribuido a defectos de heteroátomos (O, H, N, por ejemplo) o defectos estructurales (Bassez y Rouzaud, 1985).

La magnitud de la banda G corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces hibridados de carbono C-C tipo sp^2 (Kasztelan et al., 2021). La presencia de esta banda es característica de materiales con presencia de grafito, que han alcanzado un grado de cristalinidad, es decir, esta es la banda que caracteriza al grafito como mineral.

A medida que progresa el proceso de metamorfismo, la banda se vuelve más aguda y su intensidad aumenta. (Beysac et al., 2002). En muestras poco grafitizadas como el carbón y la antracita, esta banda se ensancha y disminuye su intensidad, hasta llegar a estar ausente en materiales completamente amorfos.

La posición, ancho e intensidad de las bandas Raman se determinan con precisión por medio del proceso de deconvolución, al ajustar las bandas Raman con curvas de Lorentz. El valor del ratio de las intensidades de las bandas I_D/I_G corresponde a una mayor deformación o desorden en la estructura de la capa de grafeno.

Las relaciones I_D/I_G no difieren mucho entre sí, los valores ligeramente inferiores de la relación indican una reducción baja y además pueden indicar una recuperación parcial de la red de carbono hibridizado sp^2 o una complejación de los cationes uranio y torio con los fosfatos de la matriz hidroxiapatita.

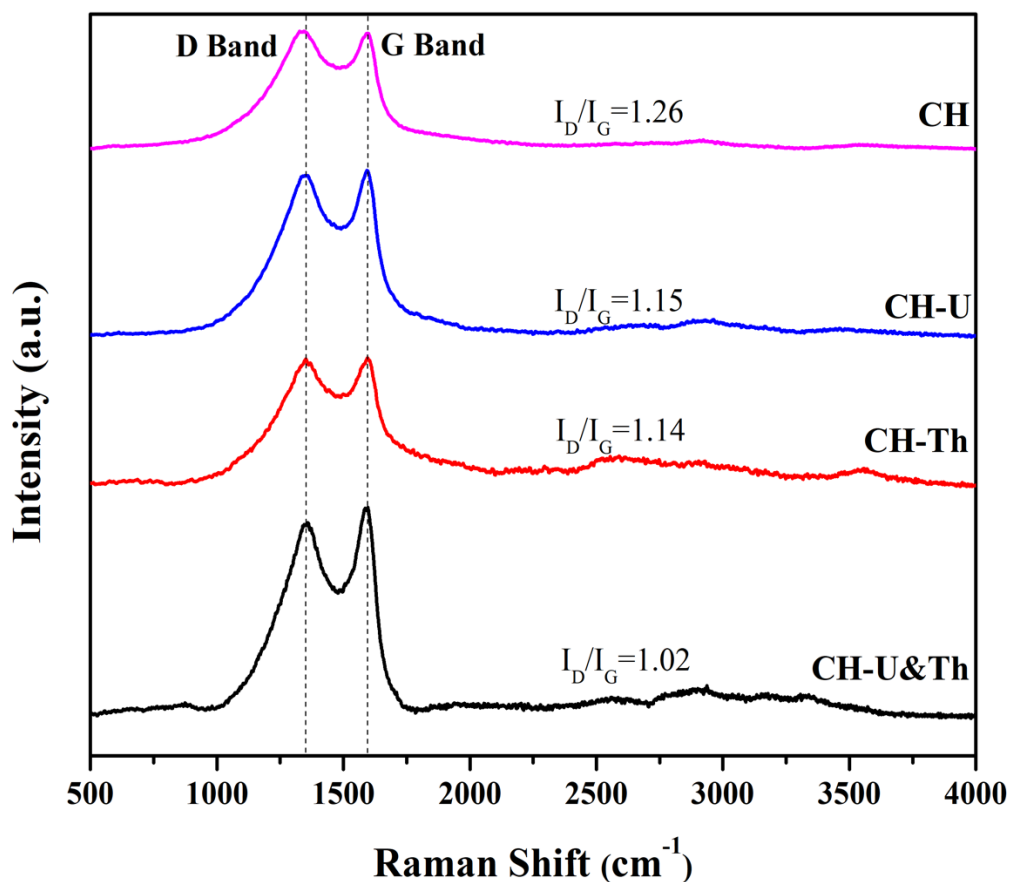


Figura 32 Espectros RAMAN de las muestras CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th

Por otra parte, los espectros Raman para las muestras R, R-U, R-Th y R-U&Th se observan en la Figura 33. Donde la vibración simétrica del grupo CH_2 en el eter se puede observar en las bandas correspondientes a 2900 cm^{-1} y 2840 cm^{-1} . La vibración de los enlaces C-H en el anillo aromático con deformación adentro y fuera del plano se atribuyen a la banda en 3069 cm^{-1} , el grupo amida primario puede observarse en la banda de 1561 cm^{-1} , mientras

que la amina terciaria se encuentra en las bandas de 1100 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} , por último, la banda correspondiente a 901 cm^{-1} se atribuye a la vibración del anillo epóxico de los enlaces C-O-C (Rueda *et al.*, 2013).

Es importante destacar que hay un aumento significativo en las intensidades de las bandas de vibración para la muestra saturada con uranio y torio a la vez. Esto puede atribuirse al alto grado de polarizabilidad que se genera una vez los iones UO^{2+} y Th^{4+} son adsorbidos por la resina polimérica.

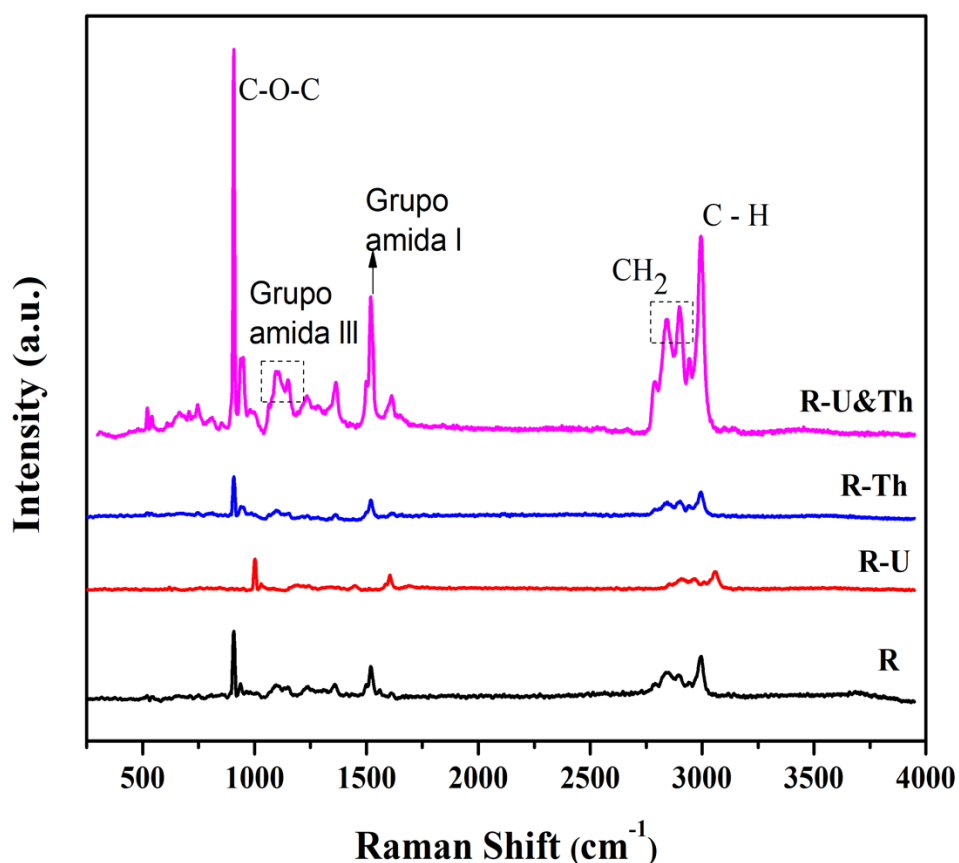


Figura 33 Espectros RAMAN de las muestras R, R-U, R-Th y R-U&Th

6.2.7 Análisis termogravimétrico

A continuación, se presentan los resultados del análisis termogravimétrico realizados en muestras de hueso de pez diablo, así como en muestras de carbonizado de hueso sin saturar, y carbonizado de hueso saturado con UO^{2+} y Th^{4+} .

La Figura 34 presenta tanto la curva que indica cómo cambia el peso como la curva que representa la velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura para la muestra del hueso del pez diablo. Se observa que ocurre un porcentaje de pérdida de peso del 31%, lo cual se debe principalmente a la descomposición de la materia orgánica cuando se somete al proceso de calcinación a una temperatura aproximada de ≈ 550 °C.

La velocidad de pérdida de peso indica 3 pasos, donde la primera pérdida del 10% en el peso ocurre a temperaturas inferiores a 100 °C, lo cual está relacionada con la eliminación de humedad. Entre los 250 y 600 °C se produce una segunda reducción de peso del 15%, que corresponde a la descomposición térmica de las sustancias orgánicas, como proteínas, grasas y colágeno. (Ooi et al., 2007; Rojas-Mayorga et al., 2015b; Bedin et al., 2017). Finalmente a una temperatura de 700 °C se presenta una ligera curva que se atribuye a la descomposición de los carbonatos en el carbonizado de hueso (640-900 °C) o bien a la deshidroxilación de la hidroxiapatita (600-800 °C) (Figuereido *et al.*, 1999) con un 6% de la pérdida de peso, alcanzando el equilibrio en la pérdida de peso del material a los 900 °C. Kanchana et al. (2010) sintetizaron muestras de hidroxiapatita por el método gel y caracterizaron por análisis termogravimétrico muestras saturadas y sin saturar con NaF. Descubrieron que la pérdida de peso entre los 450 y 970 °C se debe a la descomposición de la hidroxiapatita en fases de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ($\beta\text{-TCP}$) y CaO .

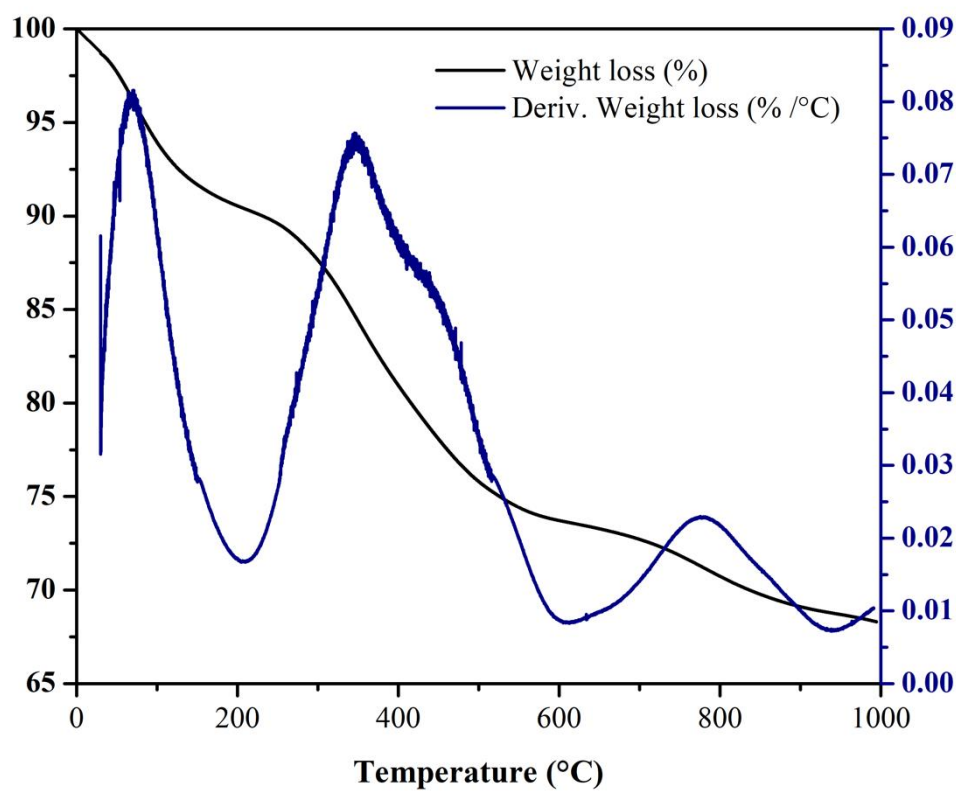


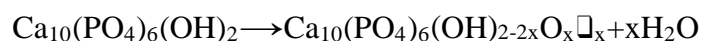
Figura 34 Curvas de análisis termogravimétrico para la muestra de hueso natural

En un estudio por Cruz-Briano et al. (2022) se estudió el efecto de temperatura en el proceso de síntesis para obtener carbonizado de hueso de pez diablo, donde a temperaturas entre 400 y 500 °C obtuvieron un porcentaje de pérdida de peso del 23.7 y 16 %. En relación a esto, el porcentaje de 18 % de la pérdida de peso para el carbonizado de hueso utilizado en este estudio (Figura 35) coincide con los valores reportados previamente.

Por lo tanto, la muestra de hueso puro obtuvo casi el doble de pérdida de peso con respecto al carbonizado el hueso, pasando de un 31 a un 18 % de pérdida, esto debido a que contiene un mayor contenido de humedad y materia orgánica, que pierde en gran medida durante el proceso de pirólisis a 500 °C (Medellín-Castillo et al., 2020).

Posteriormente, las muestras CH-U, CH- Th y CH-U&Th presentaron porcentajes de pérdida de peso mayores, que fueron de 22, 29, 38.5 % respectivamente, la diferencia de porcentajes de pérdida de peso entre el carbonizado de hueso sin saturar y estas muestras saturadas se debe a la adsorción de uranio y torio sobre el carbonizado de hueso. Los cuales coinciden con la relación de porcentaje en peso obtenidos por medio de SEM acoplado a EDS.

Por otro lado, se puede observar en la siguiente reacción el proceso de deshidroxilación, la hidroxiapatita pierde OH⁻ durante el tratamiento térmico y este proceso está dado por (Rojas-Mayorga et al., 2013) donde □ es una vacante. Este proceso de deshidroxilación puede comenzar a 600-800 °C dependiendo de las condiciones de funcionamiento del tratamiento térmico.



Debido a esto y a la formación de nuevos complejos de los los iones UO²⁺ y Th⁴⁺ con los fosfatos presentes la matriz de la hidroxiapatita se observa un desplazamiento en la velocidad de pérdida de peso hacia temperaturas menores de 338 °C para el torio y 444 °C para el uranio. Mientras que la descomposición térmica de las sustancias orgánicas, como proteínas, grasas y colágeno también se ven desplazadas en el rango de 150 y 220 °C para las muestras saturadas con uranio y torio.

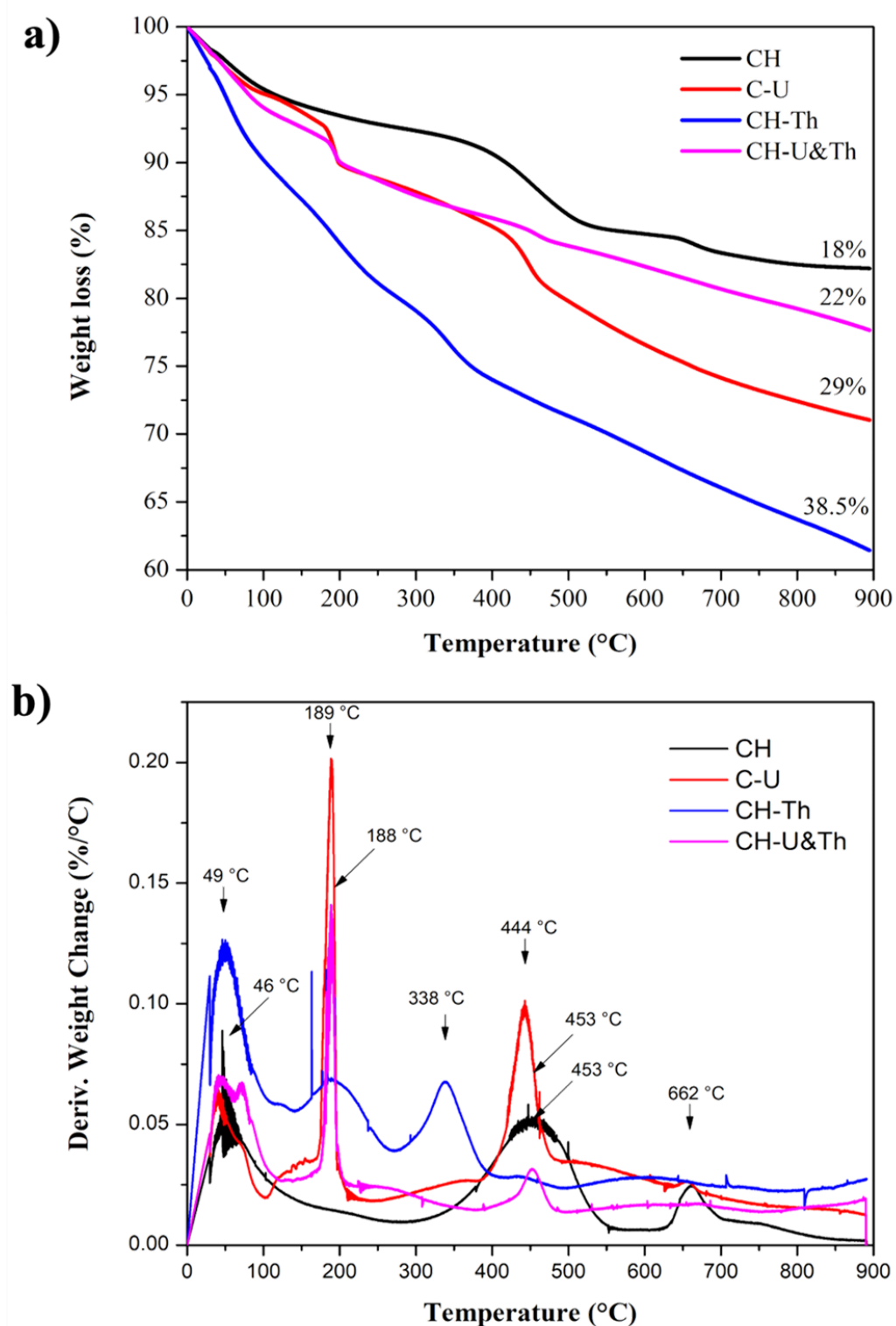


Figura 35 Curvas del análisis termogravimétrico de las muestras CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th (a) % de pérdida de peso (b) Velocidad de pérdida de peso

Para el caso de la resina chelex 100, la pérdida en porcentaje en peso entre las muestras R, R-U, R-Th y R-U&Th fue de 80.5, 85.5, 91 y 93 % respectivamente. Donde ocurren a diferentes rangos de temperatura, mostrando tres pasos significativos de pérdida de masa (Figura 36).

La descomposición de las resinas se produjo en tres etapas. En primer lugar, el peso de las resinas se redujo por debajo de la temperatura de 200 C, esta reducción de peso indica la evaporación del agua, se puede relacionar con las muestras que son saturadas al observar que el porcentaje en peso disminuye debido a la adsorción de uranio y torio. A continuación, los grupos funcionales de ácido carboxílico de las resinas se descompusieron en el intervalo de 200-400 C. Por último, los copolímeros de estireno-divinilbenceno de las resinas se destruyeron por encima de la temperatura de 400 C. Estos resultados son similares a estudios anteriores (Juang *et al.*, 2002, Nezu *et al.*, 2003). Donde se observa que para las muestras R-U y R-Th en esta etapa ocurrió un porcentaje mayor de 30 y 35 % a comparación de la resina pura que fue de 15 %, esto puede relacionarse a que efectivamente tanto uranio como torio actuaron como grupos quelatantes para la adsorción de dichos contaminantes presentes en las muestras de agua.

Por otro lado parece ser que para la muestra R-U&Th la adsorción de uranio y torio se dio por medio de los grupos funcionales de ácido carboxílico, perdiendo un 65 % de peso a comparación de la resina pura que fue del 10%.

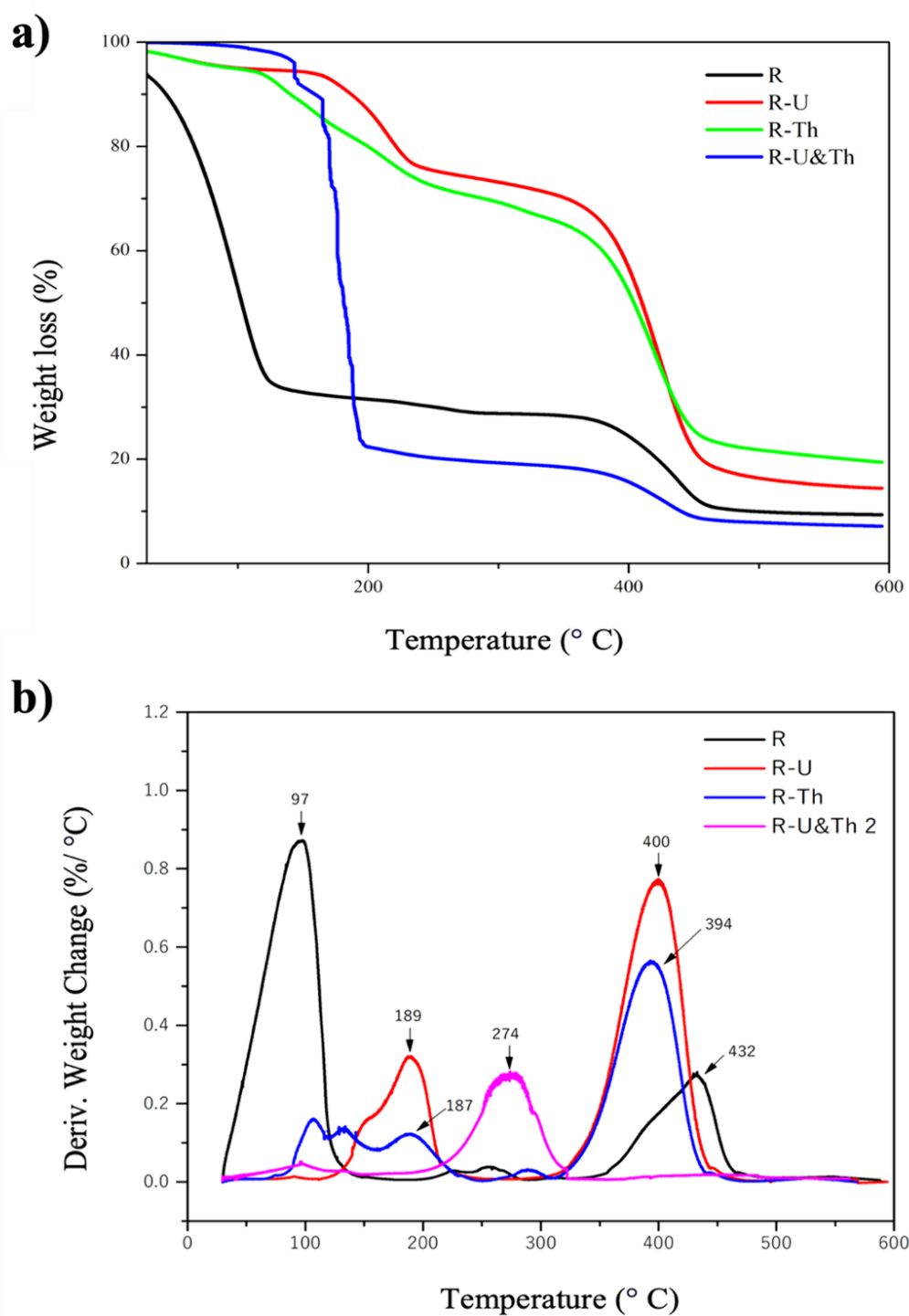


Figura 36 Curvas del análisis termogravimétrico de las muestras R, R-U, R-Th y R-U&Th

(a) % de pérdida de peso (b) Velocidad de pérdida de peso

6.2.8 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X para el carbonizado de hueso observado en la Figura 35, demuestra que la fase cristalina predominantemente detectada se asigna a la hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, con un tamaño de cristalito obtenido de 11.86 nm por medio de la ecuación de Scherrer como fue descrito en la sección 4.3.8.

Los picos obtenidos de alta intensidad para la hidroxiapatita en los planos cristalográficos (002), (210), (211), (221), (222), (213), (004) están ubicados en $2\theta = 26.01^\circ$, 29.365° , 31.865° , 49.512° , 53.196° , donde coinciden perfectamente con la tarjeta cristalográfica n° 01-86-1199 para la hidroxiapatita del Comité Conjunto de Normas de Difracción de Polvos (JCPDS).

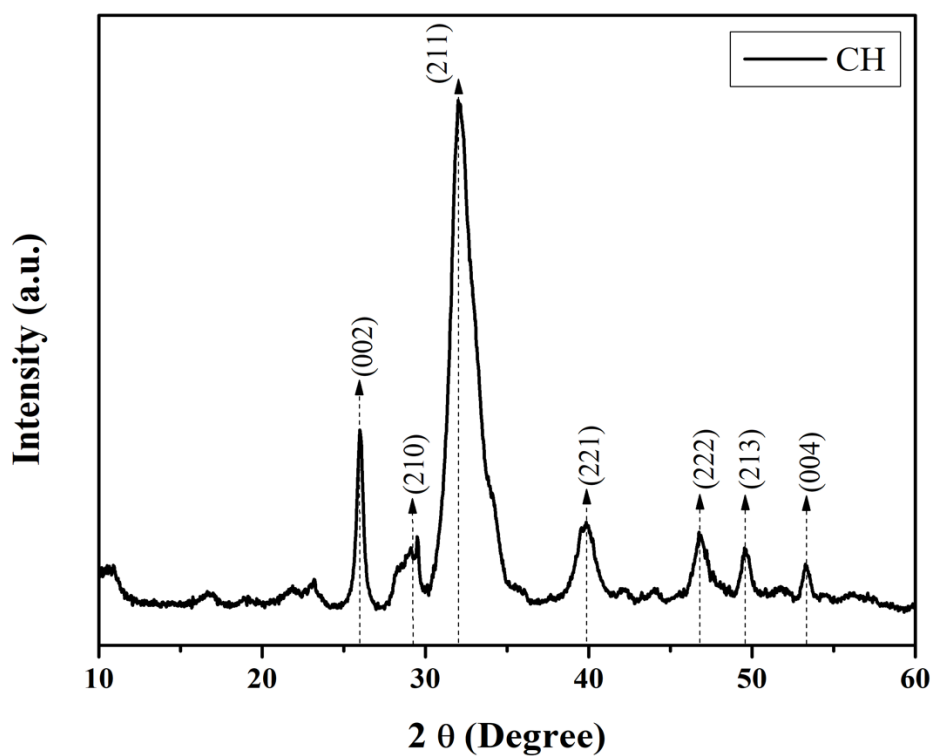


Figura 37 Patrón de difracción de rayos X de CH

El patrón de difracción correspondiente para las muestras CH, CH-Th, CH-U y CH-U&Th se observa en la Figura 38, donde se obtuvieron los tamaños de cristalito de 13.30 nm, 8.24 nm, 53.17 nm y 49.18 nm respectivamente. Ahora se puede decir con mayor certeza que el carbonizado de hueso saturado con uranio obtiene un tamaño de cristalito cuatro veces mayor que cuando no lo esta. Debido a esto, se decidió indexar este patrón de difracción de la muestra CH-U para verificar si existe la formación de una nueva fase cristalina. Por otro lado, para el caso de CH-Th no ocurre la formación de cristales, al contrario, pierde tamaño el cristalito, pasando de 13.30 a 8.24 nm. Finalmente cuando es saturado con U y Th a la vez esta obtiene un tamaño de cristalito de 49.18, debido a la complejación de los iones uranilo con la hidroxiapatita.

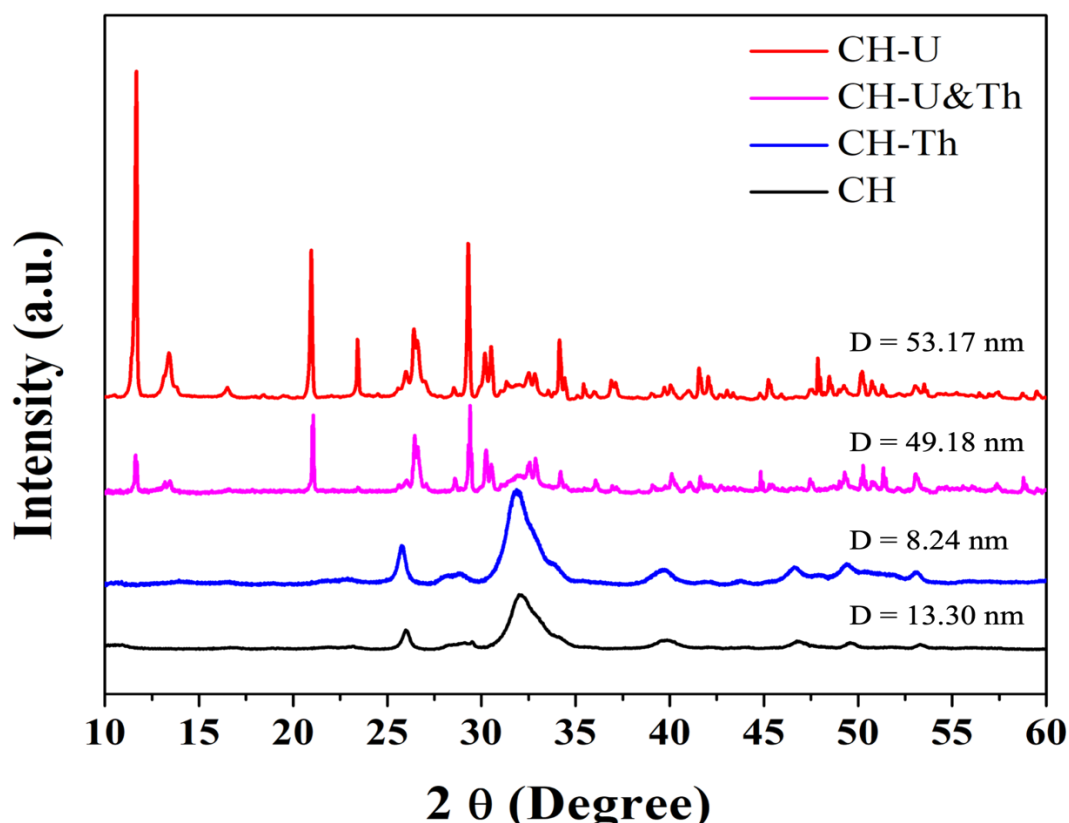


Figura 38 Patrón de difracción de rayos X de CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th

En las fotomicrografías por SEM se observaba la formación de cristales sobre el carbonizado de hueso cuando era saturado con uranio, con ayuda del programa Xpert Highscore Plus, el patrón de difracción se pudo indexar para posteriormente compararlo con una base de datos de 600,000 patrones de difracción. El resultado reveló la formación de dos nuevas fases cristalinas, brushita y autanita (Figura 39). Por un lado, la brushita $[\text{Ca}(\text{PO}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$ represento el 70% del la muestra, esto puede atribuirse a una hidratación de la hidroxiapatita, mientras que el 30% se debe a la Autinita $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. (PDF n.º 39-1351). Se observaron los picos de difracción situados a $16,432^\circ$, $20,969^\circ$, $24,571^\circ$, $25,464^\circ$, $27,567^\circ$, $34,263^\circ$, $42,717^\circ$ los cuales pueden asignarse a los planos cristalinos de (101), (002), (102), (200),(201), (103) y (212), como su fórmula lo indica, es un fosfato de uranilo cálcico hidratado, atribuyéndose a la formación de los cristales debido a la precipitación del ion uranilo sobre los fosfatos de la hidroxiapatita.

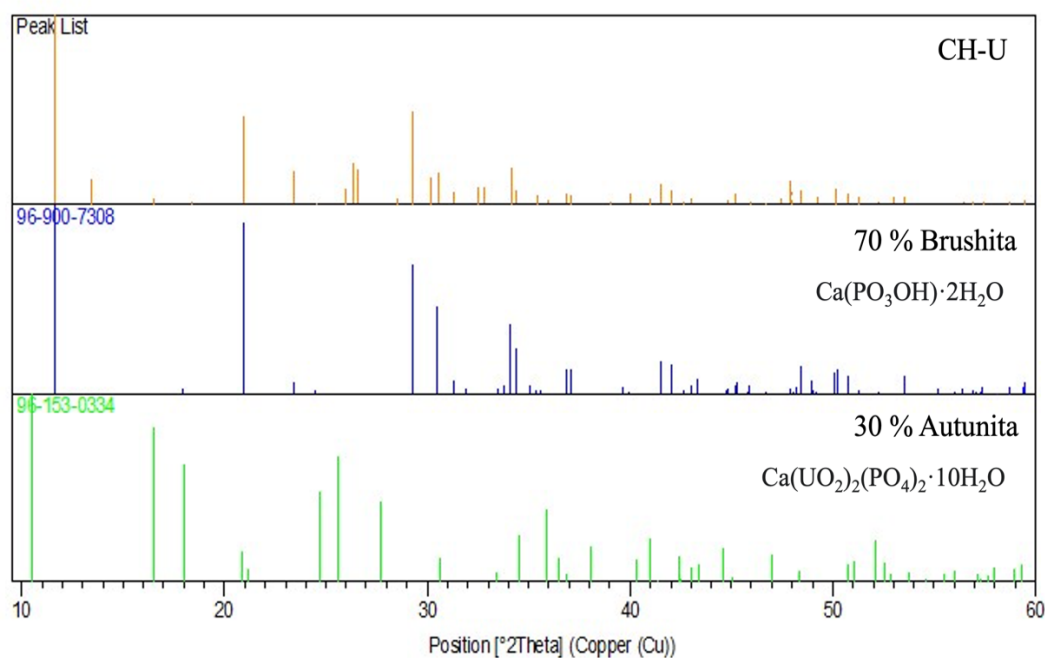


Figura 39 Fases cristalinas del carbonizado de CH-U

Los difractogramas de rayos X de la resina Chelex 100 (Figura 40), muestran principalmente un pico amplio en el ángulo $2\theta = 20.5^\circ$, lo que indica cierto grado de cristalinidad. Es por ello que se obtuvieron los tamaños de cristalito de 1.31 nm, 0.96 nm, 0.85 nm y 1.18 nm para las muestras de R, R-Th, R-U y R-U&Th respectivamente.

Estos valores nos indican que prácticamente no presenta un grado de cristalinidad, esto debido a que es un polímero, además, podemos observar que el tamaño de cristalito disminuye una vez es saturado con U y Th, caso contrario que con el carbonizado de hueso. Por lo tanto, se puede reafirmar que no existe una complejación entre los iones uranio y torio, modificando la matriz de esta a su vez, si no, que la adsorción se da a través de una permeabilidad por intercambio iónico.

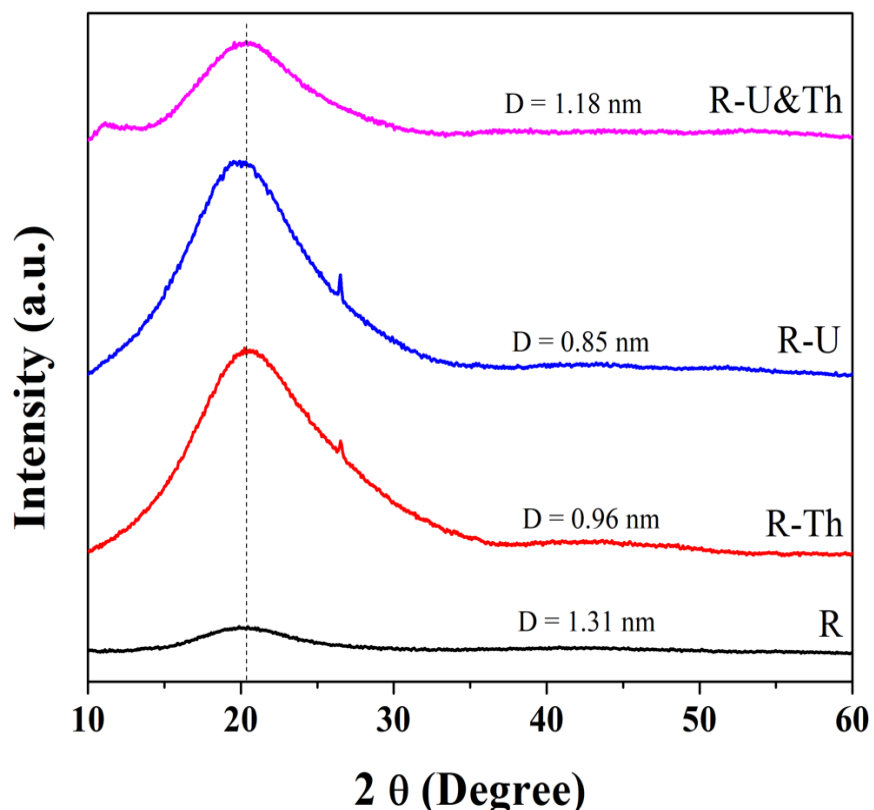


Figura 40 Patrón de difracción de rayos X de R, R-Th, R-U y R-U&Th

6.2.9 Análisis por Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La caracterización por XPS nos permitió determinar la composición química y los estados de oxidación de los elementos que desempeñan los distintos grupos funcionales orgánicos en la adsorción de U^{6+} y Th^{4+} sobre la superficie del carbonizado de hueso y la resina Chelex-100.

La Figura 41 muestra la presencia de elementos típicos que componen la estequiometría de la HAp, es decir, P 2p, Ca 2p y O 1s (Nistor *et al.*, 2004), donde su energía de enlace fue de 133 eV, 347 eV y 531 eV respectivamente.

Después de los experimentos batch reveló los picos de energía de U 4f (380 eV) y Th 4d (675 eV), por lo tanto, el torio tiene una mayor energía de enlace que el uranio y de igual manera, requeriré un mayor gasto energético para la desorción de este mismo debido a su cercanía al núcleo.

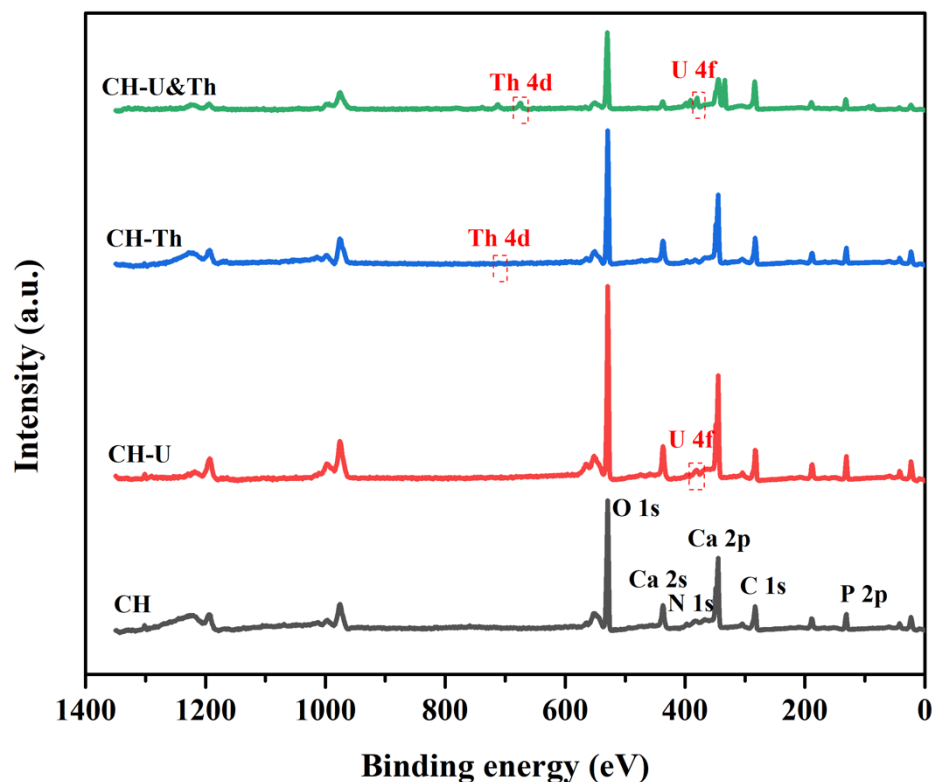


Figura 41 Espectro XPS de las muestras CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th.

La adsorción de iones uranilo en el carbonizado de hueso quedó reflejada en la deconvolución del espectro XPS mostrado en la Figura 45-a, donde reveló dos picos principales a 398 eV y 381 eV correspondientes a U 4f_{7/2} y U 4f_{5/2}, indicando la presencia de U⁶⁺. Además, el pico U 4f_{7/2} se deconvolucionó en dos picos a 381,3 eV y 388 eV que corresponden a U(VI)⁸ y (UO₂)_n(OH)_m^{(2n-m)+} (Dutta *et al.*, 2018).

Por otro lado, la adsorción de iones torio en el carbonizado de hueso quedó reflejada en la deconvolución del espectro XPS mostrado en la Figura 45-b, donde reveló dos picos principales 335 eV para Th 4f_{7/2} y 344 eV para Th 4f_{5/2}, correspondientes a Th⁴⁺. Las energías de los picos de Th 4f indicaban la presencia de torio en forma de ThO₂. También, es posible

que parte del torio estuviera en forma de carburo, ya que el carburo puede formarse en la interfase Th-grafeno a temperaturas elevadas (Sofer *et al.*, 2014)

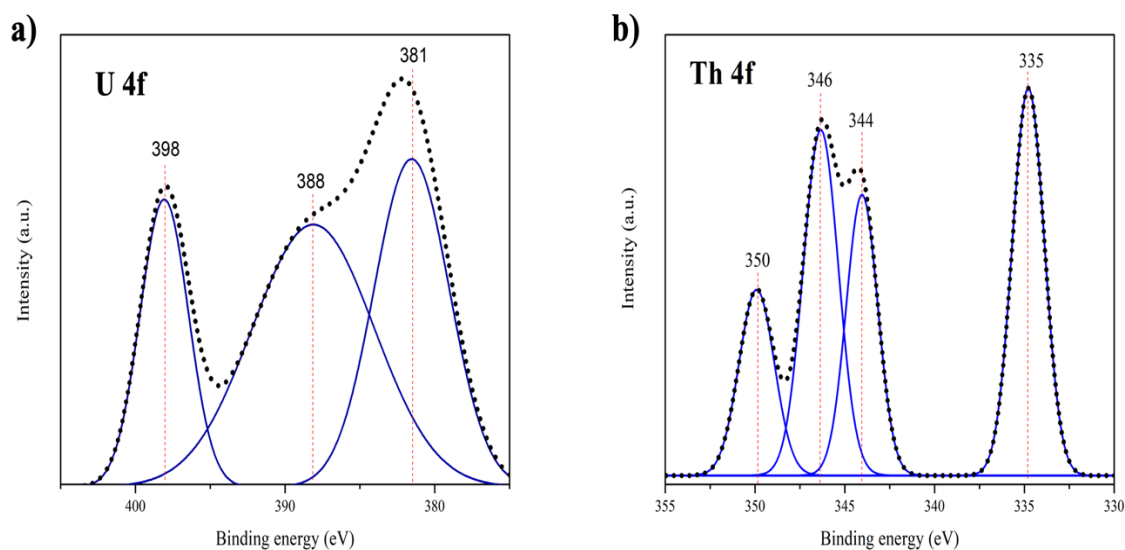


Figura 42 Convolución de carbonizado de hueso después de la adsorción de los iones uranio y torio para las muestras a) CH-U b) CH-Th

La cuantificación de cada elemento para la muestra de carbonizado de hueso saturado con uranio y torio se puede observar en la Tabla 6. Se obtuvo un 20.28 % y 4.20 % de concentración en masa para Th para U respectivamente, donde se puede confirmar una afinidad de cinco veces mayor para la remoción de torio que de uranio. Mientras que los elementos con mayor concentración es el O y C con 24.94% y 30.52% respectivamente, esto se le atribuye al óxido de grafeno que constituye la HAp como se observó en los espectros Raman.

Tabla 6 *Análisis cuantitativo de la muestra CH-U&Th realizado por XPS*

Peak	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
C 1s	284	3.826	12.001	43.61	24.94
O 1s	530	3.484	15.999	40.07	30.52
N 1s	398	3.928	14.007	3.24	2.16
Ca 2s	437	4.391	40.078	4.31	8.23
P 2p	132	3.059	30.974	6.56	9.67
Th 4d	675	5.579	232.038	1.84	20.28
U 4f	380	3.434	238.029	0.37	4.20

El porcentaje de composición elemental para las muestras CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th se muestra en la Figura 43. Solo se observa una diferencia significativa en la muestra CH-U&Th, donde el porcentaje de oxígeno, fósforo y calcio disminuyen, mientras que el carbono aumenta, esto comprueba el intercambio iónico entre el Ca^{2+} de la HAP con el Th^{4+} , mientras que el uranio forma los complejos con los fosfatos.

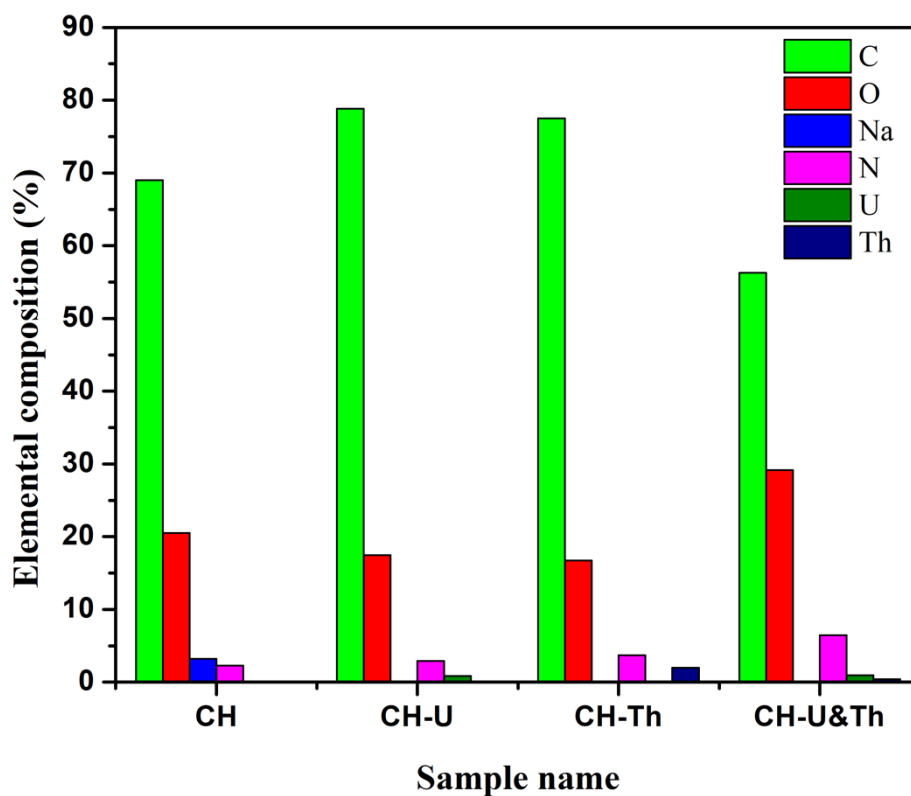


Figura 43 Composición elemental para las muestras CH, CH-U, CH-Th y CH-U&Th

Por otro lado, la Figura 44 muestra la presencia de elementos típicos que componen la matriz de la resina Chelex-100. Estos picos de energía de enlace corresponden a Na 1s (1080 eV), O 1s (530 eV), N 1s (405 eV) y C 1s (282 eV). Los picos O 1s y C 1s se debe a los grupos carboxilicos intrínsecos de la superficie C=O, mientras que Na 1s corresponde a su ión disponible para intercambiar, finalmente, el pico de N 1s atribuido a -NH- correspondiente de las aminas primarias y terciarias que se observaron en los espectros Raman. El análisis sobre las partículas tratadas con uranio y torio después de los experimentos batch reveló los picos de energía de U 4f (387 eV) y Th 4d (350 eV).

Es importante resaltar que para la muestra R-U&Th el torio paso a un nivel energetico 4d, mientras que cuando no esta en competencia con el uranio solo se encontraba en el nivel energetico 4f. Esto quiere decir que al estar en competencia los iones uranio y torio, la resina tiene una mayor seletividad por el torio, formando enlaces mas fuertes debido a su cercancia con el nucleo de la matriz de la resina, esto se ve en su energia de enlace a 682 eV.

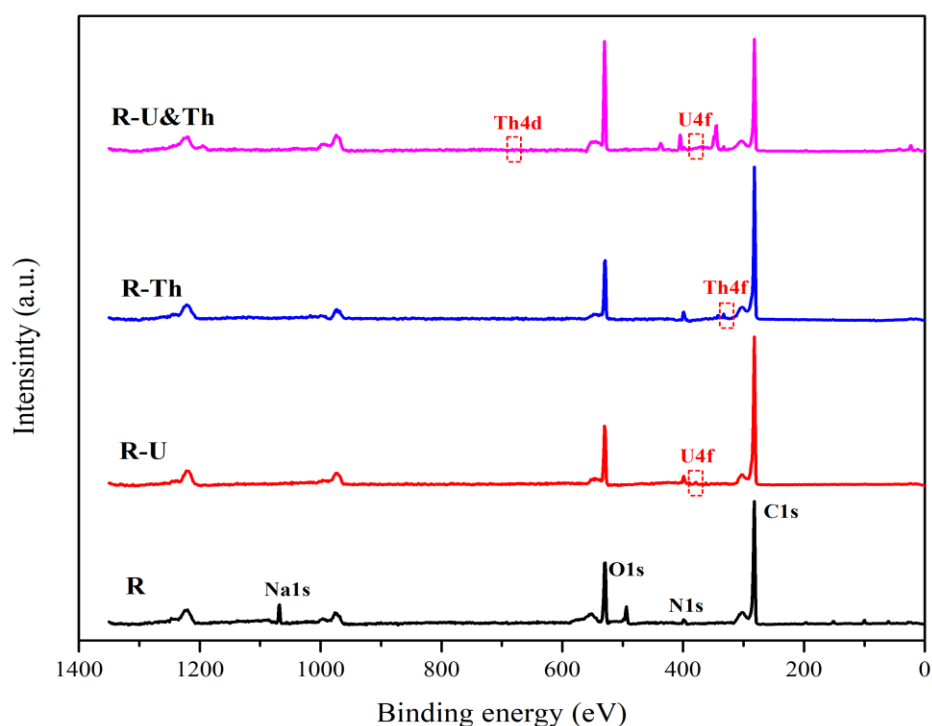


Figura 44 Espectro de XPS de la muestra de R, R-U, R-Th y R-U&Th en el que se observan los picos a las energías de enlace pertenecientes a la HAp

La cuantificación de cada elemento para la muestra resina Chelex-100 saturada con uranio y torio se puede observar en la Tabla 7. Se obtuvo un 0.96% y 0.30 % de concentración en masa para Th para U respectivamente, donde se puede confirma una afinidad de tres veces mayor para la remoción de torio que de uranio. Mientras que los elementos con mayor

concentración es el C y O con 56.26% y 29.16% respectivamente, esto se le atribuye a los grupos carboxílicos presentes en la matriz de la resina.

Tabla 7 *Análisis cuantitativo de la muestra de R-U&Th, realizado por XPS*

Peak	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
C 1s	282	2.617	12.001	65.49	56.26
O 1s	530	3.109	15.999	25.48	29.16
N 1s	405	2.567	14.007	6.45	6.46
Ca 2s	437	4.291	40.078	1.84	5.26
Th 4d	682	2.050	232.038	0.06	0.96
U 4f	387	4.008	238.029	0.02	0.30

El porcentaje de composición elemental para las muestras R, R-U, R-Th y R-U&Th se muestra en la Figura 45. Donde para la muestra R, se observan los elementos correspondientes a la matriz de la resina C,O, Na y N, al saturarse con uranio y torio respectivamente, se observa la desaparición del Na y el incremento de C, esto se puede relacionar con que está ocurriendo un intercambio iónico entre el Na⁺ y los iones UO²⁺ y Th⁴⁺. Por otro lado cuando la resina es saturada con U y Th a la vez, esta presenta una disminución del C y O, mientras que el N aumenta, esto puede atribuirse a su efecto quelante de atrapar en sus vacancias de N los iones de UO²⁺ y Th⁴⁺.

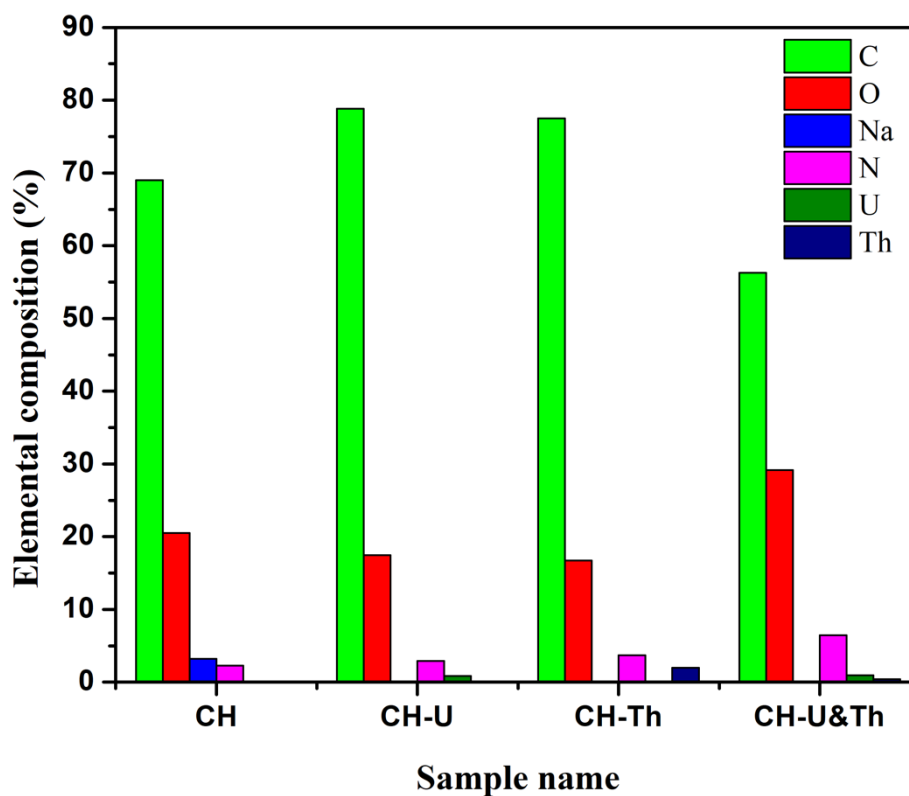


Figura 45 Composición elemental (%) para las muestras R, R-U, R-Th y R-U&Th

6.3 Isotermas de adsorción de Uranio y Torio

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de uranio y torio sobre el carbonizado de hueso de pez pleco y resina Chelex-100 se interpretaron con los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich como se describió en la sección 2.5. Empleando un criterio del mínimo porcentaje de desviación estándar, que se define como:

$$\%D = \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \times 10$$

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

Los valores obtenidos de las constantes de las isothermas anteriormente mencionadas y su porcentaje de desviación para el equilibrio de adsorción de ^{238}U sobre carbonizado de hueso (CH) y Resina Chelex-100 (R) se muestran en la Tabla 8. Como se puede observar, los datos experimentales fueron interpretados satisfactoriamente por los dos modelos de isothermas, ya que las desviaciones porcentuales promedio para CH fueron menores que 15.59 y 112.32 %, por otro lado, para R los valores fueron de 17.93 y 22.45 % para las isothermas de Langmuir y Freundlich, respectivamente.

Además, se puede observar que la isoterma de Freundlich fue la que mejor ajustó los datos para CH. Mientras que, para la resina Chelex-100 la isoterma de Langmuir fue la que mejor ajustó.

Tabla 8 *Parámetros de los modelos de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para ^{238}U sobre CH y R*

Adosrbente	pH	Langmuir			Freundlich		
		q_m (mg/L)	K_L (L/mg)	%D	1/n	K_F ($\text{mg}^{1-1/n}$ $\text{L}^{1/n}/\text{mg}$)	%D
Carbonizado de hueso	5	5.09	0.30	14.75	0.48	1.36	8.20
	7	3.86	0.34	15.59	0.45	1.14	5.79
	9	8.86	0.04	13.63	0.82	0.36	12.32
Resina Chelex-100	7	4.29	0.09	8.76	0.73	0.40	7.49
	9	3.60	0.20	17.93	0.62	0.62	22.45

En la Tabla 9 se muestran las constantes de los modelos de isothermas empleados para interpretar los datos experimentales de adsorción de ^{232}Th sobre el CH y R. En ellos, se puede apreciar que los dos modelos interpretaron satisfactoriamente los datos. Siendo en este caso

la isoterma de Langmuir fue la que mejor ajustó para el carbonizado de hueso y la resina Chelex-100.

Tabla 9 *Parámetros de los modelos de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para ^{232}Th sobre CH y R*

Adosrbente	pH	Langmuir			Freundlich		
		q_m (mg/L)	K_L (L/mg)	%D	1/n	K_F ($\text{mg}^{1-1/n}$ $\text{L}^{1/n}/\text{mg}$)	%D
Carbonizado de hueso	5	5.49	0.23	10.65	0.5	1.93	8.26
	7	6.88	1.38	1.20	0.42	3.45	2.08
	9	9.58	1.70	3.3	0.34	7.21	5.86
Resina Chelex-100	5	7.24	0.32	6.63	0.56	1.14	11.04
	7	10.29	0.44	12.79	0.31	3.63	17.26
	9	15.27	1	9.71	0.31	5.06	23.11

6.4 Efecto del pH

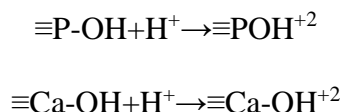
El efecto del pH de la solución sobre la capacidad de las muestras de carbonizado de hueso y resina Chelex-100 para adsorber uranio se estudió determinando las isotermas de adsorción a valores de pH de solución de 5, 7 y 9 a temperatura ambiente ($t = 25\text{ }^\circ\text{C}$), los resultados se muestran en la Figura 46 (a) y (b), respectivamente.

Como se muestra en la Figura 46-a, la capacidad de adsorción de uranio sobre el carbonizado de hueso fue significativamente dependiente del pH de la solución, es decir, que a un pH de 5 se logra adsorber una mayor cantidad de UO_2^{2+} de las soluciones acuosas, en comparación con pH 7 y 9. Por ejemplo, la capacidad de adsorción de uranio sobre CH a una concentración en el equilibrio de 8 mg/L aumentó aproximadamente dos veces cuando el pH disminuyó de 7 a 5 y dos veces al disminuir el pH de 9 a 5. Para el caso de la resina Chelex-100, ocurrió el caso contrario, a una concentración en el equilibrio de 8 mg/L aumento de 1.78 a 2.2 mg/g cuando el pH aumento de 7 a 9 (Figura 46-b).

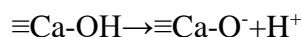
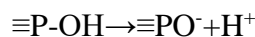
El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción se puede explicar con base en las interacciones electrostáticas entre la carga superficial del carbonizado de hueso y el anión uranilo en solución. El PCC de CH y R es de 7.7 y 9.9, respectivamente, esto implica que la superficie de estos materiales está cargada positivamente a pH menores que el PCC. Contrario a esto, la superficie de los materiales está cargada negativamente a pH mayores que el PCC, de modo que la repulsión electrostática desfavorece la adsorción de uranio sobre el carbonizado de hueso. Esto indica que el uranio se adsorbió sobre CH por otro mecanismo.

En estas condiciones, la adsorción de uranio se favorece para la resina Chelx-100, debido a la atracción electrostática entre los iones positivos del uranilo en la solución y la superficie cargada negativamente de la resina.

El PCC de la muestra de CH fue de 7.7 ya que la concentración de sitios básicos fue mayor que la de los sitios ácidos. Además, como se demostró en el análisis por DRX, el principal constituyente de los carbonizados de hueso es la hidroxiapatita y la carga superficial se debe principalmente a las interacciones entre la superficie de la hidroxiapatita y los iones en solución acuosa. Los grupos funcionales de la superficie de la hidroxiapatita que afectan su carga superficial son los fosfatos $\equiv\text{P-OH}$, y los hidroxilos, $\equiv\text{Ca-OH}$ (Medellín-Castillo et al., 2014). La carga positiva de la superficie CH se debió a las siguientes reacciones de protonación:



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

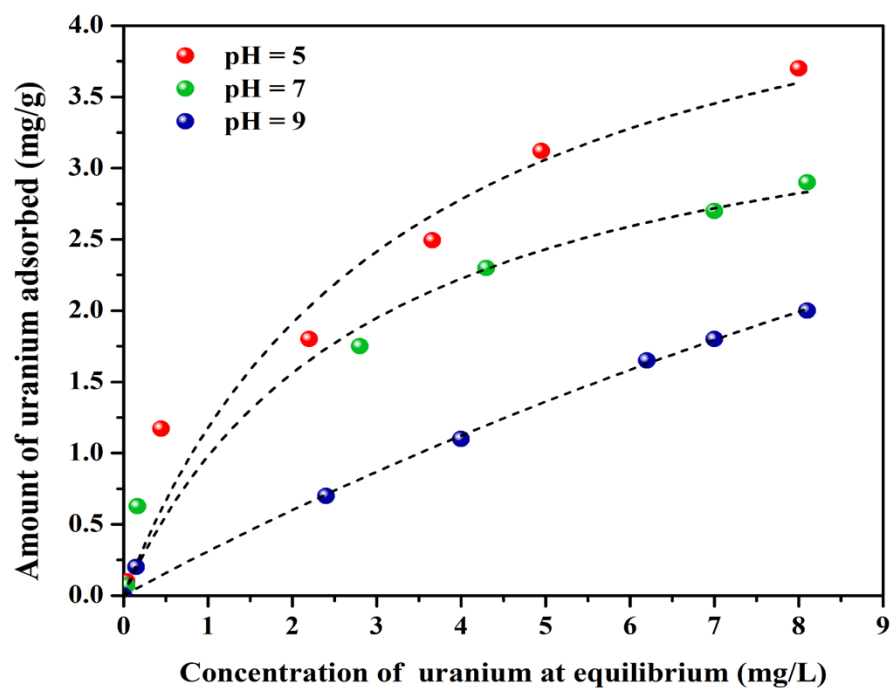


Donde \equiv representa la superficie de CH. Así, las reacciones de protonación predominaron a $\text{pH} < \text{PCC}$, aunque las reacciones de desprotonación ocurrieron a $\text{pH} > \text{PCC}$.

Por otro lado, el comportamiento del torio con respecto al pH de CH (Figura 47-a) fue completamente opuesto a lo que se observó con el uranio, donde la capacidad de adsorción de torio sobre el carbonizado de hueso también fue significativamente dependiente del pH de la solución, es decir, que a un pH de 9 se logra adsorber una mayor cantidad de Th^{4+} de las soluciones acuosas, en comparación con pH 7 y 5. Como ya se discutió anteriormente, a valores por encima del PCC la superficie del material es negativa, por lo que se puede decir que la adsorción en este sistema, ocurre por atracción electrostática entre los iones positivos del torio en la solución y la superficie cargada negativamente del carbonizado.

De la misma forma, el comportamiento del torio con respecto al pH de R fue significativamente dependiente del pH (Figura 47-b), donde la capacidad de adsorción de torio sobre R a una concentración en el equilibrio de 8 mg/L aumentó aproximadamente tres veces cuando el pH aumentó de 5 a 9 y dos veces al aumentar el pH de 7 a 9. Como se ha afirmado, fue debido por atracción electrostática, tal como se discutió previamente para el caso de iones uranio.

a)



b)

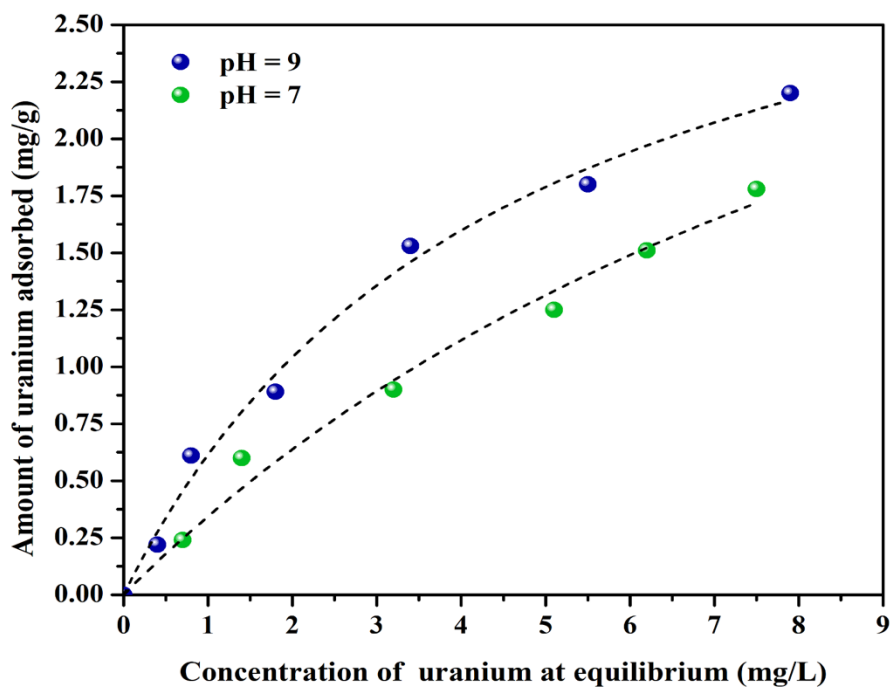
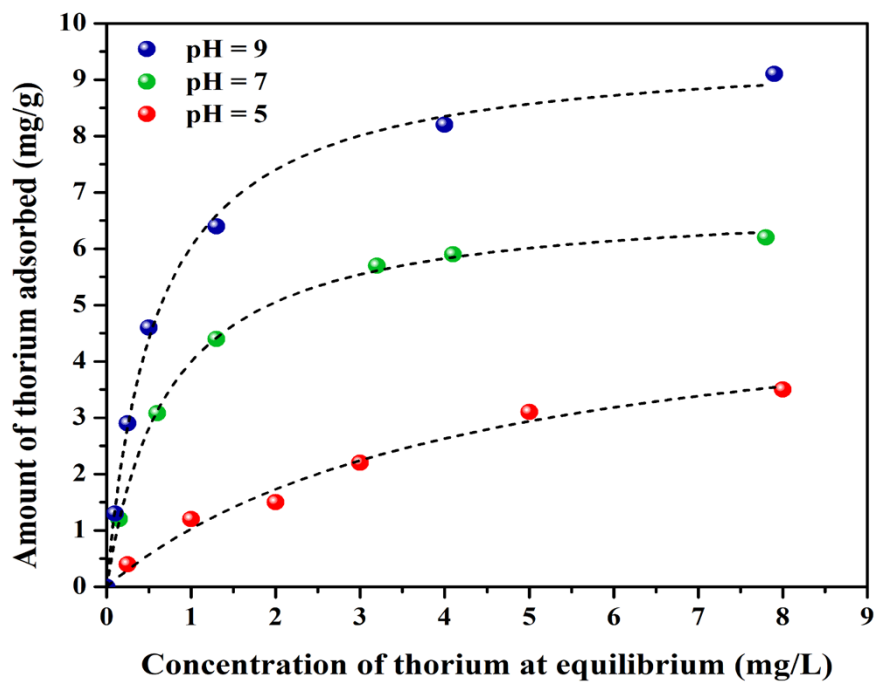


Figura 46 Efecto del pH en la capacidad de adsorción de uranio en a) Carbonizado de hueso b) Resina Chelex-100

a)



b)

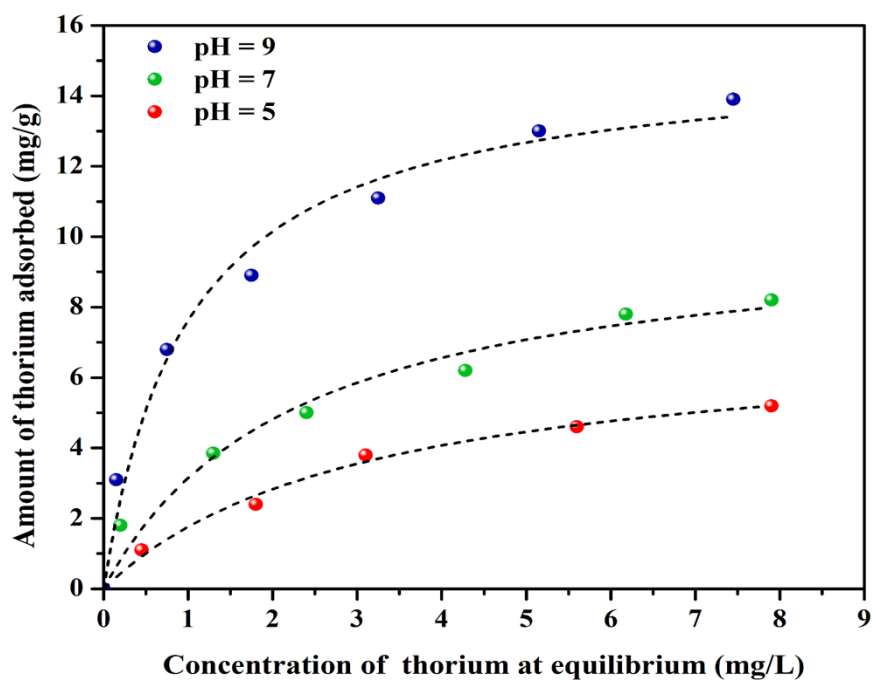
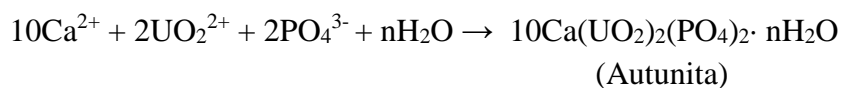
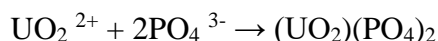


Figura 47 Efecto del pH en la capacidad de adsorción de torio en a) Carbonizado de hueso b) Resina Chelex-100

6.5 Mecanismo de adsorción de uranio y torio sobre carbonizado de hueso de pez pleco y resina Chelex-100

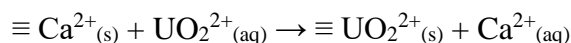
Es importante considerar para el mecanismo de adsorción entre el ion uranilo y la matriz de la hidroxiapatita (HAp) los análisis por DRX, donde se reveló la presencia de un 30% de autunita y 70% de brushita, indicando la formación de una nueva fase cristalina. Además de la aparición de cristales sobre la superficie de la HAp por medio de las fotomicrografías de SEM, lo cual indica que ocurrió una complejación superficial entre los iones uranilo y la matriz de la HAp. Resultados similares fueron reportados por Han *et al.* (2018) en donde el uranio fue inmovilizado por residuos de bio hidroxiapatita.

Por lo tanto, el mecanismo de adsorción de uranio por carbonizado de hueso se produce a través de uno de los siguientes dos tipos de reacción. El primer mecanismo se basa en la precipitación, la cual ocurre a través de una reacción de disolución/precipitación con iones de fosfato. Esto resulta en la formación de dos fosfatos metálicos estables conocidos como autunita (Simon et al., 2008). Dado por la siguiente reacción:

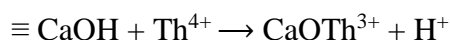
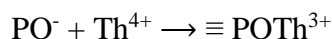
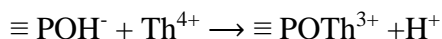


Krestou et al. (2004) estudiaron las interacciones del uranio con HAp e informaron de que aproximadamente el 95% de la eliminación de uranio se produce en un corto espacio de tiempo a través de la precipitación en masa.

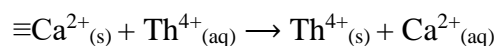
El segundo mecanismo involucra el intercambio iónico, en el cual los iones de uranio reemplazan a los iones de calcio divalentes en la estructura de la hidroxiapatita. De esta manera, se elimina el uranio de la fase líquida a través de la siguiente reacción:



El análisis por XPS en la adsorción de torio sobre CH reveló que, la adsorción de torio se produce por adsorción física y atracciones electrostáticas en los sitios activos de la hidroxiapatita, por lo que puede representarse con la siguiente reacción:



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



Esto se corroboró con los espectros infrarrojos donde algunos autores (Rocha *et al.*, 2005; Lurtwitayapont y Srisatit, 2010; Rojas-Mayorga *et al.*, 2016) identifican la banda 560 cm^{-1} como el Ca^{2+} presente en la estructura inorgánica, que es característica del enlace entre el calcio y el grupo fosfato. Esta banda se atenúa cuando CH es sometido al proceso de adsorción de Th(IV), lo que indica una interacción entre Th(IV) y el ion Ca^{2+} , que es el

intercambio iónico. Este mecanismo es similar con lo reportado por Rojas-Mayorga et al. (2016), quienes observaron una atenuación en dicha banda al saturar un carbonizado de hueso con Cd(II), indicando el intercambio iónico entre ambos iones.

El comportamiento de adsorción de U(VI) y Th(IV) en la resina Chelex-100 se atribuye principalmente a un intercambio iónico debido a la presencia de grupos funcionales del ácido iminodiacético, que tiene diferentes propiedades de intercambio iónico en función de la concentración de iones de hidrógeno $[H^+]$ presentes en el medio, tal como se menciona en su ficha técnica (bio-rad, 2004).

Los iones iminodiacetato están emparejados con una red de estireno-divinilbenceno con que actúan como grupos quelantes en la unión de iones metálicos polivalentes. Por lo tanto, la adsorción de los iones UO^{2+} y Th^{4+} mediante intercambio iónico se observa en la Figura 48.

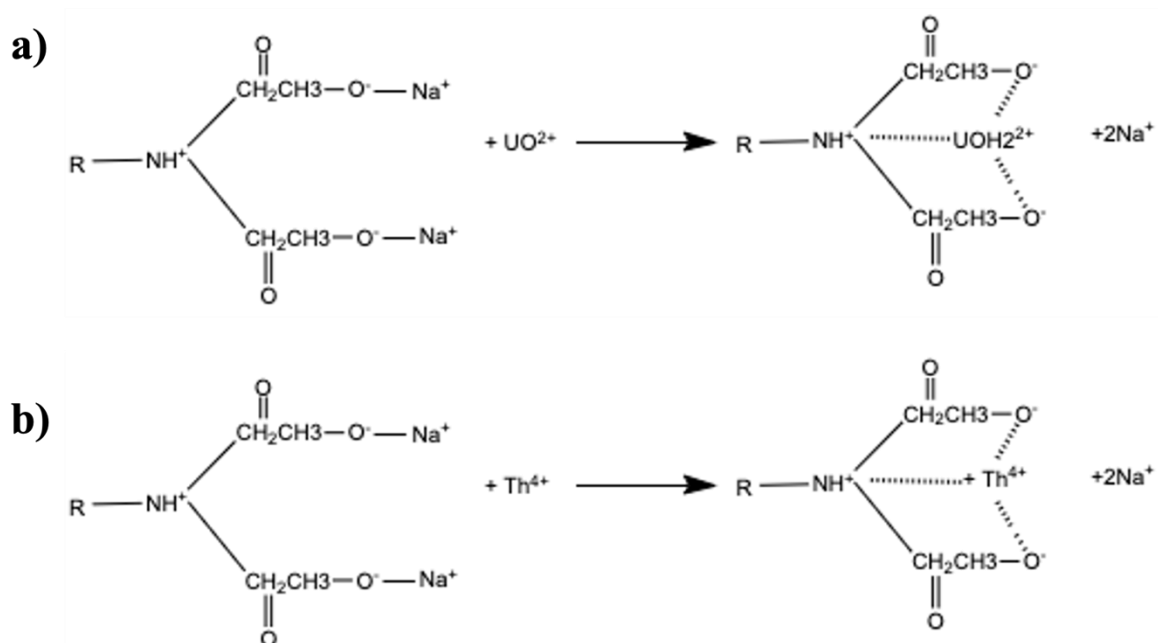


Figura 48 Mecanismo de quelación para los iones UO^{2+} y Th^{4+} sobre resina Chelex-100

7 CONCLUSIONES

El área específica, el volumen de poros y el diámetro de poros de los carbonizados de hueso utilizados en este estudio, se encuentran dentro de los intervalos de valores reportados en la literatura. Los poros predominantes en los carbonizados de hueso de peces pleco son mesoporos con una ligera atribución a macroporos.

El punto de carga cero (PCC) del CH es neutro y para la R es altamente ácido (pH 9.91) con una mayor concentración de sitios básicos que ácidos en ambos materiales.

El análisis de difracción de rayos X permitió determinar que la fase cristalina en el carbonizado de hueso es la hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, mientras que cuando es saturado con uranio se forman dos fases cristalinas; la brushita $[\text{Ca}(\text{PO}_3\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ y autunita $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, la formación de esta última fase debida por la precipitación entre la superficie de la hidroxiapatita y los iones uranilo. Por otro lado, se comprobó que la resina no presenta una estructura cristalina, con un tamaño de cristalito promedio de 0.85 nm.

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de uranio y torio sobre carbonizado de hueso y resina Chelex-100 se ajustaron para las isotermas de Freundlich y Langmuir. La isoterma de Langmuir fue la que mejor ajustó para R-U, CH-Th y R-Th, mientras que la isoterma de Freundlich fue la que mejor ajustó para CH-U.

El estudio del efecto del pH en la isoterma de adsorción para CH-Th reveló que la capacidad de estd adsorbentes para remover torio es considerablemente dependiente del pH de la solución. Este efecto se debe a las interacciones electrostáticas entre los iones Th^{4+} en solución y la carga superficial del adsorbente. A pH mayores que el PCC la superficie del

adsorbente está cargada negativamente y los iones Th^{4+} son atraídos a la superficie. La carga negativa de la superficie del adsorbente se incrementa continuamente aumentando el pH por encima del PCC. De esta forma más torio es atraído a la superficie incrementando la capacidad de adsorción del carbonizado de hueso.

Mientras que para CH-U esta condición no cumple, debido a que a pH menores de 5.5 se encuentra el ion UO_2^{2+} en solución acuosa y forma complejos estables de autunita como se discutió en el análisis por DRX.

El intercambio iónico fue el principal mecanismo de adsorción para los iones UO_2^{2+} y Th^{4+} por iones Na^+ sobre la resina Chelex-100, permitiendo la quelación de estos elementos sobre la red de estireno divinilbenceno.

Los inconvenientes de la resina Chelex-100 de intercambio iónico implican un coste elevado, además de una baja capacidad de adsorción para U(VI) y Th(IV), y la problemática de eliminación una vez cumplen su ciclo de vida útil.

Finalmente, se concluyó que la adsorción de U(VI) y Th(IV), en solución acuosa sobre los carbonizados de hueso, producidos a partir de huesos de peces pleco, sintetizados a 500 °C aproximadamente, en un horno rural puede considerarse una opción viable y económica en el tratamiento de agua para consumo humano.

REFERENCIAS

- Agarwal, B.K. 1991. X-ray Spectroscopy. (2a. ed.) Springer, Berlín.
- Ayala Correa (2023, 10 abril). Adsorción de cadmio y cromo en solución acuosa mediante nanopartículas de hidroxiapatita. <https://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/20.500.12404/24632>
- Babic, B.M.; Milonjic, S.K.; Polivina, M.J.; Kaludierovic, B.V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37, 477-481 (1999).
- Bastidas, Marlon, Buelvas, Lina M, Márquez, María I, & Rodríguez, Kellys. (2010). Activated Carbon Production from Carbonaceous Precursors of the Department of Cesar, Colombia. *Información tecnológica*, 21(3),87-96. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642010000300010>
- Beny-Bassez, C. and Rouzaud, J. N. (1984) "Characterization of Carbonaceous Materials by Correlated Electron and Optical Microscopy and Raman Microspectroscopy," *Scanning Electron Microscopy*: Vol. 1985: No. 1, Article 11.
- Bestani, B.; Benderdouche, N.; Benstaali, B.; Belhakem, M.; Addou, A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 8441–8444.
- Beysac, O., Rouzaud, J. N., Goffé, B., Brunet, F. & Chopin, C., 2002. Characterization of high-pressure, low-temperature graphitization: a Raman microspectroscopy and HRTEM study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143, 19–31.

- Bio-Rad Laboratories, 2004. Chelex-100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin: Instruction Manual.(Accessed on www.bio-rad.com, 26/07/2004)
- Boyd, G.E., A.W. Adamson, and L.S. Myers. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolite: 11. Kinetics. *J Am. Chem. Soc.* 69:2836-2848
- C. C. Fuller, J. R. Bargar, and J. A. Davis (2003), Molecular-scale characterization of uranium sorption by bone apatite materials for a permeable reactive barrier demonstration, *environ. sci. technol.*
- CONAGUA. (2011). Capítulo 8: Agua en el Mundo. Estadísticas del agua en México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Cooney, D.O. 1999. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis
- Coreño A., J.; Mújica C, J. M.; Hernández C., D.; Herrera G., A. M.; García S., J. Evaluación de hidroxiapatita nanoparticulada como material adsorbente de iones flúor, plomo y arsénico en soluciones acuosas *Superficies y vacío*, vol. 23, agosto, 2010, pp. 161-165 Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C. Distrito Federal, México
- Cruz-Briano, S.A., Medellín-Castillo, N.A., Torres-Dosal, A. *et al.* Bone Char from an Invasive Aquatic Specie as a Green Adsorbent for Fluoride Removal in Drinking Water. *Water Air Soil Pollut* 232, 346 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05286-x>
- Dabous, A. A. (1994). The geochemistry of uranium and thorium isotopes in the Western Desert of Egypt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(21), 4591–4600

- DOF - Diario Oficial de la Federación. (2021).
https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5650705&fecha=02/05/2022#gs.c.tab=0
- Dutta, Raj & Shaida, Mohd & Singla, Kirti & Das, Dipika. (2018). Highly efficient adsorptive removal of uranyl ions by a novel graphene oxide reduced by adenosine 5'-monophosphate (RGO-AMP). *Journal of Materials Chemistry A*. 7. 10.1039/C8TA09746A.
- El plecos (*Pterygoplichthys* spp.): su invasión y el abordaje de las cooperativas balcanenses. (2011). [Tesis de Doctorado]. El Colegio de la Frontera Sur.
- Gascoyne M (1982) Geochemistry of the actinides and their daughters. In Uranium series disequilibrium: applications to environmental problems, ed. Ivanovich M and Harmon R.S. Oxford, England: Clarendon Press.
- Giraldo, Liliana; García, Vanessa; Moreno, Juan Carlos Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados *Revista de Ingeniería*, núm. 27, mayo, 2008, pp. 7-16 Universidad de Los Andes Bogotá, Colombia
- Graziano, G.M., 1998. Synthesis, characterization and ion exchange properties of a sodium nonatitanate, $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. M.S. Dissertation, Texas A&M University.
- Gustavo Olaiz Fernández, NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".

Han, L. J. Kong, X. L. Hu, D. Y. Chen, X. Y. Xiong, H. M. Zhang, M. H. Su, Z. H. Diao, Y.

Ruan, Phase migration and transformation of uranium in mineralized immobilization by wasted bio-hydroxyapatite, *J. Clean. Prod.* 197 (2018) 886–894.

Hansdah, B. Adsorption of Methylene Blue and Phenol on Activated Carbon Prepared from Fox Nutshell by K₂CO₃ Activator. Master's Thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India, 2016.

Haso, H.W.; Dubale, A.A.; Chimdesa, M.A.; Atlabachew, M. High Performance Copper Based Metal Organic Framework for Removal of Heavy Metals From Wastewater. *Front. Mater.* 2022, 9, 60.

Heath, J., Taylor, N. 2015. *Energy Dispersive Spectroscopy*. (2da ed.) John Wiley & Sons Ltd., Chichester.

Hector Hernández-Mendoza, Nancy Lara-Almazán, Abraham Kuri-Cruz, Elizabeth Teresita
Quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry and sector field ICP-MS:
a comparison of analytical methods for the quantification of As, Pb, Cu, Cd, Zn, and
U in drinking water.

Hernández-Mendoza, H., Lara-Almazán, N., Kuri-Cruz, A., Romero-Guzmán, E.T., Ríos-Lugo, M.J., 2021. Quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry and sector field ICP-MS: a comparison of analytical methods for the quantification of As, Pb, Cu, Cd, Zn, and U in drinking water. *Phys. Sci. Rev.* <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0121>

- Hou, X., Roos, P. (2008). Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Anal. Chim. Acta.* 608: 105-139.
- Ibrahim, M.; Labaki, M.; Giraudon, J.-M.; Lamonier, J.-F. Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. *J. Hazard. Mater.* 2020, 383, 121139.
- International Commission on Radiological Protection. (2007). The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 103.
- Ivanovich, M. (ed.) (AEA Technology, Harwell (United Kingdom) Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences. 2. ed.
- Javier Alcocer, Manuel Elías, Elva Escobar, Luis Marín, Juan J. Schmitter-Soto y Eduardo Suárez-Morales, Lagos y presas de México México, AGT Editor, 2002, 660 paginas.
- Javier Alcocer, Manuel Elías, Elva Escobar, Luis Marín, Juan J. Schmitter-Soto y Eduardo Suárez-Morales, Lagos y presas de México México, AGT Editor, 2002, 660 paginas.
- Javier Martínez Rodríguez (2013) *Análisis estadístico de la presencia de isótopos radioactivos de carácter natural en aguas subterráneas detectados en el agua de abastecimiento urbano de determinados municipios de la provincia de almería.* Tesis de maestria. Universidad de Almería.
- Juang, R.S., Lee, T.S.: Oxidative pyrolysis of organic ion exchange resins in the presence of metal oxide catalysts. *J. Hazard Mater.* B92, 301–314 (2002)

- Jun, L.Y.; Mubarak, N.M.; Yee, M.J.; Yon, L.S.; Bing, C.H.; Khalid, M.; Abdullah, E.C. An overview of functionalised carbon nanomaterial for organic pollutant removal. *J. Ind. Eng. Chem.* 2018, *67*, 175–186.
- Kaçan, E.; Kütahyalı, C. Adsorption of strontium from aqueous solution using activated carbon produced from textile sewage sludges. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2012, *97*, 149–157.
- Kaygun, A., & Akyıl, S. (2007). Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, *147*(1–2), 357–362. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.020>
- Khandaker, S.; Toyohara, Y.; Kamida, S.; Kuba, T. Adsorptive removal of cesium from aqueous solution using oxidized bamboo charcoal. *Water Resour. Ind.* 2018, *19*, 35–46
- Kiliari, T., Pashalidis, I. & Symeopoulos, B.D. Selective separation of radium and uranium from aqueous solutions by Chelex-100. *J Radioanal Nucl Chem* 292, 1273–1276 (2012). <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1689-y>
- Kiliari, T., Pashalidis, I. Alpha spectroscopic analysis of actinides (Th, U and Pu) after separation from aqueous solutions by cation-exchange and liquid extraction. *J Radioanal Nucl Chem* 284, 547–551 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0527-3>
- Kovo G. Jeanet C. Kayode A., Kabir O, Joshua. O, James F. Amaku, Chijioke Olisah, Adedapo O. Adeola, Kingsley O. (2023) Adsorption mechanism and modeling

-
- of radionuclides and heavy metals onto ZnO nanoparticles: a review. *Applied Water Science*
- Krestou A, Xenidis A, Panias D. Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by hydroxyapatite. *Materials engineering* 2004; 17: 373-381.
- Kütahyalı, C.; Eral, M. Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation. *Sep. Purif. Technol.* 2004, 40, 109–114.
- L.C. Nistor, C. Ghica, V.S. Teodorescu, S.V. Nistor, M. Dinescu, D. Matei, N. Frangis, N. Vouroutzis, C. Liutas, Deposition of hydroxyapatite thin films by Nd:YAG laser ablation: a microstructural study, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 2089–2101
- Lausanne, A., & Kiadr, A. (1996). Ion Exchange Studies Of U(VI) From Aqueous Arsenazo-
Iii Solutions Using Ag-2x8, Dowex-50wx8 And Chelex-100 Resins. In *Budapest Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* (Vol. 209, Issue 1).
- Leiterer, A., Berard, Ph., & Menetrier, F. (2010). Thorium and health: state of the art (CEA-R--6251). France
- Leyva Ramos, R. (2017). Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida, En Sólidos Porosos. Preparación, Caracterización y Aplicaciones por J.C. Moreno-Piraján, pp. 155-207, Ediciones Uniandes, Bogotá, Colombia.
- Leyva Ramos, R., Medellín Castillo, N.A. y Flores Cano J.V. (2015). Carbonizado de Hueso: Adsorbente Preparado a partir de Residuos de Huesos de Animales. Adsorción de Fluoruro en Solución Acuosa. *Carbón*, 36, 2-5.

- Leyva Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Medellín-Castillo, N., & Sanchez-Polo, M. (2010). Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chemical Engineering Journal*, 158(3), 458–467. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.019>
- M. Gómez, N. Martín, I. Rodríguez, F.J. Martínez, J.L. Casas, G. Rivas, Proyecto LIFE ALCHEMIA:tratamientos sostenibles para eliminarla radiactividad natural del agua, RETEMA. 2019
- M.Matsuda, K.Funabashi, H.Yusa, M.Kikuchi, J.Nucl.Sci. Technol.24 (1987) 124.
- Manuel Reyes Cortes, Origen y distribución de la radiactividad natural en la zona norte de la cuenca de Chihuahua, México, revista de ciencias geologicas
- María Judith Ríos Lugo, Héctor Hernández Mendoza Ventajas De Usar La Espectrometría De Masas Con Fuente De Plasma Acoplado Inductivamente En El Análisis De Elementos Tóxicos En Agua Subterránea
- Mark J. Rigali¹, Patrick V. Brady¹, Radionuclide removal by apatite, *American Mineralogist*, Volume 101, pages 2611–2619, 2016.
- Martínez, D. (2023, June 15). Ac En La Tabla Periodic. Normas Ambientales. <https://normasambientales.com.mx/infoblog/tabla/ac-en-la-tabla-periodica.html>
- Martínez, J. A., & Artés, F. (2005). Nuevo protocolo de medida de la permeabilidad de gases a través de membranas poliméricas aplicación a la técnica de envasado de productos hortofrutícolas en atmósfera modificada. In Tercer Congreso Virtual Iberoamericano

sobre Gestión de Calidad Laboratorios. España: Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente

Marusia Rentería Villalobos (2007), “Modelo conceptual de las concentraciones de uranio en agua superficial y subterránea en la zona de San Marcos-Sacramento” Chihuahua, Chih.

Marusia Rentería Villalobos, “Modelo conceptual de las concentraciones de uranio en agua superficial y subterránea en la zona de San Marcos-Sacramento” Chihuahua, Chih., Octubre de 2007

Marusia Rentería-Villalobos, Manuel Reyes Cortés, Juan Mantero, Guillermo Manjón, Rafael García-Tenorio, Eduardo Herrera, and María Elena Montero-Cabrera (2012), “Uranium in the surrounding of San Marcos-Sacramento River Environment (Chihuahua, Mexico)” The Scientific World Journal; Volume 2012, Article ID 616430, 13 pages; doi:10.1100/2012/616430

Mateusz Kasztelan, Anna Słoniewska, Maciej Gorzkowski, Adam Lewera, Barbara Pałys, Sylwia Zoladek (2021) ammonia modified graphene oxide – gold nanoparticles composite as a substrate for surface enhanced raman spectroscopy, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149060>.

Merrill Eisenbud Thomas Gesell, Environmental Radioactivity from Natural, Industrial and Military Sources, 4th Edition, From Natural, Industrial and Military Sources, 25th February 1997

- Mesa Rueda, Fabio Augusto, CuéllarBurgos, Alneira, Perilla Perilla, Jairo Ernesto, & Vargas-Hernández, Carlos. (2013). Caracterización de los monómeros DGEBA y TMAB, y seguimiento de la reacción de entrecruzamiento por espectroscopia Raman. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 21(3), 414-423. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-33052013000300011>
- Metaxas, M., Kasselouri-Rigopoulou, V., Galiatsatou, P., Konstantopoulou, C., & Oikonomou, D. (2003). Thorium removal by different adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1–3), 71–82. [https://doi.org/10.1016/s0304-3894\(02\)00245-5](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00245-5)
- Metcalf & Eddy (1996), Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento y reutilización. McGraw Hill: México. Metcalf & Eddy (2004), Wastewater Engineering
- Methodology for Deriving Ambient Water Quality Criteria for the Protection of Human Health (2000) (PDF)(185 pp, 819 K, October 2000, EPA-822-B-00-004)
- Moller, T., Harjula, R., Lehto, J., 2002. Ion exchange of ^{85}Sr , ^{134}Cs and ^{57}Co by sodium titanosilicate and the effect of crystallinity on selectivity. *Sep. Purif. Technol.* 28 (1), 13.
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., Chastain, J. 1992. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie.

- Murillo, Y., Giraldo, L. y Moreno, J.C. (2012). Obtención de materiales porosos a partir de huesos de pollo y porcino para la adsorción de 2,4-dinitrofenol. *AFINIDAD LXIII*, 556.
- Nezu, A., Morishima, T., Watanabe, T.: Thermal plasma treatment of waste ion-exchange resins doped with metals. *Thin Solid Films* 435, 335–339 (2003)
- Ngo, P. 1999. Energy Dispersive Spectroscopy. En: Wagner, L.C. (Ed.), *Failure Analysis of Integrated Circuits*. Springer, Boston. pp. 205-215.
- Oliveira, Joselene & Moreira, S.R.D. & Mazzilli, B.. (1994). Natural Radioactivity in Mineral Spring Waters of a Highly Radioactive Region of Brazil and Consequent Population Doses. *Radiation Protection Dosimetry*. 55. 10.1093/oxfordjournals.rpd.a082375.
- P.E. Warwick, I.W. Croudace, N.G. Holland, J.W.P. Watson, Effective Media for Immobilising and Isolating Radionuclides from Aqueous Nuclear Wastes: Reaction Products of Bone Char and Uranyl Ions, 26 de febrero de 2006
- Perez-Colon Miguel. (2021)Resinas de Intercambio Iónico; Uso en Aplicaciones Farmacéuticas. LinkedIn. <https://www.linkedin.com/pulse/resinas-de-ingercambio-i%25C3%25B3nico-uso-en-aplicaciones-miguel-p%25C3%25A9rez-col%25C3%25B3n/?trackingId=kIQjvDoeShu5YYmktSBnZw%3D%3D>
- Perreault, F.; De Faria, A.F.; Elimelech, M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 5861–5896.

- Proyecto LIFE ALCHEMIA: tratamientos sostenibles para eliminar la radiactividad natural del agua. (2022, July 4). RETEMA. <https://www.retema.es/articulos-reportajes/proyecto-life-alchemia-tratamientos-sostenibles-eliminar-radiactividad-natural>
- Rajendran, S.; Shahbaz, K.; Walvekar, R. A fundamental study on solubility of heavy metal oxides in ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents. *J. Eng. Sci. Technol.* 2016, 11, 82–96.
- Rogers, K.D. y Daniels, P. (2002). An X-ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure. *Biomaterials*, 23, 2577-2585.
- Rojas-Mayorga, C.K. (2016). Tailoring the adsorption behavior of bone char for heavy metal removal from aqueous solution. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 34(6), 368–387.
- Saiful Badri, M. A., Salleh, M. M., Md Noor, N. F., Rahman, M. Y. A., & Umar, A. A. (2017). Green synthesis of few-layered graphene from aqueous processed graphite exfoliation for graphene thin film preparation. *Materials Chemistry and Physics*, 193, 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.029>
- Sharma, M., Rani, S., Pathak, D. K., Bhatia, R., Kumar, R., & Sameera, I. (2021). Temperature dependent Raman modes of reduced graphene oxide: Effect of anharmonicity, crystallite size and defects. *Carbon*, 184, 437-444. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.014>
- Simon FG, Biermann V, Peplinski B. Uranium removal from groundwater using hydroxyapatite. *Applied Geochemistry* 2008; 23: 2137-2145.

- Skogley, E.O. and Dobermann, A. (1996), Synthetic Ion-Exchange Resins: Soil and Environmental Studies. *Journal of Environmental Quality*, 25: 13-24. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500010004x>
- Sofer Z, Jankovský O, Šimek P, Klímová K, Macková A, Pumera M. Uranium- and thorium-doped graphene for efficient oxygen and hydrogen peroxide reduction. *ACS Nano*. 2014 Jul 22;8(7):7106-14. doi: 10.1021/nn502026k. Epub 2014 Jul 7. PMID: 24979344.
- Sofronia, A.M., Baies, R., Anghel, E. M., Marinescu, C.A. y Tanasescu, S. (2014). Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite. *Mater. Sci. Eng.*, 43, 153-163.
- Solis M, L. Evaluation of iron phosphate (III) as reactive material for removal of uranium in water; Evaluacion del fosfato de hierro (III) como material reactivo para la remocion de uranio en agua. Mexico: N. p., 2004. Web.
- Swarzenski, P. W. (2007). U/TH series radionuclides as coastal groundwater tracers. *Chemical Reviewa*, 107(2), 663–674. <https://doi.org/10.1021/cr0503761>
- Torio (Thorium), ToXFQ, ATSDR. (2019). https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts147.html
- Tougaard, S. 2013. Surface Analysis: X-ray Photoelectron Spectroscopy. En: Reedijk, J. (Ed.), *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier, Waltham. pp. 1-11.

- Tran, T. H., Kim, J., Park, J. H., Chung, Y., Han, J., Oh, S., & Kang, S. (2021). Novel Hydroxyapatite Beads for the Adsorption of Radionuclides from Decommissioned Nuclear Power Plant Sites. *Applied Sciences*, 11(4), 1746. <https://doi.org/10.3390/app11041746>
- U.S. Environmental Protection Agency (2000). Methodology for Deriving Ambient Water Quality Criteria for the Protection of Human Health. *Office of Science and Technology Office of Water*.
- Ulloa Guntiñas, Laura(2020, 11 diciembre). *Hacia la economía circular en la gestión de ácidos agotados: recuperación de metales empleando resinas quelantes*. UCrea Repositorio abierto de la Universidad de Cantabria. <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/20461>
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. (2017). Sources and Effects of Ionizing Radiation: UNSCEAR 2016 Report. United Nations Publications.
- Uranio en roca fosfórica y sus derivados. (1992). [Tesis de licenciatura]. Universidad Autónoma del Estado de Mexico.
- US EPA. (2013). National Primary Drinking Water Regulations. Drinking Water Contaminants, 141–142. <https://doi.org/EPA 816-F-09-004>
- Van Eck NJ, Waltman L. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. *Scientometrics*. 2010 Aug;84(2):523–38. <https://doi.org/10.1007/s11192-009-0146-3> PMID:20585380

Villalobos, M. R. (2004) Estudio del Uranio Total en Agua Subterránea en la Ciudad de Jiménez, Chihuahua.

Waseda, Y., Matsubara, E., Shinoda, K. 2011. X-ray Diffraction Crystallography: Introduction, examples and solved problems. Springer, Berlín.

Watts, J., Wolstenholme, J. 2003. An introduction to surface analysis by XPS and AES. John Wiley & Sons Ltd., Chichester.

Web of Science. (2023, 4 Julio). Web of Science.
<https://www.webofscience.com/wos/woscc/basic-search>

Xiao-Teng, Z.; Dong-Mei, J.; Yi-Qun, X.; Jun-Chang, C.; Shuai, H.; Liang-Shu, X. Adsorption of Uranium (VI) from Aqueous Solution by Modified Rice Stem. J. Chem. 2019, 2019, 1–10