



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

**Efecto de iones competitivos en la biosorción de fluoruros con
aserrín de pino (*Pinus Michoacana*) modificado con cloruro de
aluminio**

TESIS

que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA AMBIENTAL

presenta la:

Ingeniera en Industrias de Alimentos Adriana Vázquez Guerrero

Director de Tesis:

Doctor en Ingeniería Raúl Cortés Martínez

Morelia, Michoacán, Septiembre del 2014

CARTA DE ACEPTACIÓN DE IMPRESIÓN DEL TRABAJO FINAL DE TESIS

RESUMEN

El flúor es uno de los elementos más reactivos y que tienen implicaciones graves para la salud por su alta concentración en agua potable ($> 1.5 \text{ mg/L}$), encontrado en algunos pozos de agua y manantiales en las comunidades cercanas al Lago de Cuitzeo, como los Azufres, Araró, Huingo y el Hervidero, en el estado de Michoacán. La biosorción es uno de los métodos utilizados para defluoración de agua potable y el aprovechamiento de biosorbentes naturales son de gran importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de agua en estas comunidades. Sin embargo, la presencia de otros iones puede afectar la biosorción del elemento traza, por lo que se han desarrollado estudios de sistemas múltiples o binarios para simular un efluente real de aguas naturales. El objetivo del presente trabajo fue realizar la evaluación de iones competitivos en la biosorción de fluoruros mediante el uso de aserrín de pino (*Pinus Michoacana*), en sistemas simple de fluoruro y en sistemas binarios de $\text{F}^-/\text{HCO}_3^-$ y $\text{F}^-/\text{SO}_4^{2-}$. Para obtener una mejor remoción se acondicionó y modificó el aserrín natural (SwtN) con Cloruro de Aluminio (AlCl_3), para simular un compuesto de alúmina que es eficaz en remoción de elementos traza. La caracterización por medio de análisis químicos para determinar el tipo de componentes mayoritarios en el biosorbente, posteriormente se realizaron análisis de espectroscopia infrarrojo y de microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología y los grupos funcionales del biosorbente. Se realizaron experimentos de contacto tipo lote para evaluar la cinética y el equilibrio de adsorción, todos ellos a temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 rpm y con pH ajustados a 6, 7 y 8, dependiendo del diseño del sistema binario y simple. Los sobrenadantes se analizaron por métodos espectrofotométricos y potenciométrico para la determinación de fluoruros. Se observó en la cinética un equilibrio a 120 minutos y una dosis óptima adecuada de 0.5 g . para un porcentaje de remoción de 60% . El resultado de las isotermas indican que el pH óptimo para remover F^- en los sistemas simples fue de 6 con una remoción aproximada de 62% ; en contraste con los sistemas $\text{F}^-/\text{HCO}_3^-$ de pH 8 con un 52% y $\text{F}^-/\text{SO}_4^{2-}$ de pH 6 con 56% . Los resultados se calcularon con los respectivos modelos empíricos, demostrando que se ajustan al modelo de isotermas de Langmuir y Freundlich donde la adsorción es homogénea y heterogénea, es decir, de monocapa o multicapas. La capacidad de adsorción ($q_0 = \text{mg/g}$) del experimento fue similar a los materiales lignocelulósicos que son impregnados por compuestos de aluminio. En la biosorción de sistemas binarios se encontró que la concentración de fluoruro puede tener una adsorción que la promueve por la presencia de otros iones o lo contrario donde es suprimida por otros iones.

PALABRAS CLAVE: Fluoruros, Sulfatos, Bicarbonatos, biosorción, aserrín de pino, aluminio.

ABSTRACT

Fluorine is one of the most reactive elements and which have serious health implications for its high concentration in drinking water (> 1.5 mg/L), found in some water wells and springs in the nearby communities of Lake Cuitzeo, such as the Azufres, Araró, Huingo and the Hervidero, in the state of Michoacan. The biosorption is one of the methods used for water defluorination, and the use of natural biosorbents are of great importance in the development of new technologies for the treatment of water in these communities. However, the presence of other ions may affect the trace element biosorption, therefore, have been developed studies of binary or multiple systems for simulating a real natural water effluent. The aim of this study was the evaluation of competitive ions in the biosorption of fluoride using pine sawdust (*Pinus Michoacana*), in simple systems of fluoride and in binary systems F^-/HCO_3^- and F^-/SO_4^{2-} . For better removal was conditioned and modified natural sawdust (SwN) with Aluminum Chloride ($AlCl_3$), to simulate an alumina compound that is effective in removal of trace elements. The characterization by means of chemical analysis to determine the type of components in the majoritarian biosorbente, subsequently infrared spectroscopy analysis and scanning electron microscopy were conducted for learning morphology and the functional groups of biosorbent. Contact type batch experiments were performed to evaluate the kinetics and equilibrium adsorption, all of them at temperatures of $25^\circ C$, 100 rpm and with pH adjusted at 6, 7 y 8, depending on the design of the binary system and simple. The supernatants were analyzed by spectrophotometric methods and for the potentiometric determination of fluoride. It was noted in the kinetic a balance was reached to 120 minutes and an optimal dose of 0.5 g suitable for removal percentage of 60 %. The result of the isotherms indicate that the optimum pH to remove F^- in the systems simples was 6 with a clearance of approximately 62 %; in contrast with the systems F^-/HCO_3^- pH 8 with 52 % and F^-/SO_4^{2-} pH 6 with 56 %. The results were adjusted to the respective empirical models, demonstrating that conform to the isotherms model Langmuir and Freundlich adsorption is where homogeneous and heterogeneous, that is, a monolayer or multilayer fit. The adsorption capacity ($q_0 = \text{mg/g}$) of the experiment was similar to the lignocellulosic materials which are impregnated with aluminum compounds. In the biosorption of binary systems were found the concentration of fluoride may be that promotes adsorption by the presence of other ions or otherwise where is suppressed by other ions.

KEYWORDS: Fluoride, Sulfate, Bicarbonate, biosorption, pine sawdust, aluminium.

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo a mi padre A. Vázquez Onchi y a mi madre M. T. Guerrero Mendoza por ser mi inspiración y mi guía.

A mi hermano A. Vázquez Guerrero por su cariño y sus consejos.

En memoria de mi abuelita (†) Carmen Mendoza, que donde quiera que esté me cuida y protege.

INDICE

RESUMEN.....	i
INDICE DE TABLAS.....	iv
INDICE DE FIGURAS.....	v
NOMENCLATURA.....	viii
AGRACECIMIENTOS.....	ix
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Objetivo general.....	3
1.2 Objetivos particulares.....	3
1.3 Justificación.....	3
1.4 Hipótesis.....	4
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	5
2.1 El agua.....	5
2.2 Contaminación del agua.....	5
2.2.1 Contaminación por aumento de elementos traza.....	6
2.3 Flúor.....	7
2.3.1 Fuente de origen al medioambiente.....	7
2.3.1.1 Natural.....	7
2.3.1.2 Antropogénicos.....	8
2.4 Contaminación del agua por fluoruros.....	9
2.4.1 Normatividad de contenido de fluoruros en agua.....	10
2.4.1.1 Normatividad y legislación Mexicana de Fluoruros en Agua.....	10
2.4.2 Fluoruros en aguas de la República Mexicana.....	11
2.4.3 Fluoruros y otros iones en aguas del Estado de Guanajuato y Michoacán (Cuenca del Lago de Cuitzeo).....	12
2.5 Efectos por exposición a fluoruros.....	15
2.5.1 Ambiental.....	15
2.5.2 Toxicológicos, Reproductivos y Neurológicos.....	15

INDICE

2.6	Métodos de remoción de fluoruro.....	17
2.6.1	Sales metálicas	17
2.6.2	Carbonatos.....	18
2.6.3	Intercambio iónico.....	18
2.6.4	Ósmosis inversa.....	19
2.7	Procesos de sorción.....	19
2.7.1	Cinética de adsorción	20
2.7.1.1	Mecanismos de remoción	20
2.7.1.2	Proceso de adsorción	20
2.7.2	Modelos de cinética de proceso de adsorción	21
2.7.2.1	Modelo cinético de primer orden (Lagergren).....	22
2.7.2.2	Modelo cinético de Elovich	22
2.7.2.3	Modelo pseudo-segundo orden.....	22
2.7.3	Equilibrio de biosorción.....	23
2.7.4	Modelos que describen isoterma de biosorción	24
2.7.4.1	Modelo de Langmuir	24
2.7.4.2	Modelo de Freundlich.....	25
2.7.4.3	Modelo de Langmuir Freundlich	25
2.7.5	Modelos de sistema de adsorción binaria para aniones.....	26
2.7.6	Factores que influyen el proceso de biosorción	26
2.7.6.1	Temperatura	27
2.7.6.2	pH.....	27
2.7.6.3	Sitios de Unión.....	27
2.7.6.4	Concentración de Biomasa	28
2.7.6.5	Efecto tamaño de Partícula	28
2.7.6.6	Aniones y Cationes	28
2.7.6.7	Efecto concentración inicial del metal.....	29
2.7.6.8	Procesos de pretratamiento del biosorbente.....	29
2.8	Adsorción Binaria	30
2.9	Sistemas de biosorción de Lotes y Columnas de lecho fijo.....	31
2.10	Biosorción	32

INDICE

2.10.1	Biosorbentes	32
2.10.2	Biosorbentes Lignocelulósicos	33
2.10.3	Aserrín de Pino (Pinus Michoacana).....	36
2.11	Antecedentes	38
2.11.1	Estudios de remoción de fluoruros y el efecto competitivo con otros iones..	38
2.11.2	Estudios de biosorbentes lignocelulósicos	42
2.11.3	Estudios de remoción de fluoruro con adsorbentes impregnados con Aluminio.....	43
2.11.4	Estudios de adsorción binaria o múltiple.....	45
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA		48
3.1	Plan experimental	48
3.1.1	Preparación del biosorbente	48
3.1.2	Modificación de Biosorbente	49
3.1.2.1	Tratamiento con sal metálica.	49
3.1.3	Caracterización del biosorbente	49
3.1.3.1	Espectroscopia de infrarrojo	49
3.1.3.2	Determinaciones fisicoquímicas de biosorbente.....	50
3.1.3.3	Determinación del Potencial Zeta (ζ).	51
3.1.4	Materiales, equipos y reactivos.	52
3.1.5	Análisis y determinación de Aniones (sulfatos, bicarbonatos y fluoruros).....	53
3.1.6	Cinética de biosorción	54
3.1.6.1	Influencia de la dosis de biosorbente	55
3.1.6.2	Influencia del pH en la remoción de fluoruros	55
3.1.7	Isotermas de biosorción.....	56
3.2	Análisis estadístico.	56
3.2.1	Diseño Experimental.....	56
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		59
4.1	Caracterización del Biosorbente	59
4.1.1	Caracterización fisicoquímica de Aserrín de Pino (SwtN y Swt-Al).....	59
4.1.2	Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	70

INDICE

4.1.3	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	78
4.2	Estudio Cinético en la remoción de Fluoruros.....	83
4.2.1	Influencia de la dosis de biosorbente en la remoción de Fluoruros	84
4.2.2	Influencia del pH en la remoción de Fluoruros.....	85
4.2.3	Modelos cinéticos que describen el proceso de Biosorción.....	88
4.3	Isotermas de biosorción	92
4.3.1	Isotermas Simples de Fluoruros	92
4.3.2	Isotermas Binarios F ⁻ / SO ₄ Y F ⁻ /HCO ₃	94
4.3.3	Modelos que describen a isotermas binarios.....	96
4.4	Diseño factorial.....	101
4.4.1	Efecto con iones SO ₄ ²⁻	101
4.4.2	Efecto con iones HCO ₃ ⁻	106
	CONCLUSIONES.....	111
	RECOMENDACIONES	114
	BIBLIOGRAFÍA	115
	APÉNDICES	128
A.1	Reactivos y Patrones	128
A.2	Preparación y tratamiento del biosorbente	129
A.3	Caracterización del biosorbente	130
A.3.1	Análisis de espectroscopía infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR). 130	
A.3.2	Caracterización fisicoquímica del aserrín (Pinus Michoacana).	130
A.4	Determinación de Fluoruros.....	133
A.4.1	Curva de Calibración.....	133
A.5	Análisis estadístico.....	135

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distribución natural de fluoruros en agua de consumo humano. Fuente: Secretaría de Salud (2004).....	12
Tabla 2. Biosorbentes y sus compuestos principales (Martín-Lara, 2008; Tenorio-Rivas, 2006; Trejo-Vázquez, 2007).....	33
Tabla 3. Ficha técnica Pinus Michoacana (Bernabé-Santiago, 2008; SEMARNAT, 2011)..	36
Tabla 4. Composición química de la madera (%)	38
Tabla 5. Materiales usados para la remoción de Fluoruros en el Agua (Lito et al., 2012)..	39
Tabla 6. Materiales, reactivos y equipos.	52
Tabla 7. Sistema de experimentos cinéticos.....	54
Tabla 8. Sistema de experimentos en isotermas.	56
Tabla 9. Diseño de Experimento de 2 factores	58
Tabla 10. Análisis de Fisicoquímicos.....	59
Tabla 11. Caracterización de componentes fisicoquímicos.....	70
Tabla 12. Longitudes de onda en FTIR para aserrín de pino y sus grupos funcionales.	72
Tabla 13. Valores de los parámetros y/o constantes cinéticas.....	91
Tabla 14. Valores de los parámetros y/o constantes isotérmicas.	99
Tabla 15. Comparación de la capacidad de adsorción con otros materiales.	101
Tabla 16. Diseño de dos factores para F^- /SO_4^{2-}	102
Tabla 17. Anova para para F^- /SO_4^{2-}	103
Tabla 18. Comparaciones múltiples para F^- /SO_4^{2-}	105
Tabla 19. Diseño de dos factores para F^- /HCO_3^-	106
Tabla 20. Anova para para F^- /HCO_3^-	107
Tabla 21. Comparaciones múltiples para F^- /HCO_3^-	110
Tabla 22. ANOVAS para caracterización fisicoquímica.....	135
Tabla 23. Comparación de medias Tukey-Kramer para caracterización fisicoquímica.....	136
Tabla 24. ANOVAS para Isotermas.	137
Tabla 25. Comparación de medias Tukey HSD para Isotermas.....	138

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Origen Antropogénico del flúor.	8
Figura 2. Modo de empleo del flúor.	9
Figura 3. Distribución mundial de fluoruros (Iruretagoyena, 2012).	10
Figura 4. Fluoruros en Municipios de Michoacán. Fuente: Secretaria de Salud (2011).	13
Figura 5. Metabolismo del Fluoruro en cuerpo humano. (Ghosh, 2012.)	16
Figura 6. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos (Cortés-Martínez, 2007).	21
Figura 7. Clasificación de las isotermas de biosorción: I) Langmuir, II) BET, III y V) Freundlich, IV)Gibbs, VI) Escalonada.	24
Figura 8. Modelos de isotermas de adsorción más comunes.	24
Figura 9. Estructura Lignina.	34
Figura 10. Estructura química de la Celulosa.	35
Figura 11. Cadena de aprovechamiento de los productos forestales.	37
Figura 12. Plan experimental.	48
Figura 13. Espectrofotómetro UV-Visible	53
Figura 14. Potenciómetro.	54
Figura 15. Determinación % Humedad.	60
Figura 16. Determinación pH.	60
Figura 17. Análisis estadístico Anova y Tukey-Kramer para pH: a) SwtN y b)Swt-Al.	61
Figura 18. Determinación % Cenizas.	62
Figura 19. Análisis estadístico a %Cenizas.	63
Figura 20. Determinación % Sustancias extraíbles.	63
Figura 21. Análisis estadístico Anova y Tukey-Kramer a % Sustancias Extraíbles: a) Metanol, b) Acetona, c) Ciclohexano y d) Agua caliente.	65
Figura 22. Determinación % Lignina	65
Figura 23. Análisis estadístico a % lignina.	66
Figura 24. Determinación de % Holocelulosa.	67
Figura 25. Análisis estadístico de % holocelulosa	68
Figura 26. Determinación de % Celulosa.	68

Figura 27. Análisis estadístico de % Celulosa.....	69
Figura 28. FTIR de SwtN, Swt-Al, SwtF.	71
Figura 29. Espectrograma de IR de la muestra SwtN y Swt-Al	73
Figura 30. Modificación de aserrín natural con cloruro de aluminio. Fuente: Barathi y et al, 2013.	75
Figura 31. Espectrograma de IR de la muestra SwtF y Swt-Al	77
Figura 32. Micrografía de una muestra SwtN (a, b y c) a 500x. y la micrografía de una muestra de Swt-Al (d,e y f) a 500x.....	79
Figura 33. Mapeo de elementos mayoritarios presentes en el aserrín modificado (Swt-Al): a) Mapeo de elementos a 500x, b y c) Mapeo Patrón de elementos a 2500x. d) Mapeo de elemento de Carbono, e) Mapeo de elemento Oxígeno, f) Mapeo de elemento de Aluminio.	80
Figura 34. Elementos presentes en aserrín: a) SwtN y b) Swt-Al.	80
Figura 35. Microanálisis elemental de muestra Swt-Al: a) Microscopía puntual a 1500x, b) Punto A superficie lisa, c) Punto B superficie rugosa.	81
Figura 36. Micrografía de una muestra SwtF: a) 400x, b)2500x y c) 5000x.	82
Figura 37. Microanálisis elemental de muestra SwtF: a) Microscopía puntual a 5000x, b) Punto A superficie con elemento adherido, c) Punto B superficie rugosa y porosa.....	83
Figura 38. Cinética de biosorción de F-con Swt-Al a 25 °C	84
Figura 39. Influencia de la dosis de biosorbente en la cinética de reducción de F-.	84
Figura 40. Efecto del pH en la cinética de reducción de F- con Swt-Al.	85
Figura 41. Diagrama de distribución de especies de flúor en solución acuosa.	86
Figura 42. Diagrama de especiación del aluminio.	87
Figura 43. Potencial Zeta del aserrin de pino modificado (Swt-Al).....	87
Figura 44. Modelos cinéticos aplicados al proceso de biosorción F ⁻ a 25 °C y 100 rpm. ...	88
Figura 45. Mecanismos de remoción del fluoruro: Fuente: Barathi y et al, 2013; Leyva-Ramos y et al., 1999; Gong y et al., 2012; Nan Chen, y et al., 2011 y * en este trabajo.	89
Figura 46. Representación esquemática interacción de fluoruros con Al impregnado en superficie de biopolímero. Fuente: Barathi y et al. 2013	90
Figura 47. Isotermas de biosorción de F- a 25 °C con pH 6, 7 y 8.	92
Figura 48. Isotermas de biosorción de F- a 25 °C: a) pH 6, b) pH 7 y c) pH 8.....	93

Figura 49. Isotermas Binarios a 25 °C de NaF ⁻ / NaSO ₄ con pH 6 y de NaF ⁻ / NaHCO ₃ con pH 8.	94
Figura 50. Comparación de sistema binario de NaF ⁻ / NaSO ₄ y sistema simple de F ⁻ a pH 6.	95
Figura 51. Comparación de sistema binario de NaF ⁻ / NaHCO ₃ ⁻ y sistema simple de F ⁻ a pH 8.	96
Figura 52. Isoterma Binario de NaF ⁻ / NaSO ₄ a 25 °C con pH 6	97
Figura 53. Isoterma Binario de NaF ⁻ / NaHCO ₃ ⁻ a 25 °C con pH 8.	98
Figura 54. Análisis gráfico de dos factores para SO ₄ ²⁻ : a) gráfica interacción y b) Media residual q _e	104
Figura 55. Gráfica de medias para sistema F ⁻ /SO ₄ ²⁻	106
Figura 56. Análisis gráfico de dos factores para HCO ₃ ⁻ : a) gráfica interacción y b) Media residual q _e	108
Figura 57. Gráfica de medias para sistema F ⁻ /HCO ₃ ⁻	110
Figura 58. Preparación biosorbentes.	129
Figura 59. Modificación de aserrín.....	129
Figura 60. Espectrofotómetro FT-IR	130
Figura 61. Curva de calibración Fluoruros.....	134

NOMENCLATURA

ANOVA	Análisis de Varianza
C_e	Concentración adsorbato o soluto en el equilibrio (mg/L)
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
K_d o K_p	Coefficiente de partición o de distribución (L/g)
MEB	Microscopía electrónica de barrido
q_e	Cantidad de adsorbato o soluto removido por unidad de peso de adsorbente (mg/g)
q_{mix}	Capacidad máxima de adsorción de un soluto o ion en presencia de otros iones.
q_t	Concentración de soluto adsorbido en tiempo por cantidad de biosorbente (mg/g)
q_o	Capacidad de adsorción de un mismo soluto o ion en presencia de otros iones cuando esta solo en solución.
R	Coefficiente de correlación
R_L	Factor de separación o parámetro de equilibrio.
TAPPI	Asociación Técnica de la Industria de Pulpa y Papel
SwtN	Aserrín de pino natural
Swt-Al	Aserrín de pino modificado con AlCl ₃
SwtF	Aserrín de pino modificado y/o tratado después del proceso de biosorción de fluoruro
x	Ampliaciones

AGRACECIMIENTOS

El proyecto se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Alimentos de la Facultad de Químico Farmacobiología, en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, bajo la dirección del Dr. Raúl Cortés Martínez.

El proyecto de esta tesis también fue realizado en las instalaciones del Laboratorio de Espectrometría de Absorción Atómica del Instituto de investigaciones Químico Biológicas, en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, con el apoyo de la Dra. Ruth Alfaro Cuevas-Villanueva.

La realización de las determinaciones fisicoquímicas se realizaron en las instalaciones del Laboratorio de Química de la Madera (Extraíbles) en la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo con el apoyo del Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones y M.C. Fabiola Eugenia Pedraza Bucio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada, con número becario 279431, para el estudio de maestría.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Raúl Cortés por su esfuerzo, apoyo, confianza, paciencia y tiempo brindado durante el transcurso de la dirección del proyecto; y por formar parte en mí proceso de crecimiento profesional como guía y sobre todo gracias por su amistad.

A la Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva por su guía y apoyo incondicional.

A los miembros del jurado: Dra. Maricela Villicaña Méndez, M.C. Abril Munro Rojas y Dr. Rafael Huirache Acuña por la orientación y seguimiento realizado al proyecto.

A los miembros de FITECMA: especialmente al Dr. José G. Rutiaga y M.C. Fabiola Pedraza; por su apoyo, enseñanza y las facilidades brindadas.

A la M.C. Rosa María García Martínez, al M.C. Leonel Campos López y M.C. Benjamín Villalobos Castañeda por su apreciable atención, ayuda y amistad.

De forma especial agradezco a mi familia; por su cariño, su apoyo y sus valiosos consejos.

A todos mis amigos y compañeros de la Maestría; en especial a: Marisol Arreola, Leticia Reyes, Fernanda Alejandre, Alejandra Pitacua y Carmen Espinosa; por su sincera amistad y su apoyo incondicional.

A mis compañeros de laboratorio Sarai Ramos, Mónica Martínez, Lizeth Antonio, Hugo A. Sánchez, Marel Ortiz, Sue Ellen Ríos, Hugo J. Marín, Gloria Cornelio y Lucero Reyes; por haber hecho la estancia en el laboratorio un lugar agradable, y más que nada por su amistad y alegría.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

La presencia de ciertas especies aniónicas o elementos traza, pueden considerarse como contaminantes del agua cuando sobrepasan ciertos niveles. Además, su bioacumulación se convierte en un problema ambiental cuando sus concentraciones en el medio empiezan a afectar la salud humana y los ecosistemas (Manahan, 2007; Lito *et al.*, 2012). El flúor es uno de los elementos más reactivos que existen en la tabla periódica, sin embargo, es quizás el único elemento cuya deficiencia (<0.5 mg/L), así como su presencia en exceso (> 1.5 mg/L) en el agua potable tiene implicaciones graves para la salud (Khan y Ravikumar, 2013). Debido a su alta concentración en la ingesta (alimento, bebida o medicamento) o exposición en cualquier actividad durante cierto tiempo, provoca fluorosis (daño dental y esquelético), daños neurológicos (afectaciones en el IQ y el comportamiento), afectaciones endócrinas (hormonales) y afectaciones a otros órganos (sistema digestivo, sistema inmunológico, etc.) (Ghosh, 2012; Lito *et al.*, 2012).

En México, las características fisicoquímicas del suelo y del agua, son determinantes para varios estudios e investigaciones acerca de este tema, debido a la problemática existente en ciertas regiones con altos niveles de fluoruros, en parte de los estados del norte, centro y occidente, conocido como el cinturón fluorita: Aguascalientes, Zacatecas, Baja California, Querétaro, Durango, Coahuila, Guanajuato, San Luis Potosí, etc.. (Galicia-Chacón, 2011; Ortega-Guerrero, 2009). Sin embargo, existen otras entidades donde el incremento de fluoruros ha sido detectado, debido a los efectos antropogénico (contaminación de aguas negras o residuos sólidos) o los cambios en ecosistema (secado de manantiales, erosión, reducción de descarga y nivel freático, etc.). Por otra parte, estudios recientes han demostrado la presencia de fluoruro en aguas subterráneas hidrotermales del Estado de Michoacán, en comunidades cercanas a la cuenca del Lago de Cuitzeo, que se abastecen de estas fuentes hídricas para consumo humano y uso recreativo. Las concentraciones encontradas en estos sitios varían entre 0.2 y 17 mg/L de fluoruro (Alfaro *et al.*, 2002; Valencia-Leal, 2012; Sol- Benítez, 2013; Alarcón-Herrera y et al., 2012).

Los métodos conocidos para tratamientos de agua residual con fluoruros incluyen: electroquímica, oxidación-reducción, filtración, precipitación, membranas semipermeables, intercambio iónico, entre otras. El problema radica que son procesos complicados, costosos, baja selectividad, baja capacidad, complicado mantenimiento (regeneración y limpieza) y generación de residuos secundarios. Se han orientado a realizar investigaciones en búsqueda de métodos baratos y de fácil aplicación (Lito *et al.*, 2012). La biosorción es un proceso de separación, el cual consiste en la remoción de contaminantes por la biomasa a través de fenómenos físicos como adsorción,

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

intercambio iónico o procesos metabólicos; por lo que puede ser un método preciso y selectivo, que requiere de poco tiempo de tratamiento. Además, este proceso resulta ser altamente efectivo para la eliminación de diversas especies químicas (Aguilar-Ávila, 2010).

La biosorción depende de las condiciones de funcionamiento del proceso de remoción: la masa de biosorbente, la concentración de contaminantes, modo de operación, las características biosorbente (grupos funcionales, propiedades texturales, etc.), la química de la solución (temperatura, pH, fuerza iónica, etc.). Basándose en este hecho, diversos mecanismos de biosorción pueden ocurrir simultáneamente durante la remoción de un contaminante específico a partir de precursores lignocelulósicos. Los residuos agrícolas son utilizados como biosorbentes altamente efectivos, debido a su estructura lignocelulósica y a la gran cantidad de grupos funcionales existentes: alcoholes, aldehídos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos, etc.; que presentan la capacidad de secuestrar y acumular iones por sustitución o por donación de electrones. Por lo tanto, la identificación y la caracterización de los mecanismos de biosorción involucrados en la eliminación de los elementos traza del agua es un tema de investigación relevante e importante para la comprensión de la química ambiental.

En el medio natural, el fluoruro es fuertemente adsorbido sobre superficies de minerales que contienen metales trivalentes (Al y Fe). Debido a las muchas similitudes entre estos minerales naturales y sorbetes sintéticos a base de Al y Fe (Goethita, óxido férrico hidratado, sulfato de Aluminio y magnetita, etc.), que eliminan fluoruros en aguas de tratamiento residual, se han desarrollado nuevas tecnologías sustentables en los últimos años (García-Sánchez y *et al.*, 2013). Por lo que se considera la alta afinidad de Al (III) por iones fluoruro, en el estudio de diversos biosorbentes (Alagumuthu y Rajan, 2010; Moreno-Virgen, 2012).

En el presente trabajo se estudió la capacidad del aserrín (*Pinus Michoacana*), modificado con $AlCl_3$, para depurar y remover fluoruros de soluciones acuosas, mediante un proceso de biosorción por lotes; así como, el efecto que tienen otros iones en la competencia con el fluoruro por un sitio activo en el proceso de biosorción.

1.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de remoción de fluoruros y el efecto competitivo con otros iones en soluciones acuosas, mediante el uso del aserrín de pino (*Pinus Michoacana*) modificado con $AlCl_3$, en un proceso de biosorción con sistema tipo lote.

1.2 Objetivos particulares

- Definir el procedimiento de modificación del aserrín de pino con aluminio.
- Caracterizar el biosorbente modificado para su aplicación en proceso de biosorción de fluoruros.
- Determinar la cinética de biosorción de fluoruros para el aserrín de pino modificado con $AlCl_3$.
- Determinar los parámetros de equilibrio en la biosorción de fluoruros para el aserrín de pino modificado con $AlCl_3$.
- Evaluar el efecto de iones competitivos en el proceso de remoción de fluoruros.

1.3 Justificación

Los métodos o técnicas para el tratamiento de elevados volúmenes de agua que contienen pequeñas concentraciones de contaminantes, elementos trazas, pero que son tóxicas para el ser humano o el ambiente; presentan inconvenientes económicos y operativos. La biosorción es uno de los métodos ampliamente utilizados para defluoración de agua potable, debido a que los biosorbentes por su estructura y composición tienen alta capacidad de retención, afinidad a diversas especies químicas y porque son adsorbentes baratos y de fácil aplicación. (Lito, 2012; Cañizales-Villanueva, 2000 y Martín-Lara, 2008).

Esta importancia promueve la realización de estudios sobre sus características físico-químicas, proporcionando una información sustentable y así poder dar un uso adecuado e integral para elevar su valor agregado. El aprovechamiento de biosorbentes naturales, como los residuos agrícolas-forestales es de gran importancia debido a sus compuestos lignocelulósicos y por su alta capacidad de retención en sus grupos funcionales. Sin embargo, si el adsorbente es modificado y/o tratado por sales metálicas que contengan aluminio, mejora la capacidad de adsorción para la reducción de fluoruro, esto debido a que se comporta como un sorbente natural; es decir, como en las aguas

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

naturales el efecto de los Fluoruros en contacto con superficies minerales que contienen Al y Fe (García-Sánchez y *et al.*, 2013).

El aserrín (*Pinus Michoacana*) modificado con AlCl_3 , puede utilizarse como biosorbente en los diferentes municipios que presentan altas concentraciones de fluoruros en agua potable. Por lo que, se tiene la necesidad de realizar experimentos con sistemas binarios, para reflejar efluentes reales de aguas contaminadas, evaluando los efectos de los aniones con mayor competitividad natural (anión monovalente y divalente) presentes en la región: fluoruros, sulfatos, bicarbonatos.

1.4 Hipótesis

El efecto competitivo entre iones en una solución acuosa, afecta la capacidad de remoción del fluoruro en el proceso de biosorción, con el aserrín de pino (*Pinus Michoacana*) modificado con AlCl_3 , en un sistema tipo lote.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 El agua

El agua (del latín *aqua*) es una sustancia cuya molécula está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno (H₂O). Es esencial para todos los sistemas vivos y el medio ambiente donde se desarrollan (Aguilar-Ávila, 2010). Dentro del planeta, el agua es la sustancia más importante constituyendo el 70%. Su distribución sobre el planeta es diversa y forma océanos, lagos, ríos, arroyos, mantos acuíferos o agua freática que brotan en la superficie como manantiales, en las altas montañas como nieve y en los polos constituye el hielo de los casquetes polares. En la atmósfera forma las nubes y la humedad del ambiente.

Los océanos constituyen aproximadamente el 97% del agua de la Tierra. La mayoría del agua restante está en forma de hielo o nieve sólida en ambos polos. Por lo que deja solo el 3% para el agua de la tierra como el vapor de agua y nubes en la atmósfera, agua superficial en lagos arroyos, depósitos y en los acuíferos subterráneos (Manahan, 2007).

En el comportamiento ambiental se basan sus características moleculares: a) asimetría de la molécula, b) naturaleza polar y la capacidad de formar enlaces o puentes de hidrógeno (Manahan, 2007). El agua tiene varias propiedades importantes, que son cruciales en su papel como disolvente en varias sustancias como sales, ácidos, bases y compuestos con átomos (H, O y N). En cuanto a las diferentes reacciones o cambios químicos se destacan en la formación de diversas especies químicas, afectando la calidad del agua donde es un factor determinante para el medio ambiente y el bienestar humano (Manahan, 2007; López-Leal, 2009).

2.2 Contaminación del agua

La disponibilidad de agua, determina el desarrollo de los países en el transcurso del tiempo, gran parte del mundo padece una escasez crónica del agua, debido a la falta de este recurso y su desgaste por diversas actividades (Manahan, 2007).

De acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas, un país con escasez de agua es aquel que cuenta con menos de 1.000 m³ disponibles por habitante por año, lo que no es suficiente para proporcionar adecuada alimentación o para respaldar el progreso económico, y es además una

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

causa potencial de severos daños ambientales. México se ubica entre los países que se consideran con dificultades hídricas e incluso consideradas como una cuenca con escasez de agua. Debido a la geografía y al clima se divide el territorio nacional en dos zonas de distribución de agua: Zona Sur-sureste y la Zona Norte-centro-noreste; y la disponibilidad del recurso es 7 veces mayor en la primera que en la segunda (FUSDA, 2008).

La contaminación es uno de los principales problemas que enfrenta el país y uno de los factores que contribuyen al desgaste del agua. Por lo que se considera como un contaminante en el agua a cualquier sustancia que altera las propiedades físico químicas y biológicas del agua, que puede exceder la concentración o los límites máximos permitidos (Aguilar- Ávila, 2010).

Debido a que el origen de un contaminante puede ser variado, se tiene que pueden ser de forma: antropogénicas y natural. El aporte antropogénicos destacan como fuentes de aguas residuales: a) Aguas domésticas o urbanas, b) aguas residuales industriales, c) escorrentías de usos agrícolas y e) Pluviales (Ramalho, 1996). En cuanto al origen de los contaminantes en forma natural en el agua pueden provenir de fuentes geológicas, acción microbiana en diversos procesos biológicos, etc. (Manahan, 2007).

La calidad del agua es un factor determinante en la salud pública y del ecosistema, por lo que se restringe a la oferta y la distribución potencial a sus diferentes usos. El agua está asociada a la transmisión de enfermedades que afectan la salud, por su ingestión o por el uso para actividades de higiene, por lo que se relaciona la calidad del agua con la calidad de vida de una región (FUSDA, 2008).

2.2.1 Contaminación por aumento de elementos traza

La mayor preocupación sobre la seguridad del agua es debido a la presencia potencial de los contaminantes químicos y la formación de especies químicas por reacciones secundarias o subproductos, que son difíciles de degradar. Esto es debido al incremento de elementos químicos y el origen de nuevos productos químicos orgánicos e inorgánicos existentes en las industrias, residuos domésticos o escorrentía agrícola (Manahan, 2007).

El elemento traza o vestigial, se refieren a los elementos que existen en bajas concentraciones, partes por millón o menos, en un sistema. En aguas naturales se pueden encontrar Metales pesados y algunos halógenos: Arsénico, Berilio, Boro, Cobre, Cromo, Flúor, Hierro, Manganeso, Mercurio, Molibdeno, Plomo, Yodo, Selenio y Zinc (Manahan, 2007). Los

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

contaminantes inorgánicos, aniones principalmente, con propiedades tóxicas, perturban el equilibrio de los sistemas acuáticos, afectando la salinidad en aguas dulces (Figueruelo, 2004).

2.3 Flúor

El flúor es un elemento químico y su número atómico es el 9 situado en el grupo de los halógenos (grupo 17) de la tabla periódica de los elementos. Es un gas a temperatura ambiente, de color amarillo pálido, formado por moléculas diatómicas (F_2). Debido al comportamiento químico del flúor, este ha sido considerado como el más activo o reactivo de todos los iones elementales. Una vez aislado, el flúor reacciona con las sustancias oxidables, incluso algunos materiales considerados estables. Es demasiado reactivo para existir en su estado elemental en la naturaleza y en su forma pura es altamente peligroso; por esa razón nunca está solo en la naturaleza. En cambio, el ión fluoruro es muy común y ocurre cuando se une a minerales o metales para hacer sales de fluoruro binario, tales como el calcio, el magnesio, los fosfatos y el sodio. Sin embargo, los enlaces que forma con átomos de otros elementos son relativamente fuertes (ATSDR, 2003). Lo encontramos en forma de minerales; como la fluorita (CaF_2), criolita ($3NaF \cdot AlF_3$), y fluorapatita [$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$] son los más comunes (Lito *et al.*, 2012; Ghosh, 2012). En la atmósfera se puede encontrar el fluoruro de hidrógeno (H_nF_n)_{gas} en forma de gas o adheridos a partículas pequeñas o grandes.

La amplia distribución de sales y otros compuestos, en casi toda la tierra es lo que hace que el flúor esté presente en el planeta como el elemento más electronegativo y reactivo. Por lo que conforma aproximadamente 0.3 g/kg de la corteza terrestre (Lito, 2012 y Ghosh, 2012).

2.3.1 Fuente de origen al medioambiente

Existen dos fuentes que aportan flúor al medio ambiente: el natural y el antropogénico.

2.3.1.1 Natural

En el agua se encuentra el flúor y sus diferentes compuestos químicos en forma natural, sobre todo llegan a los recursos hídricos de los subsuelos, procedentes de la erosión y la lenta degradación natural de depósitos minerales, rocas ígneas y generalmente de suelos alcalinos. En sistemas acuáticos no contaminados, las concentraciones varían de 0.01 a 0.3 mg F^- /L en sistemas dulceacuícolas y entre 1.2 a 1.5 mg F^- /L en sistemas marinos (Figueruelo, 2004; Lito *et al.*, 2012; Galicia-Chacón, 2011).

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

El flúor es liberado a la atmósfera por volcanes o por procesos térmicos naturales, cuando el viento lo arrastra del suelo en partículas y polvos finos; pueden permanecer en el aire durante un período largo de tiempo. Estos pueden caer por gravedad o por lluvia (gas de fluoruro de hidrógeno adsorbido para formar ácido fluorhídrico líquido que cae a la tierra por precipitación). El destino final es en el agua donde se deposita en los sedimentos. En el medio ambiente el flúor no puede ser destruido; solamente puede cambiar de forma (Figueroa, 2004; ATSDR, 2003; Hocking, 1980).

2.3.1.2 Antropogénicos

Derivado de las actividades humanas, los iones de flúor se encuentran en las aguas residuales de la industria del vidrio, la industria química (cosméticos, farmacéuticos, fertilizantes y plaguicidas), la industria de la cerámica, industria metalúrgica, semiconductores y electrónicos (Lito *et al.*, 2012), como se muestra en la figura 1.



Figura 1. Origen Antropogénico del flúor.

Las descargas a la atmósfera de altas concentraciones provocadas por las emisiones de fuentes fijas y puntuales también contribuyen a su presencia con partículas (Figueroa, 2004).

En la agricultura, también es conocido su aportación debido a que los productos alimenticios contienen por lo menos trazas de flúor, que es absorbido desde suelo y el agua (Ghosh, 2012), donde el contenido o proporción de flúor puede variar de un lugar a otro.

Las aguas residuales o desechos municipales (domésticos, comerciales, servicios, etc.), también contribuyen con cosméticos, productos de limpieza, medicamentos, pastas de dientes y enjuagues bucales, figura 2. Los medicamentos y drogas que contienen altas cantidades de flúor,

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

son usados para tratamientos de enfermedades asociadas a los huesos. Las preparaciones de fluoruro pueden contener 0.25 a 1 mg por comprimido y 1 a 1.5 mg /Kg de pasta de dientes o altas concentraciones en líquidos 10 mg/L y geles que contienen 4-6 mg/Kg.



Figura 2. Modo de empleo del flúor.

2.4 Contaminación del agua por fluoruros.

La contaminación de fluoruro (F^-) en el agua subterránea ha sido reconocida como un problema grave en todo el mundo; debido al número elevado de variables y factores ecológicos ya sea natural de forma endémica o antropogénicas, en por lo menos 25 países, donde las concentraciones pueden ir de 1 mg/L a más de 35 mg/L, (Ghosh, 2012; Iruretagoyena, 2012). La utilización o consumo de los recursos hídricos no adecuados han llevado a la degradación de la calidad del agua; en países como; Argentina, Australia, Egipto, Libia, Senegal, China, Hungría, India, Italia, México, Pakistán y Vietnam, entre otros, figura 3, han reportado la severidad de la ingestión o exposición de agua con fluoruro (F^-).



Figura 3. Distribución mundial de fluoruros (Iruretagoyena, 2012).

2.4.1 Normatividad de contenido de fluoruros en agua

Las estancias gubernamentales a nivel mundial desarrollan reglamentos y recomendaciones para proteger la salud pública, donde los reglamentos en algunos países pueden ser impuestos por ley. Los reglamentos y recomendaciones pueden ser expresados como «niveles que no deben excederse» en el agua o alimentos y se basan generalmente en niveles que afectan en la salud de seres humanos. En ciertas ocasiones estos «niveles que no deben excederse» difieren entre organizaciones gubernamentales debido a los diferentes tiempos de exposición (una jornada de 8 horas al día o de 24 horas al día) y tipos de exposición (Iruretagoyena, 2012).

La Organización Mundial de la Salud ha especificado límite de tolerancia de fluoruro en el agua potable es de 1.5 mg/L (Ortega-Guerrero, 2009; García-Díaz, 2007). La EPA ha establecido una cantidad máxima permisible para fluoruro en el agua potable de 4 mg/L. El Servicio de Salud Pública (PHS) de los Estados Unidos, ha recomendado desde el año 1962 que los suministros de agua pública contengan una concentración de fluoruro entre 0.7 y 1.2 mg/L (Iruretagoyena, 2012).

2.4.1.1 Normatividad y legislación Mexicana de Fluoruros en Agua.

En el caso de México, donde las fuentes principales del consumo es el agua potable, productos higiénico-odontológicos, la sal y en bebidas embotelladas, las Normas Oficiales Mexicanas indican los límites máximos permisibles de flúor. En el agua embotellada de la NOM-201-

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

SSA1-2002 se tiene un límite de 0.7 mg/L y para el agua de la red de agua potable en la NOM-127-SSA1-1994 y NOM-179-SSA1-1998 con 1.5 mg/L.

En el caso de la sal yodada-fluorada se norma de acuerdo con la NOM-013-SSA2-2006 y NOM-040-SSA1-2000. Donde la Secretaría de Salud recomienda el no consumo de sal yodada-fluorada, cuando las concentraciones en agua potable y/o embotellada sobrepasan los límites, en los estados con mayor incidencia de fluoruros, debido a que la ingesta de concentraciones altas puede causar daños a la salud (Galicia-Chacón, 2011).

2.4.2 Fluoruros en aguas de la República Mexicana

Las altas concentraciones de fluoruro se producen naturalmente en agua subterránea a lo largo de muchas partes del mundo. En la investigación de Zhao y *et al.* del 2008, indican que en México, 5 millones de personas (aproximadamente el 6% de la población) se vieron afectados por el flúor de las aguas subterráneas. De forma particular en México, existe el caso crónico endémico de hidrofluorosis en cuencas cerradas, en los estados de Coahuila y Durango. En contraste con cuencas abiertas, donde el problema es de presencia regional o local, con el arsénico y los fluoruros presentes en las últimas tres décadas, principalmente en acuíferos granulares: acuíferos de San Luis Potosí y el acuífero de Salamanca, la ciudad de Aguascalientes, Ensenada, Chihuahua, Hermosillo, San Miguel de Allende, en la Cuenca Lerma-Chapala, Guanajuato, en la Laguna de Bustillos y en términos generales en el centro y noroeste del país (Ortega-Guerrero, 2009; Alarcón-Herrera y et al., 2012). El área con mayor concentración de fluoruros, se le denomina “cinturón de fluorita”, que atraviesa diversas zonas de México, donde la presencia en algunas ocasiones se encuentra en toda la entidad. Se tienen identificados por parte de la Secretaría de Salud (2004), cuales son los estados con una máxima exposición, otros con mínima exposición o mixto y los que no tienen ningún riesgo, datos presentados en la Tabla 1.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

Tabla 1. Distribución natural de fluoruros en agua de consumo humano. Fuente: Secretaría de Salud (2004).

DISTRIBUCION NATURAL DE FLUORURO EN AGUA DE		
PRESENCIA EN TODA LA ENTIDAD	MIXTA	AUSENCIA EN TODA LA ENTIDAD
BAJA CALIFORNIA NORTE	SONORA	BAJA CALIFORNIA SUR
DURANGO	CHIHUAHUA	NAYARIT
ZACATECAS	COAHUILA	COLIMA
AGUASCALIENTES	NUEVO LEON	GUERRERO
GUANAJUATO	SINALOA	MORELOS
	SAN LUIS POTOSÍ	OAXACA
	JALISCO	CHIAPAS
	MICOACAN	QUINTANA ROO
	QUERÉTARO	YUCATAN
	MÉXICO	CAMPECHE
	HIDALGO	TABASCO
	PUEBLA	VERACRUZ
		TAMAULIPAS
		DISTRITO FEDERAL
		TLAXCALA

La concentración de fluoruro en el agua de un acuífero depende de varios factores, entre los que destacan concentración de flúor en el mineral, descomposición, disociación, disolución, tiempo de residencia y cinética de la reacción química (Ortega-Guerrero, 2009). La presencia en yacimientos hidrotermales, en cuencas o en las inmediaciones, son atribuibles a los minerales primarios de rocas ígneas (fluorita y biotita) y riolíticas (topacio $[Al_2 SiO_4 (F, OH)_2]$).

2.4.3 Fluoruros y otros iones en aguas del Estado de Guanajuato y Michoacán (Cuenca del Lago de Cuitzeo).

La presencia de fluoruros, indicado por la Secretaria de Salud (2011) en la Figura 4, se ha detectado en los municipios de: Chucándiro, Tanhuato, La piedad, Numarán y Penjamillo.

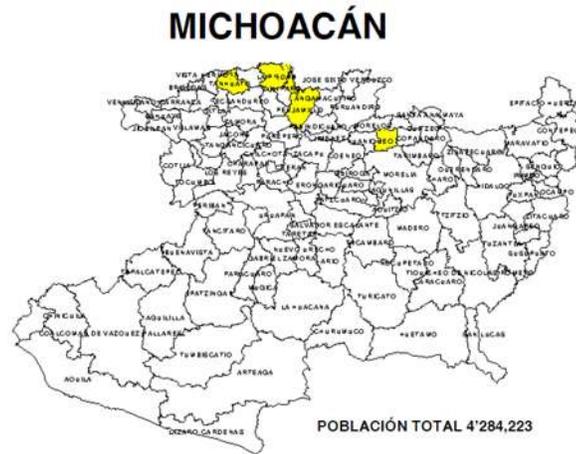


Figura 4. Fluoruros en Municipios de Michoacán. Fuente: Secretaria de Salud (2011).

Estudios han demostrado la presencia de fluoruro en aguas subterráneas hidrotermales del Estado de Michoacán, en comunidades cercanas a la cuenca del Lago de Cuitzeo, que se abastecen de estas fuentes hídricas para consumo humano y uso recreativo. Las concentraciones encontradas en los sitios de El Salitre y Los Baños varían entre 0.2 y 3.8 mg F⁻ /L (Alfaro *et al.* 2002); así como, Huingo y el Hervidero presentan una concentración promedio de 4.1 mg F⁻ /L (Alfaro *et al.*, 2009; Valencia-Leal, 2012). Otros sitios, como los Azufres y Araró muestran contaminación natural geotermal de flúor con rangos de concentración de 9 a 17 mg/L y de 0.7 a 4.2 mg/L respectivamente (Alarcón-Herrera y et al., 2012). La mayoría de los estudios realizados exceden el límite máximo permisible por la Norma Oficial Mexicana de 1.5 mg/L.

En el caso de otros iones mayoritarios se analizaron: CO₃²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻ y SO₄²⁻; de concentraciones desde los 10 mg/L para HCO₃⁻, Cl⁻ y SO₄²⁻, correspondientes a las comunidades cercanas al Lago de Cuitzeo. El anión predominante en la mayoría de las zonas estudiadas fue el Bicarbonato con rangos entre 172.48 a 414.29 mg/L, sulfato con 1.45 a 99.40 mg/L y con cloruros entre 3.94 a 166. 50 mg/L; todas las concentraciones máximas mencionadas se encontraron en pH alcalino (Alfaro *et al.* 2002). Los valores de conductividad eléctrica (µS/cm) en el estudio indican valores de 481 a 1093, donde se determina en rangos máximos la influencia de iones, en altas concentraciones, disueltos en el agua.

Otros Estudios realizados por Páez Sánchez en el 2008, también en agua subterránea, indico la presencia de varios iones mayoritarios (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, SO₄²⁺, Cl⁻, NO₃, HCO₃⁻, etc.) en pozos de agua subterránea y manantiales, donde los valores máximos se encontraron en San Agustín del Maíz y El Hervidero; y con valores mínimos en El Salitre y Pozo San Nicolás Simirao. Los cloruros con valores de 3.39 a 999.69 mg/L con límite permitido por la norma de

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

250 mg/L y los nitratos se encontraron entre 0.018 hasta 0.214 mg/L. Los bicarbonatos fueron los iones predominantes en todos los sitios que variaron entre 83 y 255.125 mg/L, sin embargo los valores altos fueron San Agustín del Maíz con 255.125, El Hervidero con 230.0 mg/L y Santa Rita en 230.293 mg/L. Los carbonatos solo se registraron en Santa Rita y Los Baños en concentración de 1.834 mg/L. La presencia de bicarbonato es dominante debido a que el rango determinado de pH fue 6.49 y 8.16, los carbonatos sólo se encuentran en aguas cuyo pH es superior a 8.3. Los sulfatos variaron entre 2.25 y 450.244 mg/L, con límite máximo de la norma (400 mg/L), los resultados con máxima concentración fueron San Agustín del Maíz con 450.244 mg/L y El Hervidero con 186.795 mg/L. La conductividad eléctrica en el estudio menciona el alto grado de mineralización del agua, debido al rango presentado de 163.2 y 3980 $\mu\text{S}/\text{cm}$, correspondientes a los máximos valores a San Agustín del Maíz, El Hervidero y El Salitre. Se indican que las principales concentraciones de aniones, encontrados en aguas subterráneas y de manantial del Estado de Michoacán, corresponden a bicarbonatos, cloruros, sulfatos y fluoruros (Alfaro *et al.*, 2002; Alfaro *et al.*, 2009; Valencia-Leal, 2012; Páez-Sánchez, 2008).

En 2013, Sol Benítez realizó estudios de la calidad de agua potable en los municipios de Acámbaro y Jerécuaro, Guanajuato. En donde se determinó que el rango del pH de las aguas analizadas oscila entre 5.8 y 8.4, en el sitio de las Cazuelejas y Jaripeo, siendo alcalinos en pozos y ligeramente ácidos en el caso de los manantiales. En el análisis de iones mayoritarios destacan algunas zonas donde se encuentra en los límites o fuera de norma. Los cloruros con valores de 8.1 hasta 390.5 mg/L; sobrepasando el límite permitido por la norma de 250 mg/L, en los sitios de Las cazuelas y Abejitas. Los bicarbonatos fueron predominantes en todos los sitios que variaron entre 121.1 y 1350 mg/L, donde los valores concuerdan con los rangos de alcalinidad, conductividad eléctrica y pH. Las concentraciones encontradas de fluoruros en estos sitios varían entre 0.9 y 21.2 mg/L, siendo todos los sitios: Cútaró, Palo Blanco, Jaripeo, La Merced, Cazuelejas y Abejitas en Acámbaro y Jerécuaro, Guanajuato; que exceden los límites máximos permisibles de 1.5 mg/L. En el estudio se hace la referencia de que los registros máximos de fluoruros en el agua se obtuvieron de los manantiales. La conductividad eléctrica se encuentra entre 298 a 3920 $\mu\text{S}/\text{cm}$ presentándose el valor mínimo en Jaripeo y el máximo en Abejitas; indicando que existe una cantidad total de sales disueltas referidas a la contaminación de elementos inorgánicos. En esta zona muestra que las mayores concentraciones de aniones, encontrados son bicarbonatos, cloruros y fluoruros.

2.5 Efectos por exposición a fluoruros

En Estados Unidos diferentes instituciones y agencias gubernamentales como: El Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHAS), el Centro para el Control y Prevención de Enfermedades y Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), la Administración de Drogas y Alimentos (FDA), etc. Tienen una extensa literatura mundial acerca de los riesgos y beneficios del fluoruro (Iruetagoiena, 2012). En la literatura se indica que el fluoruro normalmente ingresa al medio ambiente y al cuerpo humano a través del agua, alimentos, exposición a industrias, medicamentos, cosméticos, etc. (ATSDR, 2003).

2.5.1 Ambiental

La cantidad de flúor que toman la flora y vegetación depende del tipo de planta, del tipo de suelo, composición química y de la cantidad que se encuentre en el suelo, en el agua y en el aire. Existen plantas que son más sensibles a la exposición del flúor incluso a bajas concentraciones, pueden sufrir daños en sus hojas y una disminución en el crecimiento (ATSDR, 2003 y Ghosh, 2012). Los animales que ingieren plantas o aguas que contienen flúor pueden acumular grandes cantidades en sus cuerpos. El flúor se acumula principalmente en exoesqueletos y en el tejido óseo. Como consecuencia, los animales expuestos a elevadas concentraciones de flúor sufren de caries, degradación de los huesos, alteración en desarrollo de garras y bajo peso al nacer. Demasiado flúor también puede provocar la disminución de la cantidad de alimento tomado por el estómago, actúa como veneno enzimático interrumpiendo procesos metabólicos como la glicólisis y la síntesis de proteínas (ATSDR, 2003; Figueruelo, 2004; Hülya, 2007)

2.5.2 Toxicológicos, Reproductivos y Neurológicos

En el campo de la epidemiología en relación con los fluoruros es extenso y muy poco explorado en México. Existen una gran infinidad de reportes diversos acerca de los padecimientos que sean comprobado y están relacionados con la ingestión excesiva o a su alta exposición (Trejo-Vázquez, 2005). Los efectos adversos, dependen de muchos factores del individuo como lo es el estado de salud, la herencia, el sexo, el grado de desnutrición y varios más (Trejo-Vázquez, 2005).

El metabolismo del fluoruro en el cuerpo humano es complejo, pero cuando es ingerido o inhalado, y se absorbe rápidamente a través del tracto gastrointestinal y los pulmones. Regulado través del potencial de hidrogeniones (pH), con el ambiente ácido se convierte el flúor iónico en ácido fluorhídrico, que atraviesa las barreras fisiológicas, luego pasa a la sangre y se

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

distribuye por difusión simple a los diferentes órganos y tejidos (Ghosh, 2012); especialmente de los que tienen mayor contenido en cálcico, como la glándula pineal y huesos. La rápida excreción tiene lugar a través del sistema renal, en un periodo de 6 a 4 horas. Alrededor del 50% del total absorbido, Figura 5, se excreta en la cantidad de niños menores de 3 años de edad, pero alrededor del 90% se excreta en adultos y niños mayores de 3 años. En general, el 90% del fluoruro retenido en el cuerpo se deposita en esqueleto y los dientes. El fluoruro también pasa a través de la placenta y aparece en bajas concentraciones en saliva, el sudor y la leche (Ghosh, 2012).

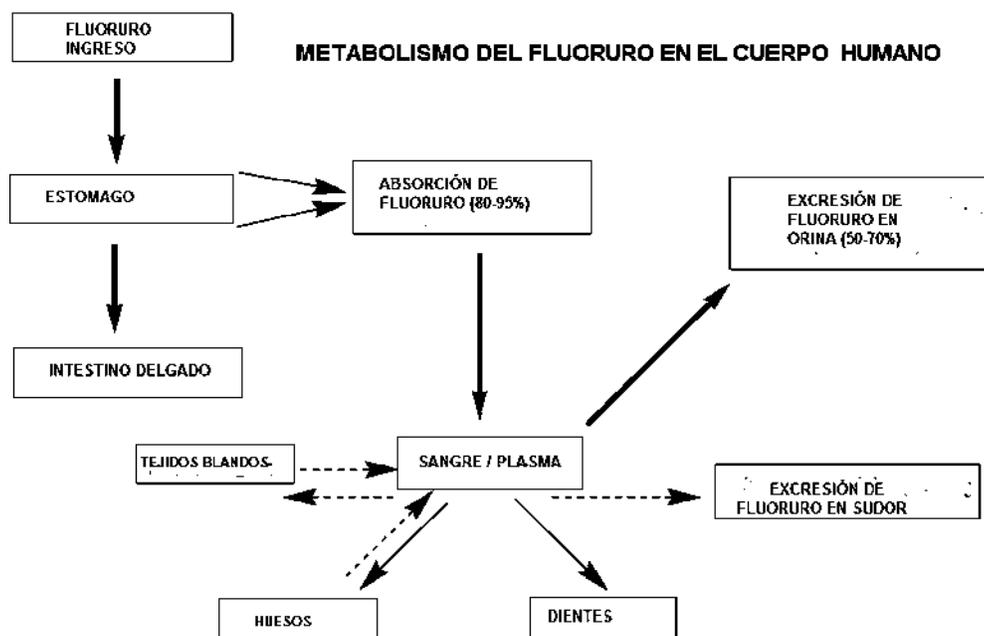


Figura 5. Metabolismo del Fluoruro en cuerpo humano. (Ghosh, 2012.)

La enfermedad humana causada por fluoruro se manifiesta en diversas formas como la fluorosis (dental y esquelético), donde se retiene el 90% en el cuerpo una vez metabolizado. La fluorosis esquelética es un padecimiento asociado con la acumulación de flúor en hueso, resultando en huesos frágiles y susceptibles a la tensión. En casos severos, puede llegar a la invalidez debido a la rigidez completa de la espina vertebral que es acompañada frecuentemente con deformaciones como la cifosis (joroba) o la lordosis (espalda arqueada) (Muñiz-Pereyra, 2006).

En cuestiones toxicológicas, la exposición a altas concentraciones de fluoruros puede provocar náuseas, vómitos, dolor abdominal, diarrea, somnolencia, dolores de cabeza, polidipsia y poliurea, coma, convulsiones, paro cardíaco, y la muerte. La ingesta excesiva conduce a diversas enfermedades tales como la osteoporosis, artritis, los huesos frágiles, cáncer, infertilidad, daño

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

cerebral, trastorno de la tiroides, alergias e hipersensibilidad, estrés oxidativo, nefrotoxicidad en riñones, cálculos renales, daño en el ADN (defectos de nacimiento), irritación gastrointestinal e insuficiencia renal, anorexia, anemia y cachexia (Trejo-Vázquez, 2005; Khan y Ravikumar, 2013).

En los casos de afectación neurológica se encuentran retrasos en el aprendizaje (en la reducción del IQ de 110 a 89), síndrome de Alzheimer, afectación del comportamiento y daño en la glándula pineal (Trejo-Vázquez, 2005). Donde sugieren que el flúor es un agente neurotóxico, por las diversas investigaciones realizadas en poblaciones expuestas al fluoruro (concentraciones mayores a 3 mg/L).

Otros estudios reportan daños a nivel reproductivo por causa de la exposición al flúor, debido a que es capaz de afectar a varios de los sistemas enzimáticos de la célula. Esto puede afectar la fertilidad, por disminución de la liberación de hormonas y de la motilidad espermática (Muñiz-Pereyra, 2006).

2.6 Métodos de remoción de fluoruro

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales incluyen: electroquímica, oxidación-reducción, filtración, precipitación, intercambio iónico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación; pero son costosos, ineficientes (baja selectividad y capacidad) y de difícil manejo, especialmente cuando la concentración del soluto es muy baja (Cañizales-Villanueva, 2000; Lito *et al.*, 2012). Sin embargo, algunos de estos métodos se utilizan para la remoción de fluoruros actualmente: intercambio iónico, ósmosis inversa, precipitado y coagulación (alúmina activada, carbonato y sulfato de aluminio) (Aliota *et al.*, 2008; Bhatnagar *et al.*, 2011).

2.6.1 Sales metálicas

SULFATO DE ALUMINIO. La coagulación con sulfato de aluminio reduce los niveles de flúor a valores aceptables para agua potable, pero requiere grandes cantidades de sales para hacerlo. Estudios realizados muestran que el flúor fue reducido de 3.6 a 1.4 mg/L. utilizando 250 mg/L de sulfato de aluminio (el agua así tratada podría contener una alta concentración de aluminio disuelto). Por esta razón se utiliza este método como un tratamiento de ajuste, utilizando el aluminio como Policloruro de Al (PAC), ofrece ventajas respecto del sulfato de

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

aluminio, por cuanto con una dosis de 50 mg/L de PAC, se obtienen valores de flúor residual de 1.3 mg/L, y de aluminio residual de 0.03 mg/L. Las desventajas son la gran producción de lodos en ambos tratamientos (Sulfato de Aluminio y PAC); son económicamente caros, pues requieren grandes cantidades de los compuestos mencionados por litro de agua (Aliota *et al.*, 2008).

ALUMINA ACTIVADA. En este proceso se hace pasar el agua que contiene el contaminante a través de un cilindro o contenedor de alúmina activada, esta adsorbe el flúor y el agua tratada puede ser utilizada como agua potable. Para que la adsorción sea efectiva es necesario tener el pH a un valor de 5.5, utilizándose para ello un ácido. Al ser tratada con una solución ácida (H_2SO_4), la alúmina se carga positivamente y absorbe selectivamente a los aniones en solución $H_2FO_4^-$, el contenedor de la alúmina debe ser sustituido periódicamente, porque una vez que la alúmina ha absorbido la masa máxima de contaminante, el filtro tenderá a liberar flúor en lugar de removerlo. Las desventajas son que este método es costoso al ser necesario regenerar periódicamente el filtro de alúmina. Requiere para su operación personal calificado, así como un adecuado tratamiento de los desechos del proceso (Aliota *et al.*, 2008).

2.6.2 Carbonatos

El ablandamiento con cal remueve el flúor del agua formando un precipitado insoluble y por coprecipitación de hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$). La relativamente alta solubilidad del fluoruro de calcio limita la reducción del flúor por ablandamiento; pero lleva a valores más aceptables. La desventaja de este proceso es la gran cantidad de lodos producidos y cantidades de Mg en el agua (Aliota *et al.*, 2008).

2.6.3 Intercambio iónico

La tecnología de intercambio iónico es técnicamente adecuada y eficiente para la remoción del flúor, al hacer pasar el agua a través de una columna conteniendo resinas intercambiadoras de cationes en forma de hidrógeno y luego por otra intercambiadora de aniones hidrófilos. Los cationes y aniones del agua se fijan en tales grupos activos, liberándose de iones y quedando el agua sin sales disueltas. Desventajas: económicamente rentable con salinidades inferiores a los 500 mg/L. (Aliota *et al.*, 2008).

2.6.4 Osmosis inversa

En este proceso, la capa activa de la membrana semipermeable es la responsable de impedir el paso a las impurezas disueltas. Tiene alta eficiencia (84 – 100 %) pero su crédito económico es proporcional al tamaño de la planta, exige pre-acondicionamiento del agua a tratar (pre-filtros por turbiedad, hierro, manganeso, coloides y sílices para evitar taponamientos y roturas de la membrana); sin embargo, presenta la desventaja de tener altos costos de las membranas (recambio cada 4 años aproximadamente) (Aliota *et al.*, 2008).

2.7 Procesos de sorción

En un sistema, cuando un medio poroso está saturado con agua conteniendo materia disuelta, sucede frecuentemente que ciertos solutos de la solución son inmovilizados sobre la matriz sólida de los medios poros, donde actúan diversas fuerzas químicas o físicas y diferentes tipos de mecanismos de remoción (Hidalgo-Vázquez 2010).

Cuando en un sistema con interfaces, la concentración de la sustancia (ya sea líquida o gaseosa) en la superficie es mayor que el volumen total, este fenómeno se llama sorción y la sustancia (líquida o gaseosa) en la cual se efectúa dicho fenómeno es el sorbente. La sorción abarca varios fenómenos, entre los más importantes destaca la adsorción y la absorción.

La absorción es el proceso en el cual la sustancia es succionada hasta el interior del sorbente y allí es mantenida; generalmente son por reacciones químicas, pues se modifica el sorbente y es difícil separados.

La adsorción es la remoción, por adherencia de las impurezas (líquidos, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos e iones disueltos) de la sustancia o adsorbato en la superficie (poros y superficie interna) del sorbente en una interface entre dos fases (líquido-sólido, líquido-gas, etc.) (Metcalf, 2004).

Los procesos de adsorción, absorción, biosorción e intercambio iónico son los más utilizados para la eliminación de contaminantes tipo inorgánico en soluciones acuosas, sobre todo para aquellas aguas que contienen metales pesados u otras especies químicas inorgánicas. (Hidalgo-Vázquez 2010).

2.7.1 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interface sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad de remoción en el efluente, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso (Hidalgo-Vázquez, 2010). Generalmente presentado por atracción electro-química y no por procesos mecánicos, las fuerzas moleculares en la superficie del adsorbente se encuentran en un estado de instauración. Dependiendo de la estructura del adsorbente, hay diferentes mecanismos de difusión externa (película líquida) e interna (poro o superficial), donde algunos dominan en el proceso y algunas veces compiten o cooperan entre ellos. El mecanismo dominante depende del sistema adsorbato-adsorbente en cuestión, así como de las condiciones del proceso como la temperatura y la concentración (Cortés-Martínez, 2007).

2.7.1.1 Mecanismos de remoción

Según la naturaleza del enlace de adsorción se tiene diferentes tipos de mecanismos, donde la mayor parte de los fenómenos se llevan a cabo de forma simultánea:

Adsorción por intercambio iónico. En este proceso el adsorbato y el adsorbente se atraen por fuerzas electrostáticas. Los iones del soluto se concentran en la superficie del adsorbente, con cargas eléctricas de signo contrario a los iones del soluto, siempre uno con mayor carga que otro pues es un factor determinante en el proceso, porque el de mayor carga es el que será adsorbido, así mismo el tamaño particular también influye.

Adsorción por fuerzas de Van der Waals. También llamada adsorción física o fisisorción, el adsorbato está unida por fuerzas físicas o de dispersión; es decir con movilidad de interface. Usado en la mayoría con sustancias orgánicas en agua, en este proceso el adsorbato conserva la naturaleza química, pero el proceso se considera de naturaleza física. Predomina en temperaturas bajas.

Adsorción química. Llamado adsorción activa o quimisorción. Se lleva a cabo cuando hay interacción química entre adsorbato y adsorbente. Esta fuerza de interacción es con enlaces químicos en centros activos del adsorbente, pues sufre transformaciones en su naturaleza química. Suele utilizarse temperaturas altas.

2.7.1.2 Proceso de adsorción

El proceso de adsorción se presenta en 4 etapas cinéticas principales, figura 6 (Cortés-Martínez, 2007; López-Leal, 2009):

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

1. Transferencia o desplazamiento del adsorbato o soluto, de la fase líquida a hacia la película de que rodea el adsorbente.
2. El transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del adsorbente, hacia la superficie.
3. Difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente, bajo efectos de gradiente de concentración, y se lleva acabo de dos formas: difusión del líquido dentro del poro (intraparticular) y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (homogénea).
4. El último paso es la adsorción del soluto en la superficie interna del adsorbente, sobre los sitios activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación.

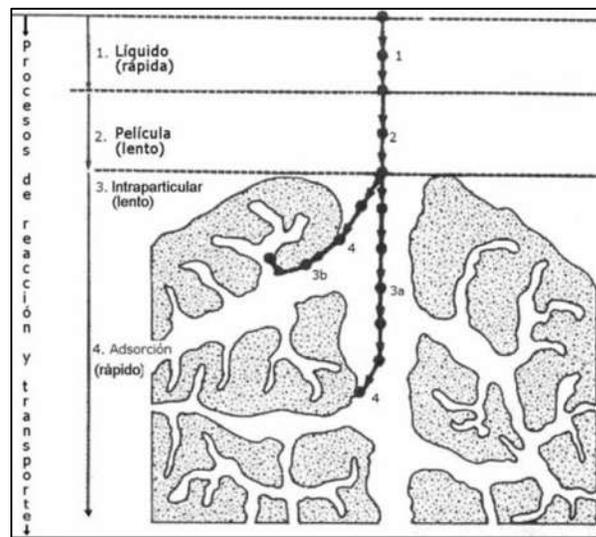


Figura 6. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos (Cortés-Martínez, 2007).

2.7.2 Modelos de cinética de proceso de adsorción

Las cinéticas de adsorción fueron estudiados entre 1918 y 1906, para dar la explicación por medio de modelos matemáticos (Mustafa-Yagub, 2012).

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.7.2.1 Modelo cinético de primer orden (Lagergren)

El modelo cinético de Lagergren, describe la velocidad de adsorción basado en la capacidad de adsorción del sólido (adsorbente) de forma superficial, representada en la ecuación (Cortés-Martínez, 2007; Mustafa-Yagub, 2012):

$$q_t = q_e (1 - e^{(-K_L t)}) \dots \text{Ec. 1}$$

Dónde:

q_e = Concentración del ion adsorbido en el equilibrio por la cantidad de biosorbente o adsorbente (mg/g)

q_t = Concentración del ion adsorbido en tiempo por cantidad del biosorbente o adsorbente (mg/g)

K_L = Constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de pseudo primer orden (min^{-1})

t = tiempo (min)

2.7.2.2 Modelo cinético de Elovich

El modelo de Elovich, utilizado para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, sin embargo, se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas, se expresa de la siguiente manera (López-Leal, 2009):

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad \text{Ec. 2}$$

Dónde:

q_t = Es la cantidad de ion adsorbido al tiempo t (mg/g)

a = Es la velocidad de adsorción inicial (mg/g min)

b = Constante de desorción (g/mg)

t = tiempo (min.)

2.7.2.3 Modelo pseudo-segundo orden

La cinética de biosorción puede ser descrita por el modelo de pseudo-segundo orden. La ecuación indica la velocidad inicial en que se lleva a cabo la reacción química entre el adsorbato y el adsorbente en sitios activos, dado en forma lineal (Mustafa-Yagub, 2012) :

$$q_t = \frac{2Kt(q_e^2)}{1 + (2Kq_e t)} \quad \text{Ec. 3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde:

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

q_t = Concentración del ion adsorbido en el tiempo por cantidad de biosorbente o adsorbente (mg/g)

t = Tiempo (min.)

q_e = Concentración capacidad de adsorción en equilibrio por cantidad de biosorbente o adsorbente (mg/g)

K_2 = Constante de velocidad en el equilibrio de la ecuación (g/mg min.)

2.7.3 Equilibrio de biosorción

Dentro del proceso de adsorción, el resultado es la remoción de un adsorbato de una solución y su concentración en la superficie de un sólido, por lo que la cantidad de adsorbato remanente en la solución se encuentra en equilibrio con la cantidad que se concentra en dicha superficie. . El *coeficiente de distribución* es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser en función de la concentración de soluto, la concentración y naturaleza de otros solutos presentes, la naturaleza de la solución y algunos otros factores.

Se representa esta distribución expresando la cantidad de adsorbato removido por unidad de peso de adsorbente (q_e), como función de la concentración de adsorbato remanente en la solución en el equilibrio (C_e) a una temperatura fija, se conoce como isoterma de adsorción (Cortés-Martínez, 2007; Flores-Vásquez, 2001; Mustafa-Yagub, 2012). La modelación de equilibrio de biosorción o de la capacidad de biosorción consiste en representar el estado de equilibrio que determinan las concentraciones de adsorbato en la solución y sobre el material adsorbente; es decir, la modelación consiste en buscar una relación de los valores q_e y C_e .

Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones. Entre los modelos o ecuaciones más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir y Freundlich. Gibbs, BET (Brunauer-Emmett-Teller), figura 7 (Flores-Vásquez, 2001; Mustafa-Yagub, 2012).

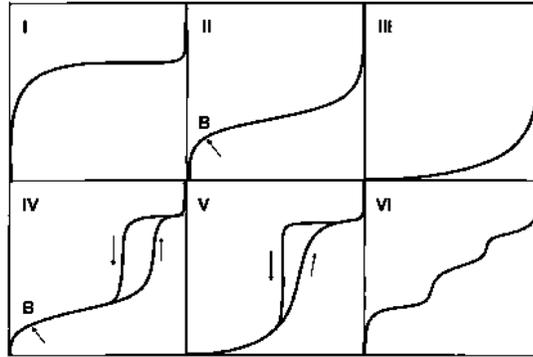


Figura 7. Clasificación de las isothermas de biosorción: I) Langmuir, II) BET, III y V) Freundlich, IV)Gibbs, VI) Escalonada.

2.7.4 Modelos que describen isoterma de biosorción

Existen varios modelos que se han desarrollado para describir las isothermas de adsorción, figura 8, (Aguilar-Ávila, 2010).

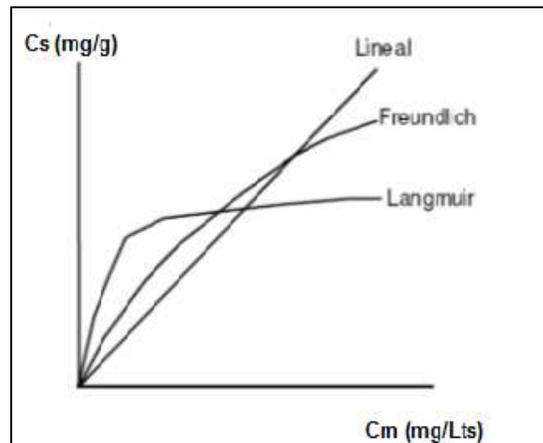


Figura 8. Modelos de isothermas de adsorción más comunes.

2.7.4.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir para modelos no lineales más sencillos, describe cuantitativamente el depósito de una mono capa de moléculas sobre una superficie adsorbente como una función de la concentración del material adsorbido en el líquido con el que está en contacto. La adsorción se produce solamente en determinados lugares y no tiene una interacción

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

entre las moléculas retenidas (Hidalgo-Vázquez, 2010). La fórmula que describe este modelo es:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ec. 5}$$

Dónde:

C_e = concentración del soluto en equilibrio (mg/L)

q_e = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g)

Q_0 = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente requerido para la capacidad de monocapa en la superficie (mg/g)

b = es la constante de Langmuir, la cual se refiere a la energía de adsorción (L/mg).

2.7.4.2 Modelo de Freundlich

Es el modelo más ampliamente utilizado como modelo de isoterma no lineal. Relaciona la concentración de un adsorbato en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto. Es un modelo riguroso para los casos de adsorción en superficies heterogéneas (Cortés-Martínez, 2007).

La ecuación de Freundlich se rige por la formula general:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad \text{Ec. 6}$$

Dónde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g)

K_F = constante de Freundlich (mg/g)·(L/mg)^{1/n}

n_F = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

C_e = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L)

K_F y $1/n_F$, son coeficientes obtenidos empíricamente y son constantes características del adsorbente y del adsorbato.

2.7.4.3 Modelo de Langmuir Freundlich

La isoterma de Langmuir-Freundlich es utilizada principalmente para describir superficies heterogéneas. A bajas concentraciones de adsorbato se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de adsorbato predice una capacidad de biosorción en mono capa característica de la isoterma de Langmuir (Cortés-Martínez, 2007).

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

La ecuación de Langmuir-Freundlich puede ser expresado mediante la siguiente ecuación.

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + (a_{LF} C_e)^{n_{LF}}} \quad \text{Ec. 7}$$

Dónde:

q_e = Es la cantidad de ion retenido en el biosorbente (mg/g)

C_e = Es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L)

K_{LF} , a_{LF} y n_{LF} = son Constantes empíricas

2.7.5 Modelos de sistema de adsorción binaria para aniones.

Los estudios de la adsorción binaria son especialmente importantes para la evaluación de los grados de interferencia que plantean los aniones comunes en el tratamiento de adsorción de las aguas residuales. Las condiciones experimentales en este estudio son los mismos que los de los sistemas de un solo componente (Chiban y *et al.*, 2011).

Los datos experimentales para el sistema de adsorción binaria se analizarán con las ecuaciones no lineales de Isotermas de Langmuir y Freundlich. Las constantes de Langmuir y de Freundlich para cada anión en el sistema binario y su respectiva determinación de valores de los coeficientes R^2 describirán adecuadamente los datos de adsorción (Mohan y *et al.*, 2006; Mohan y Chander, 2001). El efecto de las interacciones iónicas sobre la adsorción puede ser representada por la relación:

$$\text{Interacción ionica} = \frac{q_{mix}}{q_o} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

q_{mix} = La capacidad máxima de adsorción de un ion en la presencia de la otros iones

q_o = La capacidad de adsorción para el mismo ion cuando está presente solo en la solución

Si se tiene que el valor de $q_{mix}/q_o > 1$: la adsorción es promovida por otros iones; si el valor de $q_{mix}/q_o = 1$: no hay interacción entre los iones; y por ultimo si $q_{mix}/q_o < 1$: la adsorción es suprimida o afectada por otros iones (Chiban y *et al.*, 2011).

2.7.6 Factores que influyen el proceso de biosorción

El flúor en el agua está presente en asociación con varios constituyentes químicos y por lo tanto la eliminación del anión fluoruro en agua por adsorción depende de su interacción con el

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

sorbente y el soluto. Algunos de los parámetros importantes son el pH, la presencia de otros iones (tanto aniones y cationes), y su efecto combinado (Rao y Karthikeyan, .2012).

2.7.6.1 Temperatura

La temperatura es uno de los factores que más influyen en procesos de sorción. El efecto de la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción (cambio de entalpía). Cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo por lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, el calor de adsorción es positivo, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido por las altas temperaturas (Tenorio-Rivas, 2006). En la aplicación práctica del proceso de biosorción es frecuente el uso de un rango estrecho de temperatura, en el que la influencia de la misma es pequeña comparada con la de otros factores que intervienen en el proceso (Martín-Lara 2008).

Soumen y et al. en el 2004, indican que el efecto de pre-secado del adsorbente a una temperaturas fijas (50-250 °C) durante 1 hora, antes de realizar experimentos demuestran un ligero aumento en la adsorción del fluoruro. Esto podría indicar que en el aumento de secado, la temperatura conduce a la pérdida de moléculas de enlace hidrógeno de las partículas dejando una mayor área de superficie disponible para la adsorción.

2.7.6.2 pH

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la biosorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. La biosorción de cationes puede estar favorecida para valores de pH superiores a 4.5, mientras que la biosorción de aniones se encuentra entre valores de 1.5 a 4 (Tenorio-Rivas, 2006; Lito *et al.*, 2012).

El mecanismo de adsorción de fluoruro, señalan en su estudio Rao y Karthikeyan en el 2012, que el pH de adsorción varía de 3 hasta 12. Donde, la remoción de fluoruros o aniones, de un 97 a 94%, es casi completa a pH bajos (3 a 10) en comparación con pH altos (11 a 12) con un 55%. A bajos valores de pH (ácido), el ion fluoruro puede formar especies positivas que son fácilmente adsorbidas y como se incrementa el pH de asociación, con iones OH⁻ podría resultar en la formación de las especies que se están cargado negativamente, que pueden no ser fácilmente absorbidos.

2.7.6.3 Sitios de Unión

En el biosorbente se identifican diferentes grupos químicos que contribuyen al proceso de retención; entre los que se pueden citar los hidroxilos, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter,

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, y fosfodiéster (Tenorio-Rivas, 2006). Es importante tener en cuenta los siguientes factores: cantidad de sitios en el material, accesibilidad del sitio, estado químico del sitio (disponibilidad), afinidad entre el sitio y el adsorbato (fuerza de unión). Sin embargo, en biosorción, la mayoría de los sitios de unión son ácidos.

2.7.6.4 Concentración de Biomasa

Cantidades mayores del material generan un decremento en la cantidad de sorbato por unidad de peso del biosorbente, pero incrementa la eficiencia de remoción. El corto tiempo de contacto con la biomasa sugiere que la adsorción en la superficie externa del biosorbente es el principal mecanismo de retención.

2.7.6.5 Efecto tamaño de Partícula

El efecto del tamaño de partícula lo evaluó Soumen y *et al.* en el 2004 usando diferentes tamaños de partículas. Donde la densidad de adsorción aumenta con la disminución de tamaño; esto es debido a una mayor área de superficie disponible.

2.7.6.6 Aniones y Cationes

Un cambio de la fuerza iónica o la concentración de electrolito de la solución tienen influencia sobre la adsorción, afectando la actividad de iones de electrolito y la competencia de los iones (cationes o aniones) por los sitios activos (Martín-Lara 2008).

Los iones tales como cationes del metal y especies inorgánicas del anión presentes en la solución acuosa (en forma libre o compleja) exhiben a menudo una tendencia hacia la unión preferencial en los grupos funcionales ionizables.

La influencia de aniones como sulfatos, cloruros, carbonatos, bicarbonatos, calcio, magnesio y sus combinaciones tienen efectos en el proceso de adsorción, como competencia natural en una solución acuosa (Rao y Karthikeyan, 2012). El carácter selectivo del fluoruro por el sorbente depende del tamaño, la carga, la diferencia electronegativa y la polaridad (Alagumuthu *et al.*, 2010). La presencia de aniones, en general, tiene un efecto negativo en la influencia sobre la absorción de fluoruro unido a un óxido. Los aniones, con similar carga pueden competir, reduciendo así la adsorción global de fluoruro. Los aniones monovalentes como cloruros y bicarbonatos tienen menor influencia, en comparación con aniones divalentes como sulfatos y carbonatos, en cuyo caso la eliminación de fluoruro se reduce considerablemente de 97% a 55%. Esta observación sugiere la competencia de aniones aumenta para los sitios de adsorción, a medida que es mayor la valencia del anión (Rao y Karthikeyan, 2012). El orden del potencial de reducción de anión es carbonatos > bicarbonatos > fosfatos > sulfatos > cloruros > nitratos (Alagumuthu *et al.*, 2010; Rao y Karthikeyan, 2012; Qiong *et al.*, 2010).

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.7.6.7 Efecto concentración inicial del metal.

Para determinar la efectividad de un material sorbente hay que conocer cuál es la cantidad máxima de metal (la capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales establecen diferentes equilibrios de extracción cuando se ponen en contacto con concentraciones distintas de metal. Estos equilibrios dependen en todos los casos de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura, son equilibrios isotérmicos. Idealmente, los modelos teóricos que se utilizan para describir los resultados experimentales deben ser capaces de predecir los procesos de sorción a bajas y altas concentraciones, además de permitir una interpretación física del mecanismo de sorción (Hidalgo-Vázquez, 2010).

2.7.6.8 Procesos de pretratamiento del biosorbente.

La biomasa o biosorbente puede ser usada en su estado natural o modificada, para mejorar la eficiencia de adsorción (Cañizales-Villanueva, 2000). De manera general varios autores señalan que el material es previamente tratado en extrusión y secado, donde posteriormente se puede modificar de manera química. En general, se conocen dos tipos de pretatamientos: los físicos (molienda, tamizado, lavada) y los químicos, en los que se hacen reaccionar con un agente químico, donde posteriormente recomiendan un lavado para eliminar los restos del reactivo empleado.

La presencia o ausencia de determinados grupos superficiales afecta a las interacciones del biosorbente con el contaminante o compuesto de interés. En la mayoría de las veces se puede aumentar el carácter hidrófobo o hidrofílica adicionando grupos superficiales. Se ha demostrado que en el tratamiento de residuos agrícolas con determinados ácidos a temperaturas no demasiado elevadas, consigue un aumento considerable de la capacidad de biosorción ya que dicho tratamiento introduce grupos ácidos extras por formación de grupos éster en el biosorbente. Otra modificación química es el tratamiento alcalino; en residuos lignocelulósicos con NaOH, observando como dicho tratamiento afecta positivamente a la capacidad de biosorción de algunos cationes. Autores justifican que el aumento a la capacidad de biosorción es debido en parte a la extracción de hemicelulosas por parte del hidróxido sódico, por lo que se consigue un material con una mayor cantidad de lignina, que es un mejor biosorbente (Martín-Lara 2008)

Es importante remarcar que los diferentes agentes de activación pueden mejorar las propiedades de adsorción para plantas y desechos de frutas, en los que se incluyen por ejemplo: KOH, ZnCl₂, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ y CO₂. Sin embargo, se busca un agente activador que se pueda quitar fácilmente después del proceso de remoción, para tener ventajas operativas y ambientales (Moreno-Virgen, 2012).

2.8 Adsorción Binaria

La descripción de la adsorción de contaminantes presentes en aguas residuales, es compleja debido a que contienen no una, sino muchas clases de contaminantes. Se tiene la necesidad de realizar experimentos en estos sistemas, ya que reflejan mejor los efluentes reales de los cuerpos de agua con problemas ambientales. Otra cuestión, es que se tienen pocas referencias de investigación en los efectos de aniones sobre los procesos de biosorción; este aspecto se debe tomar en cuenta, porque la presencia de aniones en soluciones acuosas podrían afectar en una biosorción con cationes de metal (Michalak y Chojnacka, 2012). En los últimos años se han llevado a cabo experimentos en los sistemas binario, ternario, cuaternario o múltiples, generalmente se presentan en la adsorción de metales (cationes).

En la adsorción de un sistema simple solo hay una sola especie, A de adsorbato, donde hay adsorción sobre la superficie. Sin embargo, existen sistemas en las que se consideran el caso cuando hay dos o más adsorbatos distintos, presentes en el medio o en la solución acuosa (Asku *et al.*, 2002). En el sistema binario, se consideran dos especies A y B que compiten por los mismos sitios de adsorción. Los siguientes supuestos aplican en que: todos los sitios son equivalentes, cada sitio puede contener más de una molécula de A o una molécula de B, pero no ambos y no hay interacciones entre las moléculas de adsorbato en sitios adyacentes (Abbas *et al.*, 2010; Qiong *et al.*, 2010).

Experimentos previos de sistemas múltiples o multicomponentes, sobre la cinética y el equilibrio de biosorción, revelaron que este proceso es complejo y depende no sólo en los parámetros del proceso tales como el pH, la temperatura, concentración de biomasa, y la concentración de ion; sino que también de las propiedades fisicoquímicas de los iones, las propiedades del biosorbente, las características energéticas de la superficie, las interacciones entre otras partículas adsorbidas, tamaños moleculares de los componentes de la mezcla, el orden de adición al sistema y niveles de la concentración de iones competitivos, es decir los aniones (Michalak y Chojnacka, 2012; Bulnes *et al.*, 2001; Chiban y *et al.*, 2011).

En los procesos de biosorción con metales, se consideran dos aspectos del efecto con aniones: la capacidad máxima de biosorción en un sistema simple y la concentración del anión en varios sistemas múltiples. La influencia del anión en la capacidad de biosorción podría diferir dependiendo de la biomasa utilizada (Michalak y Chojnacka, 2012). En el caso de sistemas múltiples, el efecto de la presencia de co-iones o aniones en la solución, presentan un aumento

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

en la repulsión o fuerzas de Coulomb entre los competidores y su fácil acceso a la superficie (Daifullah *et al.*, 2007). Se tiene que tomar en cuenta el tamaño del radio atómico y la electronegatividad (carga negativa más alta) de cada uno de los componentes en la solución, por que influye en la competencia (Nan *et al.*, 2010).

En los sistemas múltiples las isothermas intentan expresar relaciones entre cantidad adsorbida de un componente y las concentraciones de todos los otros componentes, ya sea en solución o en adsorbente (Daifullah *et al.*, 2007; Chiban y *et al.*, 2011).

2.9 Sistemas de biosorción de Lotes y Columnas de lecho fijo.

Lotes. Se usa para adsorber solutos de disoluciones líquidas cuando las cantidades tratadas son pequeñas, como en la industria farmacéutica y otras. Se necesita una relación de equilibrio como las isothermas de Freundlich o de Langmuir y un balance de materia. Generalmente se utiliza tanques con un sistema de agitación (Geankoplis, 2004). El biosorbente se pone en contacto con la solución a tratar en un tanque, manteniéndolo en suspensión mediante agitación, asegurando la homogeneidad y la buena transferencia de materia entre las fases sólida y líquida.

Columnas de Lecho Fijo. El fluido que se va a tratar se hace descender a través del lecho empacado a una tasa de flujo constante. La situación es más compleja que la del proceso por lotes, debido a que en este sistema es importante las resistencias a la transferencia de masa y se lleva en estado no estacionario. La eficiencia del proceso depende de la dinámica global del sistema y no de las consideraciones de equilibrio. La columna puede tener flujo ascendente o descendente (Geankoplis, 2004). El granulado del biosorbente ha de tener un tamaño adecuado para evitar una presión excesiva a lo largo de la columna. Además, partículas demasiado grandes provocan un descenso en la superficie útil del biosorbente, haciendo que la difusión intraparticular se vea limitada. Cuando el lecho entero queda saturado, la columna deja de estar en servicio para la retención y el biosorbente puede ser regenerado 'in situ' o por separado. La columna puede operar en serie para llevar un mejor control sobre el rendimiento del biosorbente o en paralelo para incrementar la capacidad del sistema, pudiendose usar tantas columnas como sea necesario para optimizar el diseño del proceso completo.

2.10 Biosorción

La biosorción es el proceso de adsorción (sorción de superficie), para la captación de solutos o contaminantes, que se realiza sobre biomasa (viva o muerta), a partir de residuos o derivados de organismos animales y vegetales (Flores-Vásquez, 2001; Cañizales-Villanueva, 2000).

Los avances tecnológicos para la remoción de contaminantes consisten en el uso selectivo y mejoramiento de procesos naturales para el tratamiento de residuos particulares. El uso de sistemas biológicos para la eliminación de contaminantes en soluciones diluidas tiene el potencial para hacerlo mejor. El uso de biomasa muerta o productos derivados del mismo elimina el problema de la toxicidad, no solo el provocado por elementos disueltos en el agua sino por el mantenimiento, los nutrientes y los efectos adversos en la operación. (Cañizales-Villanueva, 2000).

2.10.1 Biosorbentes

En la última década, el potencial para la biosorción por biomasa se ha utilizado por razones económicas, y resultan de particular interés los tipos de biomasa abundantes, como los desechos generados por procesos naturales, agrícola por su elevada producción y de forma industrial por sus residuos a gran escala, tabla 2 (Cañizales-Villanueva, 2000; Vieira y Volesky, 2000).

La biomasa o biosorbente una vez expuesta en contacto a una solución con contaminantes y después de la remoción, se tiene la opción de recuperar la biomasa funcional, utilizando reactivos químicos suaves para retirar metales, sin destruirlo y usarlo en otro ciclo posterior (Macek, 2011).

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

Tabla 2. Biosorbentes y sus compuestos principales (Martín-Lara, 2008; Tenorio-Rivas, 2006; Trejo-Vázquez, 2007).

Biosorbentes		Contenido	
Cortezas naturales	Corteza, maderas y aserrín de árbol	pino silvestre	Taninos, lignina, celulosa, pectina
		secoya	
		corcho	
	cáscara	cacahuate	
		nuez	
		coco	
		café	
		arroz	
		naranja	
	cáscara y pulpa	limón	
amarillo			
nopal y tuna			
Otros materiales	Exoesqueleto de crustáceos	Quitosano	
	Turba (carbón)	Lignina y celulosa	
	Algas	Celulosa, alginato y fucoidán	
	Celulas Microbianas	Hongos, bacterias, etc.	
	Biopolímeros	Proteínas, carbohidratos y polisacáridos (almidón, glucósidos, etc.)	
Residuos industriales y agrícolas	Pulpa de azúcar remolacha	Variedad de especies químicas y compuestos: alcoholes, aldehídos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos, etc..	
	Residuos de trigo, maíz, etc		
	Tallos de uva		
	Oliva: hueso, cascara, etc.		
	Manzana		
Lodos activados de aguas residuales			

2.10.2 Biosorbentes Lignocelulósicos

Los residuos lignocelulósicos tienen capacidades de adsorción comparables con otros adsorbentes naturales y tienen la ventaja de tener un costo muy bajo, debido a su amplia disponibilidad, manejo sencillo y se le puede dar un valor agregado en actividades ambientales (Salah, 2011). En general, los residuos lignocelulósicos empleados como biosorbentes son modificados por varios métodos químicos para incrementar la capacidad de sorción, que actúan principalmente en los grupos funcionales como: carboxilo e hidroxilo. (Salah, 2011)

Lignina. Es una sustancia polimérica, es polifenólico, insoluble y considerado un heteropolímero amorfo, figura 9. Presente en las paredes de las células y tejidos vegetales, dando rigidez y dureza (Eugenia-Rodríguez, 2005). Comúnmente combinado con celulosa, carbohidratos u otros compuestos, por lo que no es tóxica al medio ambiente.

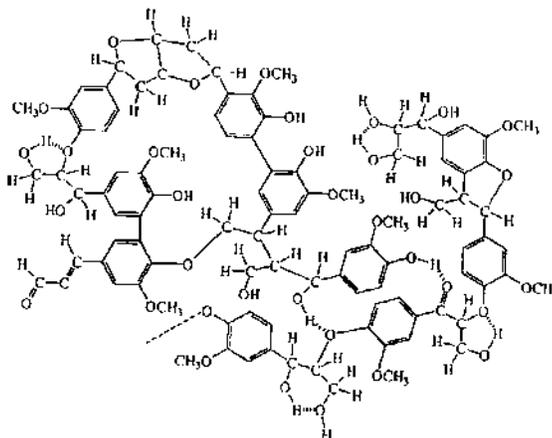


Figura 9. Estructura Lignina..

La lignina en los tratamientos de aguas residuales, se tiene que obra como adsorbente en gases y soluciones acuosas, puede regenerarse para volverla a usar; por su naturaleza coloidal y su estabilidad por que arrastra impurezas en soluciones (González-Pimentel, 2005).

La gran capacidad de adsorción de la lignina se debe en parte a los fenoles y otros grupos funcionales presentes en su superficie. La macromolécula de lignina se forma de tres precursores monolignoles metoxilados: alcohol cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, incorporados en forma de unidades de fenilpropano, p-hidroxifenil, guayacil y siringil. La base estructural es fenil propano, teniendo ligado al anillo bencénico un numero variable de grupo hidroxílicos y metoxílicos, por lo que tiene radicales químicos definidos y que se une a enlaces carbono-carbono y enlaces éter (C-O-C). El intercambio iónico es uno de los mecanismos que juega un rol más importante en la biosorción con lignina (Martín, 2008).

Existen diferentes tipos de lignina dependiendo del tipo de material lignocelulósico; lignina de maderas, lignina de frutos y hojas; difieren en la sustitución del radical metoxilo(-OCH₃) y el grado de enlaces carbono-carbono entre los grupos fenilo.

Celulosa. Es un polisacárido completamente lineal que está compuesto de moléculas de D-glucosa (C₆H₁₂O₆), monosacárido formado a través de la fotosíntesis del Dióxido de Carbono (CO₂), que se enlaza sucesivamente a través de un enlace glucosídico β (1-4), Figura 8. Las unidades de glucosa son unidas cuando el agua es eliminada por la combinación de grupos H⁺

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

y OH⁻. Cada molécula añadida es rotada 180 ° y la unión de dos unidades de glucosa da como resultado un disacárido llamado Celobiosa. La aglomeración de varias unidades de glucosa forman una estructura polimerizada conocida como celulosa (C₆H₁₀O₅)_n, donde n es el grado de polimerización máximo de 200 (Eugenia-Rodríguez, 2005). La celulosa es un polisacárido insoluble en agua, por lo que es altamente hidrofílica en solvente orgánico, en ácido y álcalis diluidos. Está presente de forma abundante en la pared celular, debido a que tienen la tendencia de formar puentes de hidrógeno, por lo que existen enlaces con fuerzas intermoleculares, tiene un efecto importante en la reactividad que presentan las estructuras celulósicas. (González-Pimentel, 2005; Eugenia-Rodríguez 2005). El enlace hidrógeno intermolecular permite una estructura cristalina por lo que es difícil de penetrar por disolventes y reactivos, sin embargo la misma estructura presenta zonas desordenadas o amorfas donde es más accesible a las reacciones químicas, y permite efectos de adsorción cuando está en solución acuosa. Sin embargo la estructura cristalina se puede romper con procedimientos mecánicos.

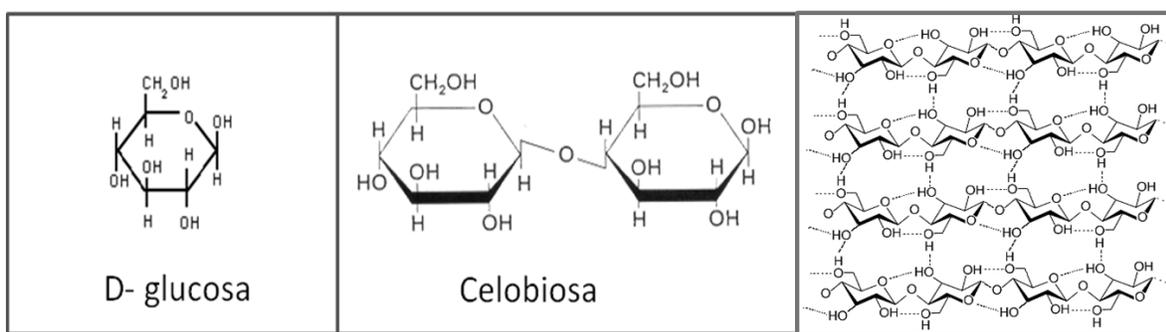


Figura 10. Estructura química de la Celulosa.

Hemicelulosa. Sustancia amorfa heteropolisacárido, es decir compuesta de varios polisacáridos tales como manosa, galactosa, arabinosa, xilosa y en algunos casos ramnosa y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico. Comprende entre el 15 y 30 % de la sustancia de la pared celular y se encuentran en unión con celulosa. Son compuestos solubles en agua y soluciones alcalinas. Las moléculas de hemicelulosa son cadenas al igual que la celulosa, sin embargo, el grado de polimerización es más pequeño a un 150. (González-Pimentel, 2005)

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.10.3 Aserrín de Pino (*Pinus Michoacana*).

Los árboles del género *Pinus* crecen en los bosques de Coníferas del Hemisferio Norte y se estima que en México existe el mayor número de taxas y el más ampliamente distribuido, desde la cordillera de Baja California, como en la Sierra Madre Occidental, Sierra Madre Oriental, Sierra Madre del Sur y Eje Neovolcánico. Los bosques de clima templado-frío en el Estado de Michoacán, abarcando 74 municipios, se localizan en los macizos montañosos (altitudes 1500 a 2400 msnm) del Eje Neovolcánico y la Sierra Madre del Sur, constituidos principalmente de pinos y encinos (Bernabé-Santiago, 2008; INEGI, 1999). La producción de Pino es la que más aporta al volumen total nacional, la participación de Michoacán es con un 9.2 %; donde la especie de *Pinus Michoacana* es una de las más abundantes, tabla 3. El pino es el material principal usado para la fabricación de muebles, escuadría, la celulosa, postes, pilotes y morillos (Martínez-Acosta, 2004; SEMARNAT, 2011) por lo que la generación de aserrín es significativa y abundante.

Tabla 3. Ficha técnica *Pinus Michoacana* (Bernabé-Santiago, 2008; SEMARNAT, 2011).

FAMILIA	Pinaceae		
NOMBRE	<i>Pinus michoacana</i> Matínez, <i>Pinus russelliana</i> Lindl, <i>Pinus devoniana</i> Lindl, <i>Pinus macrophylla</i> Lindl .		
SINÓNIMO	Pino Lacio, ocote escobetón, pucurí, Tzihuren, pino cantaj, Nucochtaj, pino michoacana.		
CLIMA	Templado		
CARACTERÍSTICAS GENERALES			
ALTURA	5-50 m	DIÁMETRO	0.30 a 1 m
FORMA	Copa cónica	HOJA	Acicular (1-8)
CORTEZA			
SUPERFICIE	Gruesa y rugosa	COLOR	Oscuro rojiza- negro
MADERA			
CONSISTENCIA	duro y pesado	COLOR	blanco amarillento, crema amarillo pajizo, rosa pálido.
CARACTERÍSTICA ESPECIAL			
No seca fácilmente, fácil de trabajar y alta durabilidad natural			

El aserrín se denomina a las partículas que se desprenden en el proceso de corte de la madera con una herramienta o máquina; el material acumulado depende de la demanda de subproductos de la madera y de las características del género o tipo de árbol, el aserrín tendrá un tamaño y volumen determinado (CONAF, 2000). El aserrín es usado como combustible y en la

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

fabricación de tableros, producción de papel, usos ganaderos, producción de tabique, composta, etc. Como una medida de control para la calidad del ambiente, se tiene como regulación federal la prohibición de la quema del aserrín, por lo que se aconseja extraerlo para evitar riesgos (López-Leal, 2009). La biomasa residual generada en operaciones forestales, figura 12, como el caso del aserrín que es apto para su uso como materia prima para diferentes procesos de reutilización o generación de energía (CONAF, 2000).

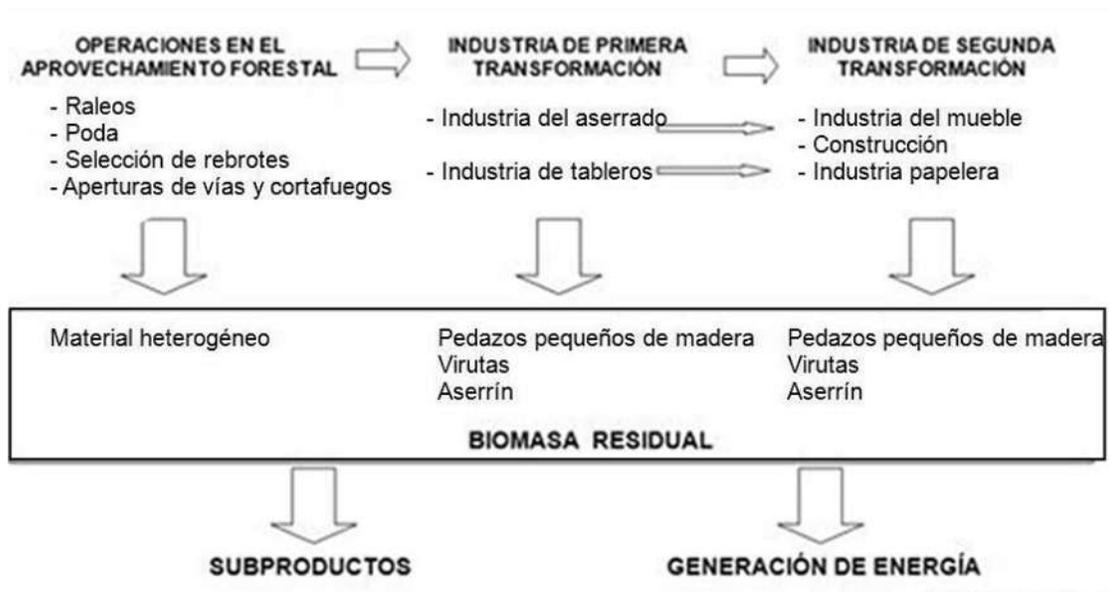


Figura 11. Cadena de aprovechamiento de los productos forestales.

El residuo de madera o aserrín está conformado por compuestos orgánicos, Tabla. 4, así mismo estructurada principalmente por células tubulares orientadas verticalmente (fibras) unidas por láminas intermedias. Los componentes químicos se encuentran distribuidos en toda la red que enlazan estas estructuras. La composición de la madera es de: Carbono 48 al 50%, Hidrógeno 6.0 a 6.2 % y por Nitrógeno de 0.1 a 0.3 %. Así mismo se consideran ciertas cantidades de minerales o constituyentes inorgánicos como el Calcio, Sodio, Hierro, Potasio y Magnesio de un 0.2 al 1 % (Eugenia-Rodríguez, 2005).

Tabla 4. Composición química de la madera (%)

Componentes	Coníferas %
Holocelulosa	59.8-80.9
Celulosa	30.1-60.7
Lignina	21.7-37.0
Cenizas	0.02-1.1

Las composiciones más importantes del aserrín son: celulosa, lignina, agua y cadenas de grupos hidroxilos, carboxilos y fenólicos (López-Leal, 2009 y Salah, 2011). Estos componentes forman la pared celular de madera y son responsables por la mayoría de sus propiedades físicas y químicas. Sin embargo, es necesario separar los componentes químicos en dos grupos principales: a) Componentes de la pared celular conformado por lignina y polisacáridos totales (celulosa, hemicelulosa, homocelulosa, etc). b) Componentes extraños o extractivos de la madera: fenoles, taninos, estilbenos, terpenos, alcaloides, aceites, goma, minerales, pectinas, azúcares (glucosa, fructosa, sucrosa), almidones, resinas y grasas (Ácidos grasos tipo éster, alcohol, benceno, acetona o éter) (González-Pimentel, 2005).

El aserrín, teniendo en su composición principal la celulosa puede presentar las reacciones por intercambio de bases, debido a que el material se asemeja a las zeolitas en su propiedad de participar en reacciones de intercambio de cationes, donde los iones metálicos son cambiados por otro tipo de iones de hidrógeno. Estas reacciones son reversibles y los cationes multivalentes son retenidos más fuertes por las fibras de celulosa que los cationes de metales alcalinos. La facultad de intercambio en estas celulosas modificadas, son debidas a impurezas que contiene o a los grupos ácidos que hay en las moléculas (Eugenia-Rodríguez, 2005).

2.11 Antecedentes

2.11.1 Estudios de remoción de fluoruros y el efecto competitivo con otros iones.

En el 2011, Bhatnagar y *et al.*, realizaron una recopilación de varios autores, sobre la adsorción de fluoruros en agua donde evalúan las diversas capacidades de adsorción bajo diversas condiciones (pH, concentración inicial de fluoruro, temperatura, tiempo de contacto, la superficie adsorbente, carga, etc.). Se discute el avance en la preparación de nuevos adsorbentes probados para el fluoruro. Entre los temas que destacan son: modificación de Alúmina activada,

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

adsorbentes basados en hierro y calcio, óxidos metálicos impregnados (oxihidróxidos metálicos, óxidos mixtos) en adsorbentes, modificación en carbón activado, biosorbente (materiales naturales, desechos agroindustriales e industriales), arcillas, zeolitas, cerámicas, Nanopartículas y materiales de construcción.

El tratamiento de aguas residuales que contienen iones fluoruro requiere un proceso de eliminación robusto y eficaz. Lito y su equipo realizaron en el 2012, un recuento de varias investigaciones con respecto a la remoción de fluoruros del agua y el efecto competitivo con otros iones, Tabla 5.

Tabla 5. Materiales usados para la remoción de Fluoruros en el Agua (Lito *et al.*, 2012)

MATERIALES	REFERENCIA
Hidróxido de Titanio	Wajima <i>et al.</i> , 2009
Resina con Zr (IV)	Samatya <i>et al.</i> , 2010
Hidroxiapatita, fluorita, calcita, cuarzo activado con iones de Fe	Fan <i>et al.</i> , 2003
Dioxido de Magnesio y granulos de silicon modificados	Zhu <i>et al.</i> , 2009
KMnO ₄ modificado con carbon activado	Daifullah <i>et al.</i> , 2007
Fibra ionizada	Ruixia <i>et al.</i> , 2002
Pretratados de bajo silice y zeolitas sintéticas	Onyango <i>et al.</i> , 2006
Zeolita modificada con Fe (III)	Sun <i>et al.</i> , 2011
Zeolita natural cargado con Al ³⁺ , La ³⁺ , ZrO ²⁺	Samatya <i>et al.</i> , 2007
Bauxita	Sujana y Anand, 2011
Modificación de resina Amberlita XAD-4	Solangi <i>et al.</i> , 2010
Compuesto Alumina y quitosano	Viswanathan y Meenakshi, 2010
Celulosa de Algodón modificado con Fe (III)	Zhao <i>et al.</i> , 2008
Compuesto oxido ternario: Fe (III), Al (III) y Cromo (III)	Biswas <i>et al.</i> , 2010
Cemento Hidratado	Kagne <i>et al.</i> , 2008
Cáscara de Tamarindo activado con MnO ₂	Sivasankar <i>et al.</i> , 2010
Resina (Indion FR 10 y Ceralite IRA 400)	Meenakshi y Viswanathan, 2007
Biopolímero quitosano impregnado de Al	Swain <i>et al.</i> , 2009
Arcilla roja	Tor <i>et al.</i> , 2009
Resina Reillex HPQ y Dowex	Chanda y Rempel, 1995
Celulosa con doble capa de hidróxidos	Mandal y Mayadevi, 2009
Zeolita F-9 con cationes trivalentes	Onyango <i>et al.</i> , 2004

El estudio realizado por adsorción de fluoruros con carbón activado de paja de arroz por KMnO₄, fue evaluado por Daifullah *et al.* en el 2007, donde realizó estudios del efecto de contraiones con el fluoruro. Se utilizaron 50 ppm de fluoruro, sulfato, cloruro y bromuro. Se realizó en dos sistemas uno simple con fluoruro y el adsorbente; el segundo un sistema múltiple con el F⁻, Cl⁻, Br⁻ y SO₄²⁻. Se observó que la capacidad de adsorción para el F⁻ disminuyó 100 a 91% en caso de sulfato y de 94% en el caso de Br⁻ pero no afecta el Cl⁻, en el F⁻ durante la adsorción. El Cl⁻

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

y Br^- son demasiado débiles para reaccionar con los grupos funcionales de la superficie del adsorbente mientras que el SO_4^{2-} es fuerte pues compite contra el fluoruro, lo que reduce su efecto.

La utilización de biosorbentes como la celulosa del algodón y modificada con Fe (III) fue investigado por Zhao *et al.* (2008) para la eliminación de aniones fluoruro en el agua potable. Demuestra un buen rendimiento con capacidad de saturación de 18.6 mg/L. Además, la eliminación de F^- indica que no se ve afectada por la presencia aniones que demuestran la alta selectividad de Fe. Estos resultados le sugirieron como un sorbente con un costo efectivo y selectivo para tratamiento de agua potable.

Mandal y Mayadevi (2008), estudiaron la aplicación de celulosa con apoyo de Lactato deshidrogenasa (LDHs) sin calcinar, con diferentes cargas sobre la celulosa, obtuvieron una capacidad de eliminación de dos a cuatro veces mayor del fluoruro. Además, la remoción con estos materiales preparados eran generalmente más altos que los reportados para otros sorbentes, incluyendo alúmina activada y nanotubos de carbono.

En el 2010 Alagumuthu y sus colaboradores realizaron evaluaciones de la biosorción de fluoruros con hierba o pasto bermuda, en él realizó pruebas para determinar el efecto de aniones coexistentes como el sulfato, nitrato, cloruro y bicarbonato en el fluoruro. Se utilizó 1.25 gr de biomasa seca, solución de NaF de 100 mg/L a un pH de 5 a 5.5 y con 250 rpm. Se usaron varias concentraciones de los aniones de 0 a 500 mg/L. Concluyeron que el cloruro y el nitrato no interfiere en la adsorción del F^- , mientras que el sulfato muestra algunos efectos adversos cuando su concentración aumenta a 500 mg/L. El bicarbonato mostró una adsorción competitiva con el fluoruro, debido a que la absorción del F^- se ve afectada rápidamente cuando la concentración del bicarbonato va del 0 a 300 mg/L.

En el 2010, Tchomgui-Kamga y *et al.*, realizaron estudios sobre la preparación y caracterización de carbón activado con oxido de aluminio y de hierro para la remoción de F^- en agua potable y el efecto con diferentes aniones. El carbón activado fue elaborado a partir de madera, donde fue carbonizado e impregnado con sales a temperaturas de 500, 650 y 900 °C. Los Óxidos de aluminio y hierro se dispersan bien en los poros de la estructura. En la difracción de rayos X de los adsorbentes mostró óxido de hierro cristalino, pero no mostraron ninguna forma de óxidos de aluminio cristalinos. Todos los adsorbentes mostraron propiedades en la superficie en forma ácidas. La eficiencia de defluoración se encontró que dependerá de la temperatura de carbonización, el pH del punto de carga cero, y los co-iones-existentes. Los sustratos preparados a 650 ° C con oxido de aluminio y hierro, exhiben la mejor eficiencia con una capacidad de absorción de fluoruro del 92% de eliminación de F^- , donde que se alcanzó a las 24 horas en una solución 10 mg/L a pH neutro.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

Estudios realizados por Rao y Karthikeyan en el 2012, sobre adsorción de fluoruros con óxido de lantano, evaluaron la cinética de adsorción de F^- y su efecto con diferentes grupos de aniones presentes en el agua (carbonato, sulfato, bicarbonato, cloruros, fosfatos, etc.); sugieren el uso de aguas subterráneas o elaborar una solución enriquecida con aniones, para evaluar la competencia por los sitios activos del adsorbente. Las aguas subterráneas, contienen una variedad de aniones, cationes, y otros compuestos, donde son conocidas sus proporciones; mientras que la preparación de soluciones con sales de fluoruro, puede ser enriquecida con diferentes dosis de aniones como sulfatos, cloruros, carbonatos, y bicarbonatos, teniendo como referencia los límites máximos permisibles establecidos para el agua potable. En los experimentos concluyen que el material se adsorbe rápidamente en los primeros tiempos de contacto sin embargo se disminuye hasta su completa remoción, debido a la formación de multicapas. El patrón de sorción con aniones es típico, si se maneja el material biosorbente a rangos de pH que se encuentran normalmente en aguas subterráneas que contienen fluoruros; concluyen que con el adsorbente óxido de lantano, los aniones divalentes como carbonatos y sulfatos tienen un efecto perjudicial sobre la remoción de los fluoruros en el agua en comparación con aniones monovalentes como el cloruro y el bicarbonato.

Otro estudio, sobre la remoción simultánea de arseniato (AsO_4^{3-}) y fluoruro (F^-) con óxidos de hierro y de aluminio; la evaluación de los efectos de adsorción competitiva entre los mismos, realizado por Liu y *et al.* en el 2012, nos indican que los Oxihidróxidos de hierro muestra una alta capacidad de remoción hacia arseniato (AsO_4^{3-}), pero muestra poca eficacia a eliminar F^- , menor al 20 %, en los sistemas donde tanto el AsO_4^{3-} y F^- coexisten o para sistemas simples con F^- . La introducción de los oxihidróxido de aluminio y hierro permite la eliminación de F^- a un 73.7 %, así como el AsO_4^{3-} a un 100%. El Oxihidróxido de Aluminio puede eliminar simultáneamente el AsO_4^{3-} y F^- en un amplio rango de pH de 4 a 11; sin embargo, la eliminación de ambos aniones es altamente dependiente del pH y la eliminación máxima se observó en el pH débilmente ácido de 6, donde es removido un 98.5 % de AsO_4^{3-} y un 64.5 % de F^- . El agua cruda se preparó añadiendo arseniato de sodio y fluoruro de sodio (NaF). Para obtener la fuerza iónica requerida y la alcalinidad se preparó nitrato de sodio ($NaNO_3$) a 3 mmol / L, bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) a 1 mmol / L, y cloruro de calcio ($CaCl_2$) a 1 mmol / L. También se ajustó pH con ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH) al 0.1 N. El oxihidróxido de aluminio y hierro se preparó por la reacción entre NaOH y la solución mixta de cloruro férrico ($FeCl_3$) y cloruro de aluminio ($AlCl_3$) bajo agitación magnética. La cantidad de OH fue equivalente a la suma de iones de hierro (Fe^{3+}) y de iones de aluminio (Al^{3+}). Los Oxihidróxidos de hierro y oxihidróxido de aluminio fueron también preparados a través de soluciones de $FeCl_3$ o $AlCl_3$.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En México, Trejo Vázquez (2007), realizó un estudio con diferentes materiales granulares para la remoción de fluoruros en agua entre los que destacan alúminas activadas, carbones de hueso (pirólisis de huesos animales) y algunos carbones de origen vegetal. Donde concluyó que el de mejor remoción fue la de carbones de huesos de animales.

En el 2012, Valencia Leal realiza experimentos de biosorción de fluoruros con semillas de guayaba (*Psidium guajava*), utilizando diferentes valores: 60-100 rpm, diferentes dosis de biosorbente (0.05 a 1 g), distintos valores de pH (2 a 9) y temperaturas (25, 35 y 50 °C). Concluye que se obtuvieron mejores resultados en la cinética de adsorción en soluciones artificiales a temperatura ambiente y pH bajos, que en aguas de manantial o subterráneas debido a interacción con otros iones.

2.11.2 Estudios de biosorbentes lignocelulósicos

Los precursores más estudiados para uso de biosorbente lignocelulósicos son de bambú, bagazo de caña, aserrín de maderas, residuos de oliva, plantas y los desechos de frutas, nos indica Moreno Virgen en el 2012. Así mismo, encontramos que los precursores lignocelulósicos en forma especial remueven sustancias inorgánicas como fenoles, fluoruros, ácido cítrico, parinitrofenol, etc.

El usos de carbones activados obtenidos a partir de semillas de mango, guayaba y naranja, han sido reportados por su gran efectividad en la remoción de colorantes utilizados en la industria textil (Moreno- Virgen, 2012).

Algunos precursores lignocelulósicos tradicionales y los procedimientos o agentes de activación no son adecuados para la producción de materiales activados en la eliminación de fluoruro del agua (Moreno- Virgen, 2012; Alagumuthu y Rajan, 2010). Sin embargo, algunos estudios han demostrado que el ion fluoruro tiene una fuerte afinidad hacia los iones metálicos multivalentes, por ejemplo, Al^{3+} , Fe^{3+} y Zr^{4+} (Alagumuthu y Rajan, 2010) y también puede interactuar con algunos iones bivalentes como el calcio (Hernández-Montoya et al., 2011).

Alagumuthu y Rajan (2010) estudiaron el carbón activado de cáscara de anacardo o nuez de la india impregnado con oxiclورو de zirconio. En general, las capacidades de adsorción de este carbono fueron de alrededor 2.0 mg/L, debido a su alta concentración de magnesio y potasio en el biosorbente. Estos autores indicaron que la adsorción estaba relacionada con interacciones electrostáticas y un mecanismo de quimisorción que implica especies cloruro e hidróxido de

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

este carbono. En particular, la presencia de especies de circonio mejora las propiedades de adsorción.

Un estudio reciente mostró que carbones activados obtenidos a partir de cáscaras de nueces de pacana y desechos cáscara de huevo se pueden usar para eliminación flúor del agua Este estudio concluyó que las especies químicas de calcio en la superficie de carbono juegan un papel importante en el proceso de adsorción de F^- (Hernández-Montoya et al., 2012).

Salah en el 2011, realizó estudios con aserrín de pino (*Pinus halepensis Miller*), para remoción de aniones fosfatos en solución acuosa. La importancia del aserrín como absorbente es debido a la gran cantidad de grupos funcionales, los cuales se encuentran disponibles existentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina; como lo son alcoholes, aldehídos, etc. Estos pueden hacer fácilmente una serie de reacciones químicas, tales como condensación, eterificación, y copolimerización. Los resultados indicaron que es capaz de adsorber iones fosfato en solución acuosa, donde la unión fue rápida, lo que indica su probable adsorción de las paredes celulares del aserrín.

Estudios realizados por; Vinodhini (2009), Sciban y Lim y *et al.* en el 2008, utilizaron aserrín para remover metales pesados (Pb, Cu, Cd, Ni, Cr y Zn); realizando la modificación del biosorbente con cationes para removerlos (Na, K, Ca y Mg). La adsorción sobre aserrín aumentó con la concentración de sorbato y pH. El equilibrio de adsorción fue alto, se llevó acabo el cálculo con modelo de Langmuir o Freundlich.

Suteu y Zaharia en el 2011, realizaron también estudios con el aserrín pero para la remoción de colorante Naranja 16, por lo que siguieron el ejemplo de otras bibliografías que indicaban remoción de Azul de Metileno, Azul acido (25 , 69), Violeta básico 3, Verde básico 4, Café Bismarck, etc.; encontrando capacidades de sorción altas.

2.11.3 Estudios de remoción de fluoruro con adsorbentes impregnados con Aluminio.

Leyva-Ramos y colaboradores en 1999, realizaron estudios de isotermas de adsorción de fluoruro de una solución acuosa con carbón activado F-400, el cual está elaborado a partir de cáscara de coco, donde se impregnó con una solución de nitrato de aluminio a concentración de 5 a 40 mg/l; la dosis utilizada de adsorbente fue de 3 a 5 g. Se realizó el proceso de modificación a un pH fijo y posterior mente se calcinó en atmósfera de nitrógeno a temperaturas superiores a 3008 °C. El porcentaje de remoción de fluoruro demostró que era dependiente tanto del pH de la solución de impregnación y la temperatura de calcinación. La capacidad de adsorción de

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

fluoruro fue de 3 a 5 veces en comparación con la de carbón activado normal. La solución de fluoruro que se utilizó fue de 0.5 a 15 mg/L. Describe los mecanismos correspondientes a la adsorción del aluminio en el carbón activado y del fluoruro durante las pruebas de contacto.

En el 2009, Sujana y *et al.*; evaluaron la eficiencia de varios hidróxidos de aluminio y de hierro para la eliminación de fluoruros en soluciones acuosas. Utilizaron concentraciones de fluoruros de 10 -90 mg/L, rangos de pH de 2.5 a 10 y temperaturas de 35 a 60 °C. Para la preparación de la muestra se realizó por co-precipitación a temperaturas controladas (60-80 °C), donde la base de mezclas con Fe y Al fueron a diferentes concentraciones y a un pH de 7, donde posteriormente fueron cristalizados y utilizados para las pruebas de contacto. Concluyó que la capacidad de adsorción está influenciado por la concentración de fluoruros inicial, el pH y temperaturas. La capacidad de adsorción para este experimento fue de 91.7 mg/g, una de las más altas registradas para este tipo de materiales sintetizados.

Otro trabajo examina y compara el potencial de un nuevo adsorbente utilizando gránulos de alúmina en cemento para eliminar el fluoruro del agua en un sistema sintético con una concentración de 20 mg/L y otro con aguas naturales con 8.65 mg/L (Ayoob y *et al.* 2009). El material utilizado para las pruebas fueron de gránulos sin alúmina y con alúmina, con dosis de 0.25 a 13 g. El porcentaje de remoción alcanzó para el agua sintética hasta un 93 % y para el agua natural hasta un 40 %. La capacidad de adsorción se encontró que era 3.91mg /g para agua sintética y 4.75 mg /g en aguas naturales. El proceso de sorción se desarrolló en el intervalo de pH de 3 a 11.5. Para evaluar la competencia de otros iones se utilizaron sales de NaNO_3 , KCl , Na_2SO_4 , NaHCO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, y K_2HPO_4 ; asegurando las concentraciones similares a las encontradas en la región para el experimento. Aunque la evaluación por presencia de iones como nitratos, cloruros, sulfatos y bicarbonatos no ofreció ninguna interferencia al fluoruro en la sorción; mientras que silicatos y fosfatos en concentraciones más altas reducen la absorción de fluoruro.

Se desarrollaron adsorbentes granulares de cerámica porosa que contienen dispersados óxidos de aluminio y óxidos de hierro (Nan Chen y *et al.*, 2011). Se modificaron por impregnación con soluciones de AlCl_3 y FeCl_3 a concentración 1M por 2 horas, seguido por precipitación a 600 °C. Investigaron el efecto del tiempo de contacto, la dosis de adsorbente, pH de la solución inicial y aniones coexistentes. Las esferas fueron de tamaño de partícula 2 -3mm, los cuales son altamente porosos y mostró área de superficie específica amplia. La capacidad de adsorción de fluoruro era 1.79 mg / g, y la eliminación máxima de fluoruro se obtuvo a pH 6. Resultados de este estudio demostraron utilidad potencial de Al/Fe dispersado en la cerámica, que podrían convertirse en una tecnología viable.

En otro estudio con Wen-Xin Gong en el 2012; cinco alúminas se sintetizaron a diferentes temperaturas de calcinación y rangos de pH, y las propiedades de la superficie y el rendimiento de alúminas se investigaron para la reducción de fluoruros en aguas. El equilibrio de adsorción se alcanzó para las diferentes muestras en tiempos de 60, 180 y 480 minutos a un porcentaje de

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

90 %. Indican que la mayor capacidad de adsorción y el rendimiento del proceso se debe a la forma de tratamiento realizado durante la modificación; es decir, al uso de soluciones alcalinas o ácidas.

Estudios realizados por García Sánchez y colaboradores en el 2013, evaluaron los efectos de materiales o productos corrosivos de un sistema hidráulico durante el proceso de adsorción del fluoruro, en soluciones con 4 y 5 mg de F/L con el pH de 6.5 y 7.4. Los materiales fueron modificados con sulfato de aluminio, hidróxido de calcio y nitrato de aluminio; a diferentes concentraciones (0.001, 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2 M) y utilizaron un tamaño de partícula de entre 0.297 y 0.149 mm. Se encontró que las capacidades de adsorción dependen principalmente del contenido de aluminio en las muestras y el equilibrio de sorción se alcanzó en 24 horas. Las capacidades de adsorción determinados para soluciones de fluoruro fueron 0.23 a 0.48 mg/g. La isoterma fue mejor ajustada al modelo de Freundlich que indica que el adsorbente utilizado pertenece a materiales heterogéneos.

2.11.4 Estudios de adsorción binaria o múltiple.

Asku y sus colaboradores en el 2002, realizaron el estudio sobre equilibrio de biosorción en sistema simple y binario de Cr (VI) y Ni (II), con lodos activados. Utilizaron como variable el pH de 1 a 6. Las concentraciones utilizadas para los metales fueron de 25 a 500 mg/L y para la biomasa seca de 5 g. La agitación fue 150 revoluciones por minuto. Como resultado se tiene que la biosorción en sistemas simples fue bueno para el Cr (VI) a un pH de 4.5 en comparación con el Ni (II) a un pH de 1; en el sistema binario solo se encontró que disminuyen su capacidad de adsorción debido a los niveles y concentraciones de ambos componentes, es decir, por su interacción antagónica.

Un adsorbente de bajo costo, como la planta de *Carpobrotus edulis* se utilizó para la eliminación de NO_3^- , H_2PO_4^- y los iones Pb_2^+ y Cd_2^+ ; en los sistemas individuales, binarios y múltiples, el cual fue evaluado (Chiban y *et al.*, 2011). La eficiencia del adsorbente se estudió usando la técnica de adsorción por lotes bajo diferentes condiciones variando parámetros tales como el pH, la concentración inicial y tiempo de contacto. En sistemas de un solo componente, el *C. edulis* tiene la mayor afinidad por Pb_2^+ , seguido de NO_3^- , Cd_2^+ y H_2PO_4^- ; con capacidades de adsorción de 175 mg/g, 125 mg/g, 28 mg/g y 26 mg/g, respectivamente. Los resultados de adsorción en los sistemas de un solo componente y binarios pueden ser exitosamente descrito por modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. El modelo de Freundlich, mostró el mejor ajuste a los datos de adsorción experimental. Los Aniones son capaces de adsorber en diferentes

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

sitios de unión libres y así como los cationes son capaces de absorber en el mismo sitio activo de las partículas.

En el 2012, Michalak y Chojnacka realizaron estudios sobre los efectos de aniones en la biosorción de cationes por microelementos en una alga marina *Enteromorpha prolifera*, dentro de un sistema simple y múltiple. En él determinaron si el tipo de anión (Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-}) y su concentración influyeron en la biosorción con la biomasa de alga en los sistemas simples con Co (II) y en cuaternarios con Cu (II), Zn (II), Co (II) y Mn (II), en solución acuosa. En el sistema simple colocaron Co (II) con rangos de 25 a 400 mg/L. En los sistemas múltiples variaron la concentración: en el primer sistema fue la misma, en el segundo y tercero las concentraciones de 1 a 100 mg/L y por último en el cuarto sistema fueron de 20 a 100 mg/L. Todos con 1 gr de biomasa seca en un pH de 5, ayudado con solución 0.1 M de NaOH y HCl. Para la adición de aniones se presentaron diferentes relaciones en cada sistema, todos ellos con una concentración de 50 mg/L. La agitación fue 100 rpm. Concluyeron que en el sistema simple, el tipo de anión no tiene ningún efecto significativo en la capacidad de biosorción, pero en los sistemas múltiples existen grandes diferencias; la presencia aniones NO_3^- o SO_4^{2-} no influyó en las eficiencias de remoción de los iones metálicos examinados, en contraste con el Cl^- que disminuyó significativamente la eficiencia.

Bia y *et al.*, en el 2012, realizaron estudio sobre la movilidad de fluoruro adsorbido por montmorillonita modificada con Fe^{3+} y la competencia con fosfato, mediante experimentos por lotes. Donde evaluaron el efecto del tiempo de reacción, el pH y la fuerza iónica. La cinética se produce de forma instantánea. El más lento (difusión en los poros) dura horas para completarse. La tasa de adsorción aumenta mediante el aumento de la concentración de fluoruro y por la disminución del pH. La muestra fue modificada en una solución de 550 ml Nitrato Férrico (III) a 0.01 M, y ajustado a un pH de 3.5 con una solución 2.2% de NaOH, donde estuvo en contacto por 3 horas. Posteriormente fue lavado con abundante agua y secado a 60°C por 3 días. La presencia de fosfato reduce la adsorción de fluoruros y revela que ambos iones son competitivos por los sitios de la superficie. La adsorción de fluoruros más alta se produce cuando se añaden ambos aniones simultáneamente, mientras que cuando se añade ya sea fluoruro o fosfato primero, la adsorción de fluoruro es menor. La presencia de fluoruro no tiene un efecto medible en la adsorción de fosfato. Los autores indican que los resultados obtenidos son un aporte para la comprensión de la movilidad de fluoruro en el agua que tiene naturalmente a las altas concentraciones, tanto en la presencia y ausencia de fosfato.

En el 2013, Babaeiveli Kamel y Khodadoust Amid, realizaron estudios de adsorción de fluoruro para encontrar el efecto de la fuerza iónica y el efecto individual de los iones

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

coexistentes en la adsorción de fluoruro en TiO_2 . Lo realizaron a diferentes concentraciones de dos aniones y un catión (SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+}), que fueron seleccionados para evaluarlo en un sistema múltiple. Utilizando un volumen de 40 ml de cada solución con una concentración de fluoruro inicial de 5 mg/L, se mezcló con 1 g de TiO_2 con diferente tamaño de partícula. Donde indica que el HCO_3^- tiene efecto negativo y alta interferencia en la eliminación de fluoruro, mientras que el SO_4^{2-} , y Ca^{2+} no afectan en la adsorción.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Plan experimental

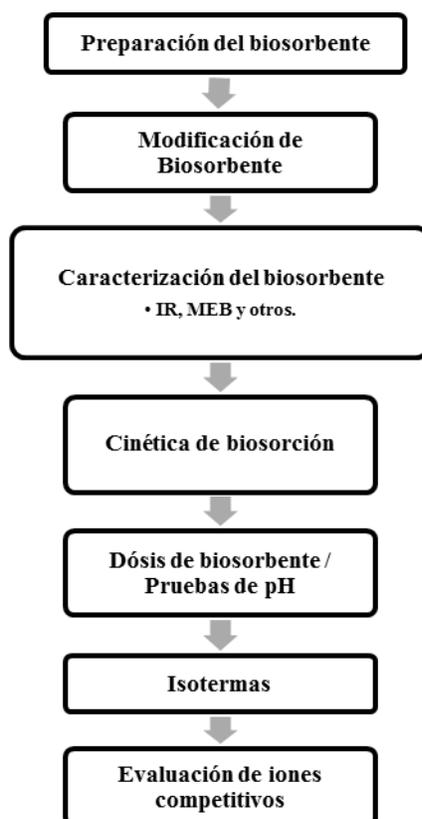


Figura 12. Plan experimental

3.1.1 Preparación del biosorbente

Se realizará la recolección de biosorbente, para el caso del aserrín se obtiene directamente de taller de carpintería. Finalmente se tamiza de un tamaño de 1 mm a 0.5 mm (Sciban, 2004; López-Leal, 2009). A continuación se lleva a cabo un lavado con agua destilada para remover impurezas y finalmente se secará en una estufa a 60 ° C por 24 horas (Hidalgo-Vázquez, 2010).

3.1.2 Modificación de Biosorbente

3.1.2.1 Tratamiento con sal metálica.

Se prepararon soluciones con sal metálica (AlCl_3) para realizar el tratamiento. (Biswas y et al., 2007; Liu y et al. en el 2012; Chen y et al., 2012). El tratamiento consiste en un sistema de reflujo; donde se prepara una solución de 250 ml de AlCl_3 a 0.05 M. La relación de proporción para la modificación y/o tratamiento es por cada 10 g de aserrín de pino natural (StwN) utilizar un volumen de 250 ml de solución AlCl_3 a 0.05 M. Se coloca en reflujo durante 3 horas, contando el tiempo a partir de su ebullición; se maneja temperaturas constantes de 100 a 150 °C. Se enfría y se filtra el sobrenadante. Al final se lava con abundante agua destilada y se realiza el secado a 100 °C durante 2 horas 30 minutos. Se utiliza en forma directa para el proceso de biosorción el aserrín de pino modificado que se hará referencia con las siglas “Swt-Al” (López-Leal, 2009; Biswas y *et al.*, 2007 ; Liu y et al. en el 2012).

3.1.3 Caracterización del biosorbente

3.1.3.1 Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se utiliza para determinar los principales grupos funcionales en el material biosorbente, así como antes y después de su retención de adsorbatos, con el propósito de determinar los grupos involucrados en la retención del anión (Marín-Rangel, 2011; Martín-Lara, 2008). Se obtendrán en el proceso tres muestras: 1) Aserrín Natural (SwtN), 2) Aserrín tratado y/o modificado con AlCl_3 (Swt-Al) y 3) Aserrín modificado después de la cinética con fluoruros a > 50 mg/L (SwtF). La espectroscopia molecular es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje (caracterizada por su longitud o número de onda), la interacción será de diferente naturaleza. En la técnica de espectroscopia de infrarrojos, la molécula al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. En el caso de estudio del espectro infrarrojo en muestras sólidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales en la estructura molecular de un compuesto (Martín-Lara, 2008). Las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro FTIR marca Bruker® Modelo Tensor 27. El rango de longitud de onda empleado fue el comprendido entre 200 y 4000 cm^{-1} .

Microscopía electrónica de barrido

El análisis se realiza a cabo mediante un microscopio de barrido de alto vacío (MEB) para determinar la morfología superficial del material biosorbente (SwtN, Swt-Al y SwtF) y los posibles sitios de unión en poros y microporos, para conocer los elementos presentes en la estructura del material a trabajar (Marín-Rangel, 2011; Grágeda y Montesinos, 2011). Las principales utilidades del MEB son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Se utilizó un equipo JSPM-5200 Scanning Microscope, Marca: JEOL, Microanálisis (detector): Modelo JEOL JSM-7600F FEG-SEM, del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U.M.S.N.H. Las muestras utilizadas fueron de un tamaño de partícula menor a $250 \mu\text{m}$, se secaron durante 3 horas a una temperatura de $105 \text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente se dejó para su enfriamiento en el desecador antes del metalizado con cobre, para un mejor análisis.

3.1.3.2 Determinaciones fisicoquímicas de biosorbente.

Humedad. El método de deshidratación T 264 cm- 97 (TAPPI, 2000a); secado en estufa para la determinación del porcentaje de humedad es aplicable a maderas de diferentes tipos. El principio se basa en la determinación por pesada de la pérdida de masa cuando se seca hasta masa constante y el cálculo de la pérdida de masa en porcentaje de la masa del recipiente (crisol o placa) después del secado (Bernabé Santiago, 2008) .

Cenizas. La determinación de cenizas se realizara según lo reportado por Bernabé Santiago en el 2008 por la norma T 211 om-93 (TAPPI 2000); consiste en conocer la cantidad del residuo inorgánico y minerales que queda después de que la materia orgánica se ha quemado o incinerado. El agua y sustancias volátiles son evaporadas, mientras que las sustancias orgánicas son incineradas en presencia del oxígeno del aire para producir CO_2 y óxido de nitrógeno. La mayoría de los minerales son convertidos a óxidos, sulfato, fosfato, cloruro y silicato. Los elementos tales como Fe, Se, Pb y As, pueden volatilizarse parcialmente con este procedimiento (Prado y *et al.*, 2012; Orea y *et al.*, 2006).

Sustancias extraíbles. Para determinar la cantidad total de sustancias extraíbles se aplicará una extracción sucesiva en equipo Soxhlet con varios solventes y agua caliente en reflujo; dependiendo de la hora que se encuentra en la extracción se obtendrán las cantidades de azúcares, resinas, grasas y polifenoles. Esta secuencia ya ha sido probada con anterioridad en otros estudios indicados por Bernabé Santiago (2008), Barroso Casillas (2010) y Herrera

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

Fernández (2011). La harina de aserrín obtenido de la extracción sucesiva es designada como harina libre de extraíbles, y se puede utilizar para determinar lignina y polisacáridos.

Hemicelulosa, celulosa y lignina. La determinación se realizará por los procedimientos indicados por Bernabé Santiago (2008), Barroso Casillas (2010), Prado y *et al.* (2012); Orea y *et al.* (2006).

Lignina. El contenido de lignina presente en la madera se desarrolla siguiendo el método correspondiente a la norma TAPPI 222, donde este método describe un procedimiento que se puede aplicar a la determinación de lignina insoluble en ácido para la madera. En pulpa semi-blanqueada el contenido de lignina no debe ser inferior a aproximadamente 1% para proporcionar una cantidad suficiente de lignina, aproximadamente 20 mg. La cantidad de Lignina en maderas se encuentra entre 20-30 %. Los carbohidratos de la madera son hidrolizados y solubilizados por el ácido sulfúrico y bromhídrico, la lignina soluble en ácido es filtrada, secada y llevada a peso constante.

Holocelulosa. Se desarrolla por el método de Jayme-Wise, desarrollado en 1946, que consiste en tratar el material para determinar los hidratos de carbono, indicando la cantidad total de carbohidratos poliméricos presentes, sin distinguir entre los provenientes de la celulosa y de la hemicelulosa (González-Pimentel, 2005).

Celulosa. El método que sugiere la norma TAPPI 203 CM-99. El método es utilizado para determinar: alfa, beta y gama celulosa, donde el valor es aplicado al proceso de blanqueo de pulpa. La separación de los diferentes estados de la celulosa se requiere para conocer y evaluar las características que corresponden a la operación de refinación o blanqueo. En forma general, la alfa celulosa es un indicador de celulosa no degradado, la beta celulosa indicadora de celulosa degradada y la gama celulosa consiste en la obtención de hemicelulosa.

3.1.3.3 Determinación del Potencial Zeta (ζ).

El potencial zeta se evaluó para determinar el punto isoeléctrico del adsorbente en una solución acuosa, donde se tiene carga cero o muy cercana a cero el cual favorece a la aglomeración de las partículas para facilitar su extracción de las soluciones, ya que no existen cargas iguales que hagan que se repelen. Es una herramienta muy útil para monitorear y caracterizar un adsorbente, el cual se comporta como un coloide en una solución acuosa, ya que indican cambios potenciales en la superficie y en las fuerzas de repulsión entre las partículas. El potencial zeta se determina a partir de las medidas de la movilidad electroforética (micrones/segundo por voltios/centímetros), utilizando el equipo Zeta-Meter Sistema 3+ , el cual utiliza un microscopio

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

de alta calidad para medir dentro de una celda electroforética (de cuarzo), el cual es conectado a dos electrodos unida a una fuente de poder creando un campo eléctrico que cruza la celda. Los coloides o partículas migran en el campo y su movimiento y dirección están relacionados con su potencial zeta.

Las soluciones a diferentes rangos de pH 3 a 10, a un volumen de 25 ml se prepararon a partir de solución tampón o buffer de pH 4, 7 y 10, para evitar la degradación de la muestra orgánica o la modificación de su proceso de tratamiento con $AlCl_3$. Los ajustes se llevaron a cabo con Ácido clorhídrico (HCl) al 0.01 M y con Hidróxido de potasio (KOH) al 0.01 M. Se adicionaron a cada solución una dosis de 0.1 gr de Swt-Al. Se dejó durante 4 horas se realiza la primera medición, posteriormente se vuelven a medir el pH y el potencial zeta, después de 24 horas (Dayananda Desagani y *et al.*, 2014)

3.1.4 Materiales, equipos y reactivos.

Tabla 6. Materiales, reactivos y equipos.

MATERIALES	REACTIVOS
Propipeta	Agua desionizada
Extractor Soxhlet	Agua destilada
Matraz bola fondo redondo de 200, 250 y 500 ml.	Cloruro de Aluminio ($AlCl_3$)
Matraz bola fondo plano de 500 ml, 1 L, 2 L y 6 L.	Ciclo Hexano
Matraz aforado (polietileno) de 100, 250, 500 ml y 1 L.	Metanol
Fascos de vidrio con tapa de neopreno de 25 ml.	Acetona
Micropipetas de 100- 1000 μ l, 10 - 100 μ l y 1000 - 10000 μ l.	Fluoruro de Sodio (NaF)
Columna de refrigeración	Sulfato de Sodio ($NaSO_4$)
Pipetas graduadas de 5 y 10 ml	Bicarbonato de Sodio ($NaHCO_3$)
Pipeta volumétrica de 20 y 50 ml	Ácido Clorhídrico (HCl)
Fascos de polietileno de 20 y 30 ml.	Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)
Vasos de precipitados (polietileno) de 250, 500 ml y 1 L	Hidróxido de potasio (KOH)
Bureta de 25-50 ml	Hidróxido de sodio (NaOH)
Pinzas para bureta	Ácido Bromhídrico (HBr)
Espatula	EQUIPO
Soporte universal	Fluorómetro
Pisetas	Espectrofotómetro UV-visible
Tamiz de 1 mm y 0.5 mm	Espectrofotómetro (IR)
Balanza analítica	Microscopio de barrido de alto vacío (MEB)
Cronómetro	
Agitador magnético	Rotavapor
Parrilla magnética	Cromatógrafo

3.1.5 Análisis y determinación de Aniones (sulfatos, bicarbonatos y fluoruros)

Fluoruros. Para la determinación de Fluoruros (F^-) se realizará conforme a la NMX-AA-077-SCFI-2001:

- **El método espectrofotométrico.** El método utiliza espectrofotómetro UV-Visible (longitud de onda de 570 nm). Este método cubre la determinación de fluoruros en un intervalo de 0 mgF^- /L a 1.4 mgF^- /L . Se realiza con un Espectrofotómetro UV-visible S2100UV marca UNICO, figura 13 (Biswas, 2007)



Figura 13. Espectrofotómetro UV-Visible

- **El método potenciométrico.** La determinación se realiza con un electrodo selectivo de ión específico para fluoruro, en conjunción con un electrodo de referencia de calomel y un potenciómetro que cuenta con una escala de medidor de iones o minivoltios que indica la concentración directa en escala del ión fluoruro. Se utilizó un potenciómetro marca HANNA modelo HI 98402, figura 14, para la determinación directa de fluoruros (Liu y *et al.*, 2012). El único ión que interfiere directamente con las medidas de fluoruro es el ion hidroxilo y esta interferencia empieza a ser importante a valores de pH superiores a ocho. A pH menores a cinco, los iones hidrógeno también interfieren en las determinaciones de fluoruro total; en este caso se forma fluoruro de hidrógeno no disociado frente al cual el electrodo no tiene respuesta.

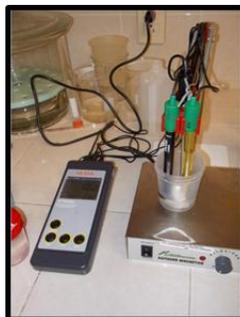


Figura 14. Potenciómetro.

3.1.6 Cinética de biosorción

Los experimentos se realizarán en los sistemas simples, tabla 7. Las cinética de fluoruros se realizará a una concentración 10 mg/L de NaF (Alagumuthu y *et al.*, 2010; Rao y Karthikeyan, 2012; Qiong *et al.*, 2010).

Tabla 7. Sistema de experimentos cinéticos.

SISTEMA ADSORCIÓN		CINÉTICA
Simple		NaF
		

De acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994, el pH del agua para consumo humano debe estar entre 6.5 y 8.5 (Páez-Sánchez, 2008) y la remoción de fluoruros se encuentra en un rango pH neutro de 5 a 8 (Valencia-Leal, 2012), por lo que se utilizará un pH de 6, para respetar estas condiciones químicas. Con respecto a la temperatura, Valencia Leal en el 2012, realizó biosorción de fluoruros donde indica que a 25°C se obtuvo un máximo desempeño en la cinética y en la isoterma, por lo que se utilizará a la temperatura indicada. Se realizaron experimentos de contacto tipo lote, para la cinética de adsorción, con los biosorbentes y los sistemas indicados, a distintos tiempos de contacto, entre 5 minutos a 8 horas (Rao y Karthikeyan, 2012). Para la velocidad de agitación se utilizó un parámetro optimizado por Valencia Leal en el 2012, donde se manejaron dos valores de agitación de 60 y 100 que tienen efectos en la remoción de fluoruros, sin embargo, la diferencia del resultado es bajo (+/- 2%) para 60 rpm fue 23%

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

remoción de F⁻ y para 100 rpm 21% remoción de F⁻, mientras que para alcanzar el punto de equilibrio fue mejor 100 rpm. Por ello se determinó utilizar 100 rpm, así mismo lo especificó en su trabajo Goswami y Purkait en el 2012, comparó velocidades de 100 a 300 rpm, donde concluyó que la diferencia en el porcentaje de remoción de Fluoruros, utilizando Alúmina (Al₂O₃), fue de manera similar a 2 %; explicando que la alta velocidad de agitación aumenta la turbulencia, de los iones F⁻ los cuales quedan separados de la superficie del adsorbente, por lo tanto disminuyen su eficiencia.

Se realizará el análisis por triplicado por lo que se colocarán para las pruebas 0.1 g de aserrín (Sw-Al) en un frasco de plástico de 20 a 100 ml y se agregará 10 ml de las soluciones salinas establecidas en el sistema, y posteriormente se llevaron los frascos a una parrilla de agitación o agitador orbital a 100 rpm con temperatura 25 °C (Valencia-Leal, 2012; Nan *et al.*, 2010). Realizar la determinación de fluoruros, por los métodos mencionados anteriormente.

3.1.6.1 Influencia de la dosis de biosorbente

Realizar el experimento de contacto por triplicado, colocar diferentes concentraciones de aserrín (Sw-Al) bajo, medio y alto (0.1 a 1 g) (Vinodhini y Das, 2009; Suteu y Zaharia, 2011), colocarlos en frasco de plástico de 20 a 100 ml y se agregará 10 a 50 ml de la solución salina establecida de 10 mg/L NaF, y posteriormente se llevan a la parrilla magnética o agitador orbital a 100 rpm con temperatura de 25 °C y el tiempo óptimo. Determinar las concentraciones por el método indicado en el análisis y determinación de fluoruros, para conocer cuál es la dosis de mejor remoción.

3.1.6.2 Influencia del pH en la remoción de fluoruros

Realizar diferentes experimentos de biosorción con valores de pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8; reproduciendo el estudio señalado por Rao y Karthikeyan y lo investigado por Lito y *et al.* en el 2012, para conocer el valor en el cual se tiene una mejor remoción de fluoruros con el aserrín (Sw-Al) y para reafirmar los valores sugeridos para la experimentación de pH 6-8. Utilizar la dosis óptima de aserrín y colocar en frasco de plástico de 20 a 100 ml y se agregará 10 a 50 ml de solución de fluoruro de sodio (NaF) a 10 mg/L con los diferentes valores de pH. Para tener un pH ácido se utilizará Ácido clorhídrico (HCl) al 0.01 M y con un pH alcalino usar Hidróxido de sodio (NaOH) al 0.05 M. Realizada la preparación llevar a la parrilla magnética y dejar agitar a 100 rpm a temperatura 25°C con el tiempo óptimo determinado. Posteriormente se filtra la solución y se analiza la concentración de fluoruros. Realizar experimentos por triplicado.

3.1.7 Isotermas de biosorción

Para realizar las pruebas de isotermas de biosorción se utilizará dos tipos de sistemas el simple y el binario, tabla 8. La concentración óptima para las pruebas binarias, de los aniones competitivos será para $\text{NaSO}_4 = 450 \text{ mg/L}$ y $\text{NaHCO}_3 = 250 \text{ mg/L}$.

Tabla 8. Sistema de experimentos en isotermas.

SISTEMA ADSORCIÓN	ISOTERMAS
Simple	NaF
Binario	NaF y NaSO_4
Binario	NaF y NaHCO_3

En el procedimiento tendrá como referencias de investigación de Lito *et al.* (2012), lo indicado por Zhao *et al.* en el 2008 y el equipo de Suteu y Zaharia en el 2011; para determinar el efecto de esta variable. Se utilizó el tiempo de contacto calculado anteriormente, la dosis de aserrín (Swt-Al) adecuada para el proceso de biosorción y se preparó en el rango de pH indicado de 6, 7 y 8. Para ajustar pH se utilizaron soluciones de 0.05 N de NaOH y 0.01 de HCl. La temperatura que se evaluó en las Isotermas para la competencia de iones es de 25°C. Se colocó la dosis de biosorbente en frasco de plástico de 20 a 100 ml y se agregó 10 a 50 ml de las soluciones salinas establecidas en los sistemas simples o binarios con sus diversas concentraciones; a continuación se colocó en la parrilla termoagitadora o agitador orbital con 100 rpm y a la temperatura indicada anteriormente. Después de su tiempo de contacto realizar los análisis correspondientes.

3.2 Análisis estadístico.

3.2.1 Diseño Experimental.

La aplicación de experimentos generales de un solo factor se refiere a la interferencia de dos muestras que representan un caso especial. Se miden el efecto de las dos muestras donde una recibe un nuevo tratamiento y la otra no; en este caso se dice que existe un solo factor, llamado tratamiento, y el factor de dos niveles. Un procedimiento muy común utilizado para trabajar con la prueba de medias poblacionales recibe el nombre de análisis de varianza. El termino análisis de varianza (ANOVA) describe una técnica mediante la cual se analiza la variación total o

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

dividida en componentes representativos y simula mejor las condiciones que son asumidas por el modelo (Walpole *et al.*, 2007).

La asignación aleatoria elimina sesgos que pudieran resultar mediante asignación sistemática. El objetivo es distribuir uniformemente entre los niveles de factor los riesgos provocados por la heterogeneidad de las unidades experimentales. Se seleccionan muestras aleatorias de tamaño n de cada una de las k poblaciones. Las k diferentes poblaciones se clasifican sobre la base de un criterio único, tal como el de tratamientos o grupos diferentes. El término tratamiento se utiliza para referirse a las diferentes clasificaciones como mezclas diferentes, diferentes grupos de evaluación, diferentes efectos médicos, etc.. Se asume que las k poblaciones son independientes y tienen una distribución normal con medias $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k$ y varianza común (Walpole *et al.*, 2007).

El análisis de varianza de un solo factor tan solo indica si puede rechazarse o no la hipótesis de medias de tratamientos iguales, sin embargo, es necesario realizar análisis más profundos para determinar diferencias entre los dos grupos. Se pueden realizar comparaciones múltiples probando la significancia de los contrastes de las medias de los tratamientos. Cuando se realiza un análisis de varianza, un valor de F significativo nos indica que no todas las condiciones producen el mismo efecto sobre la variable independiente. Con el fin de tener mayores elementos para toma de decisiones es importante saber dónde se encuentran dichas diferencias significativas y si éstas siguen una tendencia que nos permita una mejor toma de decisión. Una prueba que nos permite evaluar dicha diferencia es la prueba de Tukey, que mide la diferencia de los valores de las medias de dos grupos en términos de la varianza intragrupal (Sol- Benítez, 2013).

Los resultados de los parámetros fisicoquímicos de la caracterización del aserrín SwtN y Swt-A1, se analizaron mediante un análisis de varianza de un factor o una vía, así como la prueba de Tukey-Kramer. Este último se utiliza para modelos que no sean equilibrados esto relacionado a poblaciones pequeñas, ajustando en su cálculo una media armónica de la población y no el tamaño del grupo. Las pruebas se efectuaron con un nivel de significancia del 95%, afín de comparar la diferencia existente se utilizó el programa JMP versión 10.

El análisis de varianza de dos factores representa una ventaja debido a que se toman en cuenta réplicas en el diseño de experimentos, se consideran el caso de las réplicas en las combinaciones de tratamientos determinados por a niveles del factor A y b niveles de factor B , donde se clasifican en un arreglo rectangular, los renglones representan los niveles de factor A y las columnas representan los niveles de factor B . Las combinaciones de tratamiento se dan por ab

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

donde cada una contiene n observaciones o réplicas, donde se consideran que la población tiene una distribución normal con media y varianza. El uso de comparaciones múltiples, es utilizado cuando el análisis de varianza de dos vías indica que la medias de los renglones o las columnas difieren y por lo general se interesa realizar comparaciones entre las medias individuales de los renglones o las columnas para descubrir diferencias específicas. Se utiliza el método de Tukey HSD (diferencia significativa honesta), utilizado para modelos equilibrados y robustos.

En el presente trabajo se requiere conocer como varía la adsorción de Fluoruros en el biosorbente modificado en dos sistemas (simples y binarios). Los sistemas binarios variarán por las diferentes concentraciones de aniones monovalentes y divalentes utilizados en los estudios. Se colocarán en contacto el biosorbente modificado con las diferentes soluciones en un tiempo de equilibrio determinado para el Fluoruro en el proceso de biosorción. Los experimentos se realizaron por duplicado para determinar su reproducibilidad y para la obtención de resultados confiables y representativos. De igual manera que con el análisis de la caracterización fisicoquímica, los resultados de los experimentos fueron evaluados con un nivel de significancia del 95%. Se implementan experimentos de 2 factores como se muestra a continuación, en la tabla 9:

Tabla 9. Diseño de Experimento de 2 factores

FACTORES	
A	Isoterma Simple
	Isoterma Binario
B	Concentraciones de 5 -100 mg F/L
VARIABLE DE RESPUESTA	
q_e (mg F/g)	

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del Biosorbente

4.1.1 Caracterización fisicoquímica de Aserrín de Pino (SwtN y Swt-AI)

Los resultados derivados de la presente investigación se proporcionan a continuación, de acuerdo al orden establecido en la metodología, para los análisis fisicoquímicos, tabla 10. Los análisis estadísticos de algunos parámetros se encuentran en el Apéndice A5.

Tabla 10. Análisis de Fisicoquímicos.

	% Humedad de muestra inicial	% Humedad muestra libre de extraíbles	% Cenizas	pH
SwtN	4.45	5.34	0.41	4.44
Swt-AI	8.50	6.23	1.39	3.60
	% Sustancias extraíbles			
	Ciclohexano	Acetona	Metanol	Agua Caliente
SwtN	1.06	1.91	1.05	1.99
Swt-AI	0.89	3.02	3.50	2.38
	% Lignina	% Holocelulosa	% Celulosa	
SwtN	26.15	67.35	50.08	
Swt-AI	28.16	71.12	50.90	

La determinación de las propiedades químicas se refiere en base seca, por lo que se determinó % de Humedad en las muestras de forma inicial y después de la extracción de solventes, por triplicado, antes de usar el agua caliente, como se observa en la figura 15. El método utilizado fue de deshidratación a 105 °C en una estufa convencional de laboratorio.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

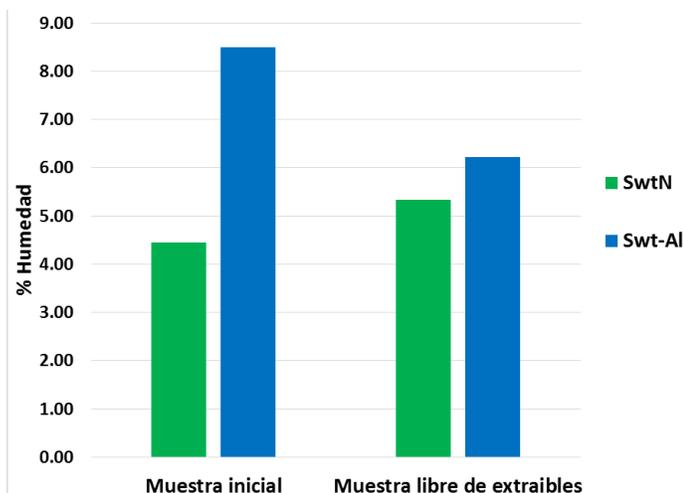


Figura 15. Determinación % Humedad.

La determinación del pH del aserrín SwtN y Swt-Al, se realizó de acuerdo al método de Sandermann y Rothkamm (1959) (Herrera-Fernández, 2011). Tomando lecturas iniciales y secuencialmente a los 5 minutos, a las 4, 24 y 48 horas respectivamente.

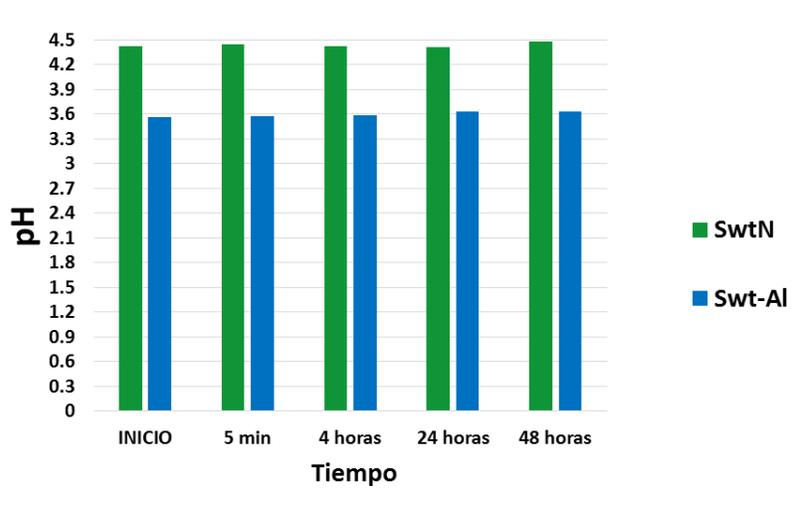


Figura 16. Determinación pH.

En lo que concierne a la medición del pH los resultados obtenidos se muestran en la figura 16, obteniéndose valores en un intervalo de 4.4 y 3.60, de las dos muestras estudiadas, siendo el de menor valor para la Swt-Al y la de mayor valor la SwtN. De acuerdo a los datos expuestos, se

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

observa que hay una variabilidad de pH durante el tiempo, por lo que se clasifican por pH moderadamente ácido. Se debe tener en cuenta que el grado de acidez de la madera está influenciado por la parte del tronco que se analiza, la estación, factores climáticos, la cantidad y tipo de extraíbles y sobre todo por la presencia de grupos ácidos y ácidos libres en la madera (Bernabe-Santiago, 2008). Se puede entender que los valores aproximados en coníferas, en particular pinos se encuentran entre rangos de 3.85 a 6.20; en el caso de SwtN si se coloca dentro de esos valores como lo indica Bernabé Santiago en el 2008, donde evaluó para *Pinus Michoacana* en un pH de 4.05. Pero para el caso de Swt-AI no se incluye en los rangos indicados, se determina que puede ser debido al tratamiento o modificación el cual provoca la exposición de grupos funcionales de las sustancias orgánicas aún no extraíbles presentes en el aserrín, los cuales indican la presencia de iones de hidrógeno.

Referente a la medición del pH, se realiza un análisis de varianza (ANOVA), por lo que se indica que para las muestras de SwtN el nivel de significancia calculado (valor $-p$) con probabilidad de Fisher $f= 0.4541$ el cual es mayor a 0.05, lo que significa que no hay influencia en la variable de respuesta. Sin embargo, para el caso de las muestras de Swt-AI se encuentra que el valor de la probabilidad de Fisher $f= <.0001^*$, que es menor a ($p<0.05$) lo cual es significativa la variable de respuesta. Se incluye un análisis de comparación de medias, en la figura 17, el resultado indica que independientemente del tiempo, para el caso del experimento que son 120 minutos, no interferirá en los resultados debido a que se mantiene en un determinado rango de pH.

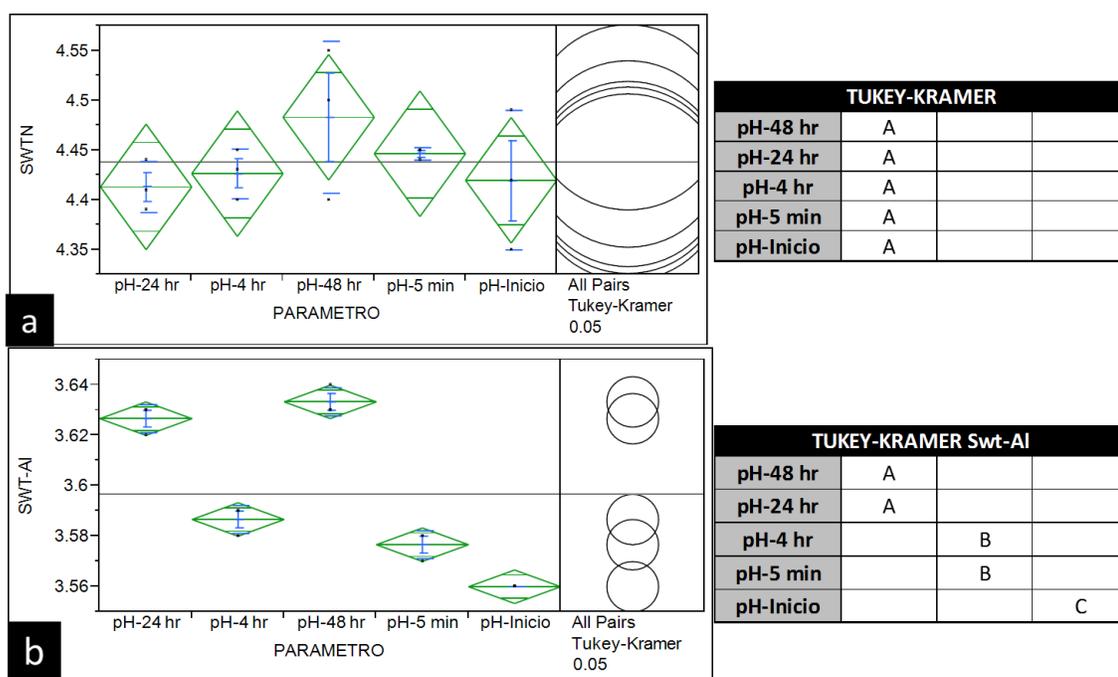


Figura 17. Análisis estadístico Anova y Tukey-Kramer para pH: a) SwtN y b) Swt-AI.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Referente al porcentaje de cenizas, los valores están representados en la figura 18, donde se demuestra que el contenido de cenizas se encuentran en un intervalo de 0.41 y 1.39 % de sustancias inorgánicas, siendo el valor mínimo el correspondiente a SwtN y el valor máximo al Swt-Al, debido a su adición del elemento aluminio como una sal metálica en el proceso de modificación del biosorbente. El promedio del valor para cenizas de maderas de pino están entre 0.2 y 0.6%, sin embargo, para especies de clima templado el contenido de cenizas va desde 0.1 a 1 % (Prado y *et al.*, 2012). La cantidad de cenizas resultantes es mínima y varía con el mismo árbol, la estación, la edad, las condiciones ambientales y la época de corta influyen en la cantidad como en la composición (Orea y *et al.*, 2010). Se reportan resultados similares para valores de especies de *Pinus Michoacana* de 0.33% y de *Pinus Leiphylla* de 0.34 % (Bernabe-Santiago, 2008).

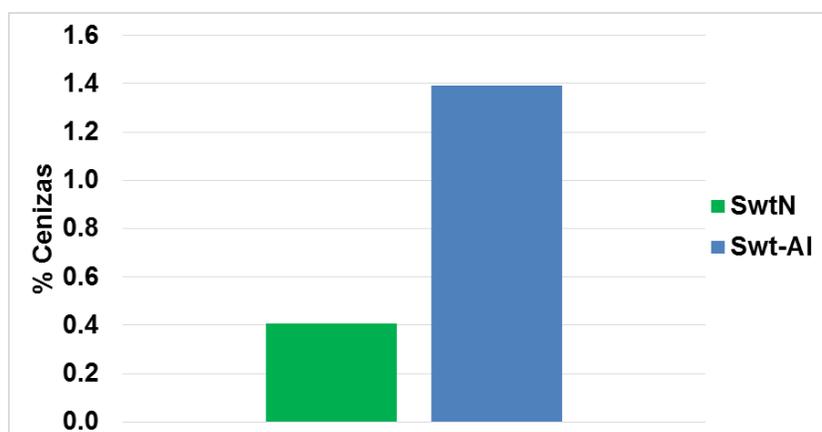


Figura 18. Determinación % Cenizas.

El análisis de varianza (ANOVA) para el valor del contenido de sustancias inorgánicas (cenizas) de las dos muestras, se encuentran en la figura 19, donde se indica que el nivel de significancia calculado (Valor de p) probabilidad de Fisher $f < .0001^*$, es menor a 0.05, es decir que existe influencia entre el contenido de cenizas por la modificación realizada al biosorbente.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

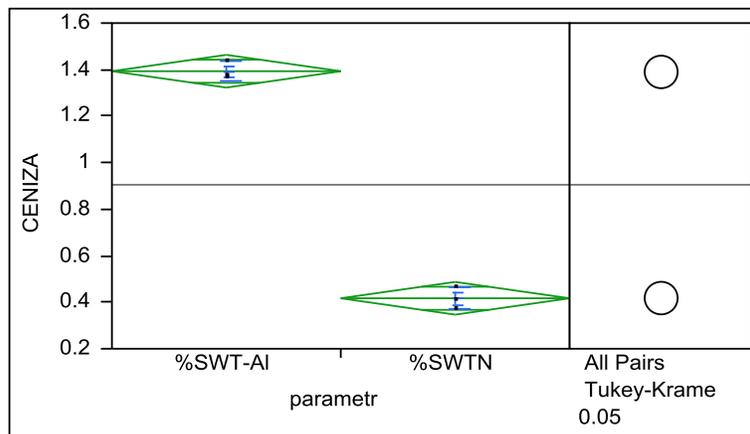


Figura 19. Análisis estadístico a %Cenizas.

Los resultados obtenidos de las extracciones sucesivas de polaridad ascendente al igual que la suma de todos los extractos, también son presentados en la figura 20. Los valores de extracción con ciclohexano están en un intervalo de 1.06 y 0.89 %; siendo el valor superior correspondiente a SwtN y el último valor a Swt-AI. En tanto a extracciones correspondientes con acetona varían de 1.91 % para SwtN y 3.02 % para Swt-AI. El resultado correspondiente a Metanol son para SwtN el 1.05 % y en Swt-AI el 3.50 %. Los porcentajes obtenidos del Lavado con agua Caliente se tienen el porcentaje 1.99 % para el SwtN y 2.38 % para el Swt-AI. De forma general se obtuvieron valores máximos para % de extracción en Swt-AI por acetona, metanol y agua caliente; y para SwtN los valores máximos corresponde a la acetona y agua caliente

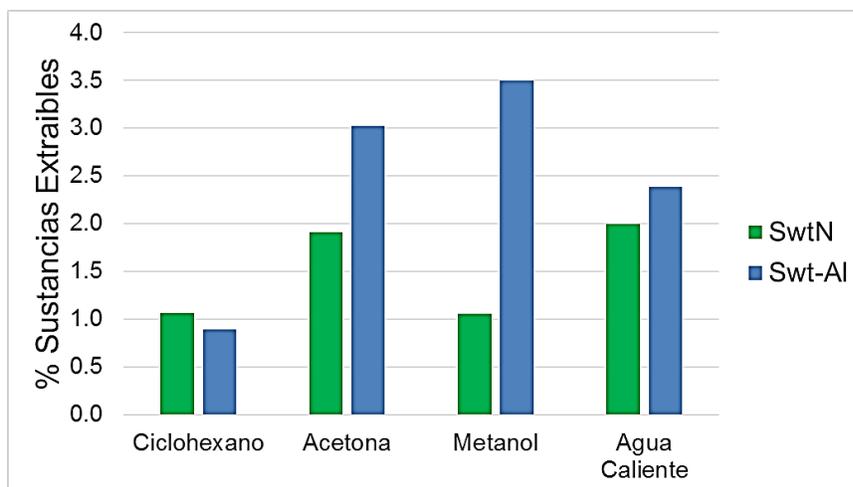


Figura 20. Determinación % Sustancias extraíbles.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método de extracción tiene la finalidad de una separación de la sustancia soluble de la madera para un posterior estudio o análisis (Barroso-Casillas, 2010), debe señalarse claramente que una separación exacta y fina es difícil de lograr. Además no son fáciles de efectuar comparaciones con valores reportados de otras literaturas porque siguen diferentes normas o técnicas y las extracciones se realizan con diferentes solventes como ciclohexano, acetona, metanol, agua caliente, etanol-benceno, éter y alcohol (Bernabe-Santiago, 2008). La variabilidad del contenido de extraíbles en la madera se debe a la altura del árbol, clima, cantidad de agua, nutrientes disponibles, etc. (Herrera Fernández, 2011).

El análisis de varianza (ANOVA) para el valor total de extracto para las muestras, obtenidos por extracción sucesiva con solventes orgánicos y agua, figura 21, se muestra que el nivel de significancia calculado (valor-p) es menor a 0.05 en el caso de Metanol con un valor de probabilidad de Fisher $f= 0.0081$, lo que indica una influencia significativa en el porcentaje de extraíble para las dos muestras, esto quiere decir que para el caso de SwtN se obtuvieron menores cantidades de extracción de polifenoles simples, azúcares, taninos y glucósidos (Eugenia-Rodríguez, 2005); en comparación con la muestra Swt-AI, debido a su modificación química y a su exposición a calentamiento por sistema de reflujo, se indica que quedan expuestas más cantidades de compuestos químicos para el proceso de biosorción. El tratamiento del material conduce a la activación de la superficie interna de aserrín de pino, aumentando así el número de sitios activos disponibles para las uniones; donde la eliminación eficaz de azúcares reductores y de glucosa resulta en la apertura de los poros de la estructura de la matriz lignocelulósica (Sidiras y et al., 2011). Los resultados obtenidos para Acetona, Ciclohexano y Agua caliente son mayores a 0.05 por lo que no son significativas las diferencias en porcentaje extraíble de las dos muestras. El análisis de comparación de medias se muestra en la figura 21.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

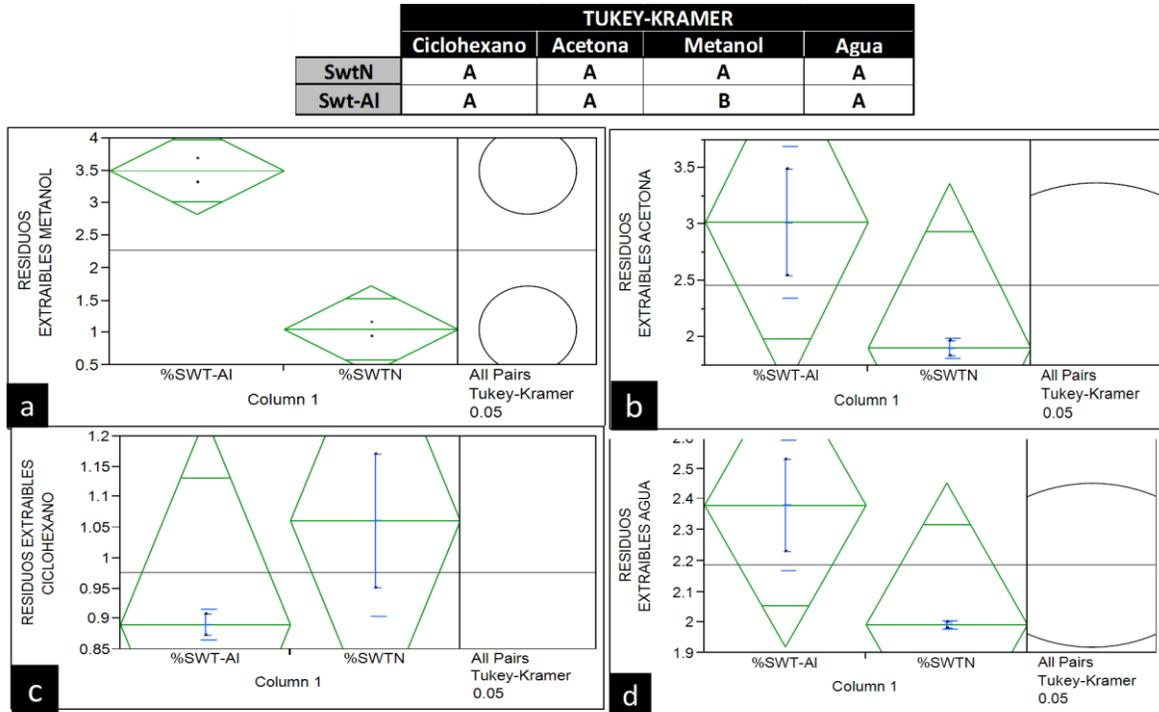


Figura 21. Análisis estadístico Anova y Tukey-Kramer a % Sustancias Extraíbles: a) Metanol, b) Acetona, c) Ciclohexano y d) Agua caliente.

La cantidad de lignina presente en las muestras evaluadas, se pueden apreciar en la figura 22, las cuales corresponden a los valores de las muestras para SwtN de 26.15 % y Swt-AI con 28.16 %, donde la literatura reporta para *Pinus Michoacana* de 25.03 % y *Pinus Moctezumae* el 24.01 % (Bernabe-Santiago, 2008) y otros resultados para coníferas específicamente pino que figura entre porcentajes de 28 y 30 % (Eugenia-Rodríguez, 2005).

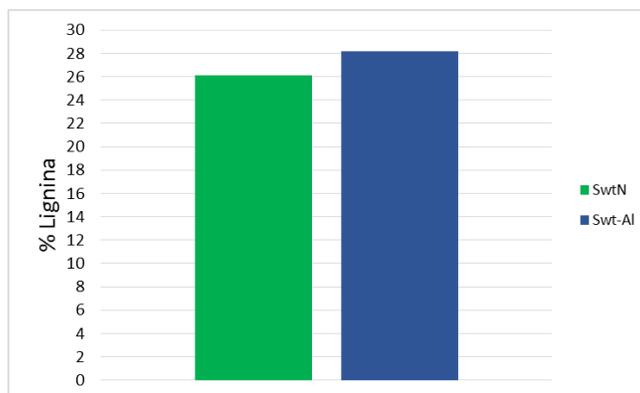


Figura 22. Determinación % Lignina

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La lignina no presenta diferencias estadísticas significativas, con una probabilidad de Fisher de $f= 0.0665$, el cual es mayor a 0.05 , figura 23. Entre las dos muestras la comparación de medias confirman que pertenecen a un mismo grupo, es decir, que contiene la misma cantidad de lignina, el cual no presentó ningún efecto o daño durante el proceso de modificación, en el caso de la muestra Swt-Al, lo que indica que la lignina está presente en la superficie del biosorbente y ayuda en la remoción de fluoruros. La descripción de la lignina se menciona que es un componente que está presente en las paredes celulares de los árboles y que exhibe un alto grado de variabilidad estructural dependiendo del tejido y la célula, el cual tiene la propiedad de rigidez, dureza e impermeabilidad.

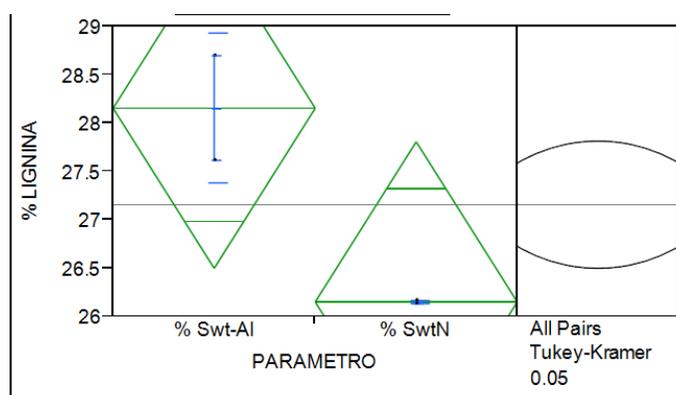


Figura 23. Análisis estadístico a % lignina

Los resultados para los porcentajes de holocelulosa, se presentan en el siguiente diagrama en la figura 24, y se muestra que la cantidad presente son diferentes para SwtN 67.35 % y con un valor superior de 71.12% para Swt-Al. Los datos obtenidos de la literatura establecen parámetros que van de 44 a 74 % de contenido de holocelulosa para la madera natural de género *Pinus* (Bernabe-Santiago, 2008), donde el valor variara dependiendo de la región, métodos y las técnicas implementadas para obtener la composición química de la madera.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

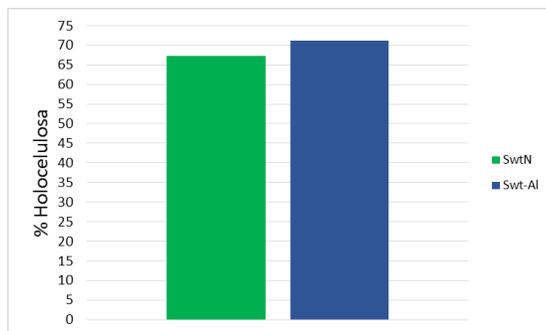


Figura 24. Determinación de % Holocelulosa

El porcentaje de holocelulosa encontrado en las muestras indican diferencias significativas, figura 25, como lo muestra el análisis de varianza (ANOVA) para un nivel de significancia calculado (valor-p) es menor a 0.05 con una probabilidad Fisher $f= 0.0058$, esto quiere decir que para el caso de SwtN se obtuvieron menores cantidades de polisacáridos en relación con Swt-Al, lo cual muestra una variabilidad en la composición química de la madera (Eugenia-Rodríguez, 2005). La holocelulosa es conocida como la fracción total hidrocarbonada (pectina, celulosa y hemicelulosa), la cual está constituida por una mezcla de polisacáridos diversos entre los que se encuentran: manosa, galactosa, arabinosa, D-xilosa, ramnosa, L-arabinosa, los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico, etc.. (González-Pimentel, 2005). La disociación de estos polisacáridos, ocurren con facilidad debido al rompimiento de enlaces glucosídicos en medio ácido, el cual se presentó en la solución durante la modificación del aserrín con $AlCl_3$ a pH de 3.4, donde se indica que los compuestos fueron hidrolizados y una mayor cantidad de monómeros simples y oligómeros (no hidrolizables) quedó expuesta para la muestra Swt-Al, en comparación con SwtN donde no se realizó ningún tratamiento. Este análisis confirma el resultado obtenido en la extracción con Metanol, indicando una alta cantidad de compuestos simples o polisacáridos en Swt-Al en comparación con los valores mínimos obtenidos para SwtN. La razón de la hidrólisis de polisacáridos es debido a varias razones: la primera es debido a que presentan una estructura más amorfa por sus ramificaciones permitiendo la entrada de solución, la segunda por los enlaces débiles y la tercera porque tienen menor grado de polimerización (Barroso-Casillas, 2010)

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

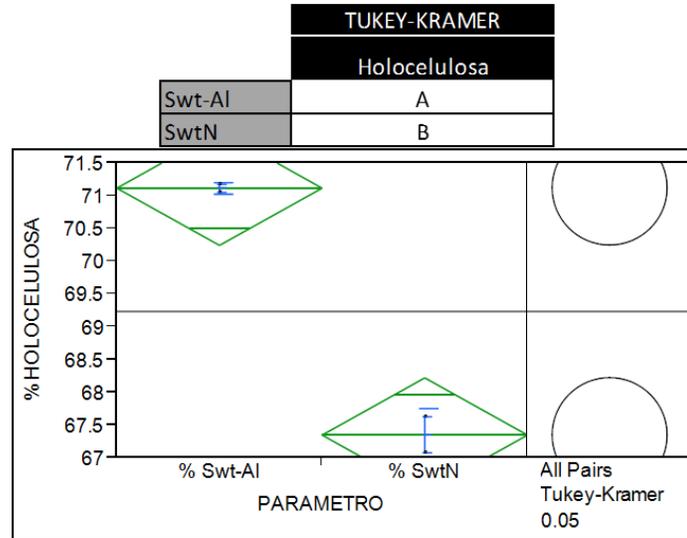


Figura 25. Análisis estadístico de % holocelulosa

Los datos que se obtuvieron para la celulosa indican que en promedio no hubo variación en la composición para SwtN con 50.08 % y Swt-AI con 50.90 %, figura 26. Esto se relaciona debido a que la composición es relativamente la misma en cualquier parte del árbol, es decir, que conforma en su totalidad la mayor parte de la madera. Rangos similares fueron obtenidos por González Pimentel en el 2005 con *Pinus oocarpa Schiede*, entre 47.48 % y 51.90 % de celulosa.



Figura 26. Determinación de % Celulosa

La presentación del análisis de varianza para celulosa indica que no existe diferencia para SwtN y Swt-AI, en el nivel de significancia calculado (valor $-p$) con probabilidad de Fisher de $f= 0.15$, el cual es mayor a 0.05, donde se concluye que no hay influencia en la variable. La igualdad de porcentajes para las dos muestras está relacionada a la no afectación de la estructura de la celulosa, aunque la muestra Swt-AI presente un tratamiento previo, figura 27. Durante la modificación se lleva a cabo una hidrólisis de polisacáridos la cual consta de dos reacciones

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

simultáneas: donde la primera etapa, la hidrólisis de hemicelulosas controla la velocidad de disolución de los polisacáridos debido a la acidez del medio, y la segunda correspondiente a la hidrólisis de celulosa, la cual no tuvo influencia en la modificación de Swt-Al porque no llegó a la fase final, debido a que tiene una velocidad de reacción distinta inducida por otros factores, especialmente la solubilidad. La porción de celulosa está basada en su baja solubilidad respectiva al álcali, por lo que no es soluble en NaOH y se obtiene la celulosa (α, β y γ) (Barroso-Casillas, 2010)

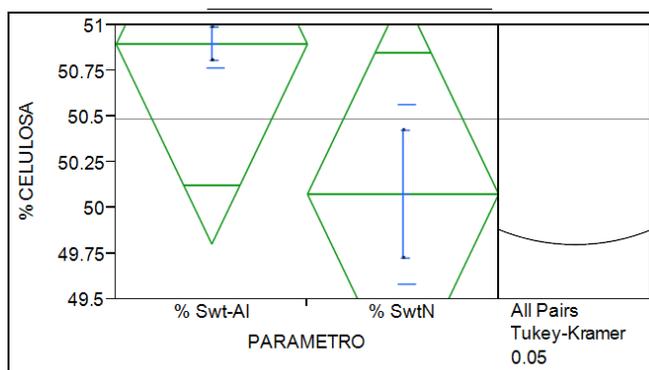


Figura 27. Análisis estadístico de % Celulosa

En la tabla 11, se realiza la comparación de resultados con datos registrados en la literatura referidos al tipo de madera gimnospermas o mejor conocida como coníferas donde se encuentra el pino, se indica una similitud con referencia al resultado con aserrín natural (SwtN). Los rangos para celulosa se encuentran entre 40% y 60 %, para lignina entre 10 y 35 %, sustancias extraíbles entre 1% y 10%, cenizas entre 0.2 % y 1 % y por último el pH entre 3.85 % y 6.20% (Eugenia-Rodríguez, 2005). La comparación a una referencia para el caso de Swt-Al no se puede realizar debido a que se trata de un material distinto con un nuevo tratamiento químico con $AlCl_3$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 11. Caracterización de componentes fisicoquímicos

Pino	pH	% Cenizas	% RESIDUAL EXTRACCIONES SOLVENTES				% Lignina	% Holocelulosa	% Celulosa	Referencia
			Ciclohexano	Acetona	Metanol	Agua Caliente				
<i>Pinus Teocote</i>	5.35	0.3	1.64	2.07	1.66	2.78	25.31	71.54	~	Bernabe-Santiago, 2008
<i>Pinus Michoacana</i>	4.05	0.33	1.7	2.07	1.59	2.71	25.03	72.96	~	
<i>Pinus Leiophylla</i>	3.85	0.34	1.9	1.66	1.7	2.93	28.54	69.16	~	
<i>Pinus Montezumae</i>	4.45	0.28	1.8	1.64	1.72	2.45	24.01	68.14	~	
<i>Pinus oocarpa</i>	3.99	0.32	1.58	2.06	1.86	2.52	24.66	74.15	~	
<i>Pinus oocarpa Schiede</i>	~	0.6	~	~	~	~	29	~	51.90%	González-Pimentel, 2005
<i>Pinus Banksiana Lamb</i>	~	0.2	~	~	~	2.4	28.6	72.3	~	Fengel y Wegener, 1984
<i>Pinus Pseudostrobus (duramen)</i>	4	0.08	~	~	~	1.5	27.6	~	~	Rutiaga, 2001
<i>Pinus Michoacana (SwtN)</i>	4.44	0.41	1.06	1.91	1.05	1.99	26.15	67.35	50.08	En este trabajo
<i>Pinus Michoacana (Swt-Al)</i>	3.6	1.39	0.89	3.02	3.50	2.38	28.16	71.12	50.90	

4.1.2 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados de la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se muestran en la figura 28, para las muestras de aserrín de SwtN, Swt-Al y SwtF. Se observa que existe una variación en las bandas de absorción de los espectros de FTIR correspondientes al material, lo cual revela la existencia de diferentes grupos funcionales de los compuestos químicos que intervienen el proceso de biosorción e indica la compleja naturaleza del biosorbente como lo reporta en el 2012 Aguilar López y colaboradores. Los resultados revelaron una heterogeneidad del biosorbente, evidenciado por diferentes picos característicos con la posible presencia de grupos fenólicos, ácidos carboxílico, hidroxilo y carbonilo. Estos grupos pueden funcionar como donantes de protones, por lo que grupos desprotonados utilizan este mecanismo (Wahab y et al., 2010).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

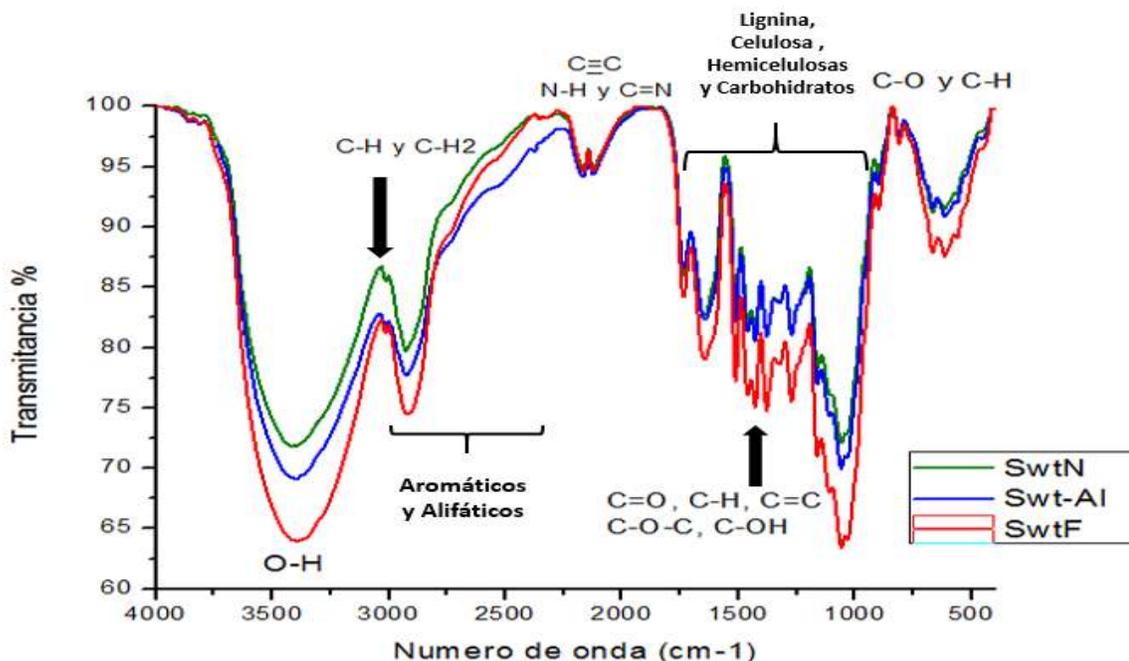


Figura 28. FTIR de SwtN, Swt-Al, SwtF.

El espectro de FTIR del aserrín indica que este material está dominado por grupos funcionales presentes en hidrocarburos oxigenados, lo que refleja la estructura de hidratos de carbono o carbohidratos. Es difícil determinar la presencia de compuestos aromáticos en la materia orgánica, donde las frecuencias de estiramiento C-H característicos se superponen con alcoholes O-H, porque existen tramos de grupos funcionales dominantes (Ghani y et al., 2013).

Debido a que las fibras de las plantas consisten principalmente de celulosa, hemicelulosas, lignina y extractivos (grasas, ceras, etc.), los principales grupos funcionales son: carboxílico (presente en hemicelulosa, pectina y lignina), fenólicos (lignina y extractivos) y en cierta medida hidroxílico (celulosa, hemicelulosa, lignina, extractos y pectina) y los grupos carbonilo (lignina, pectina) (Wahab y et al., 2010; Tandy y et al., 2010; Álvarado-Jiménez, 2010; Contreras y et al, 2010). El mecanismo de biosorción de compuestos lignocelulósicos son el intercambio de iones y la formación de iones complejos entre especies en la solución, sin embargo los grupos funcionales de biosorbente también podrían desempeñar un papel importante, como indica la tabla 12.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 12. Longitudes de onda en FTIR para aserrín de pino y sus grupos funcionales.

Número de onda cm^{-1}			Rango de onda cm^{-1}	Enlace	Grupo (funcional)	Compuestos químicos	Relación compuestos de madera - pino
SwN	Sw-AI	SwF					
	3746.44		3748-2947	O-H	Hidroxiilo	H ₂ O (presencia de puentes de H)	~
3395.96	3403.75	3388.17	3400-3310	O-H y N-H	Alcoholes y fenoles (Unidos por puentes de Hidrógeno), Aminas y Amidas, ácido carboxílico	~	Pectina, Celulosa y Lignina
3011.73	3013.46	3012.56	3095-3010	C-H y C-H ₂	Alquenos	Aromáticos y alifáticos	Celulosa.
2926.06	2924.33	2919.13	2920- 2850		Metileno alifáticos (CH ₂) y metil , metoxilo (O-CH ₃)		
2348.85	2374.81	2352.3	2340- 2357	N-H	Ion Amonio	Aromáticos	~
2164.52	2166.25	2163.65	2100-2260	C≡C y N-H	Alquinos		
2122.98	2122.98	2124.56	2120-1990	C=N y C=C	Isonitridos (R-N=C=S), Alquilo terminal		
1737.02	1733.56	1734.85	1730- 1640	C= O	Carbonilo de aldehídos alifáticos, Ácido Carboxílico y Acetil	Carbonato, aldehido, cetona, carboxilato, aromático (Ciclo de 5 miembros)	Hemicelulosa y Lignina
1646.15	1643.56	1645.13	1640-1650	C=C y C=O	Alquenos, Acidos Carboxílicos	Quininas	Celulosa
1511.15	1511.15	1511.15	1510-1512	C=C y -NH ₂	Alquenos	Anillos aromáticos	Lignina
1460.1	1460.1	1460.96	1460-1340	O-H, C-H y C-H ₃			
1425.48	1427.21	1427.21	1420-1430	C-H, O-H, Al-H y C-H ₂	Alcanos, alcoholes y fenoles	Alifáticos	Lignina y Celulosa
1377.88	1377.88	1378.75	1375-1300	C-H, O-H y C-O	Aldehidos fenólicos, Alcoholes (primario y secundario), Ésteres	Alifáticos	Pectina y Celulosa
1324.23	1323.36	1324.23	1340-1180	C-O , -NH ₂ y O-H			
1269.71	1270.57	1271.28	1267-1270	C-N Y C-O	Metoxilo	Aminas y amidas	Lignina y Celulosa
1159.8	1160.67	1161.33	1160-1080	C-O-C, C-H y C-OH	Éter o éster y Alcohol terciario	Aromáticos	Celulosa, Polisacáridos y Carbohidratos simples.
1106.15	1108.75	1109.42	1103	C-H y C-F	~	Fluoroalcanos	Lignina (Guayacil y siringil)
1057.69	1058.56	1058.56	1075-1025	C-O y C-O-C C-OH y C-F	Alcoholes, ésteres, Acidos Carboxílicos y ésteres		
1033.46	1030.87	1031.73	1050- 1010	Al=O , C-H, C-O-C y C-O	~	Compuestos de Aluminio	
898.46	898.46	898.46	990-690	C-H	~	~	Celulosa y Hemicelulosa
809.32	810.19	810.19	810-800	C-O y C-H	~	Aromáticos	Lignina
667.4	666.54	666.88	667	O=C=O y C-Cl	~ Cloro Alcano	Bióxido de Carbono ~	~
616.35	613.75	615.16	611	-C≡CH y Al-O-Al	Acetileno	Compuestos de Aluminio	~
564.42	562.69	561.48	540 -760	Al-OH	~		~

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de impregnación del aluminio por reflujo y el secado modifica ligeramente las estructuras físicas y químicas del aserrín. Los cambios químicos tales como aumento del contenido de polisacárido amorfo (hemicelulosas), la condensación y desmetoxilación de la lignina, y la eliminación de ciertos extractos se producen debido a un tratamiento térmico a altas temperaturas. Por consiguiente, la madera tratada térmicamente posee nuevas propiedades físicas tales como la higrometría reducida, estabilidad dimensional mejorada, una mejor resistencia a la degradación por insectos y microorganismos, y lo más importante, atractivo color más oscuro (Huang y et al., 2012).

La absorción de agua por la madera depende de la naturaleza hidrófila y su accesibilidad de cada polímero en la pared celular (hemicelulosa, celulosa y lignina); es por ello que la evaluación de la naturaleza de adsorción debida por la presencia de grupos funcionales específicos es bastante compleja (Musapatika-Tongesai, 2010; Huang y et al., 2012).

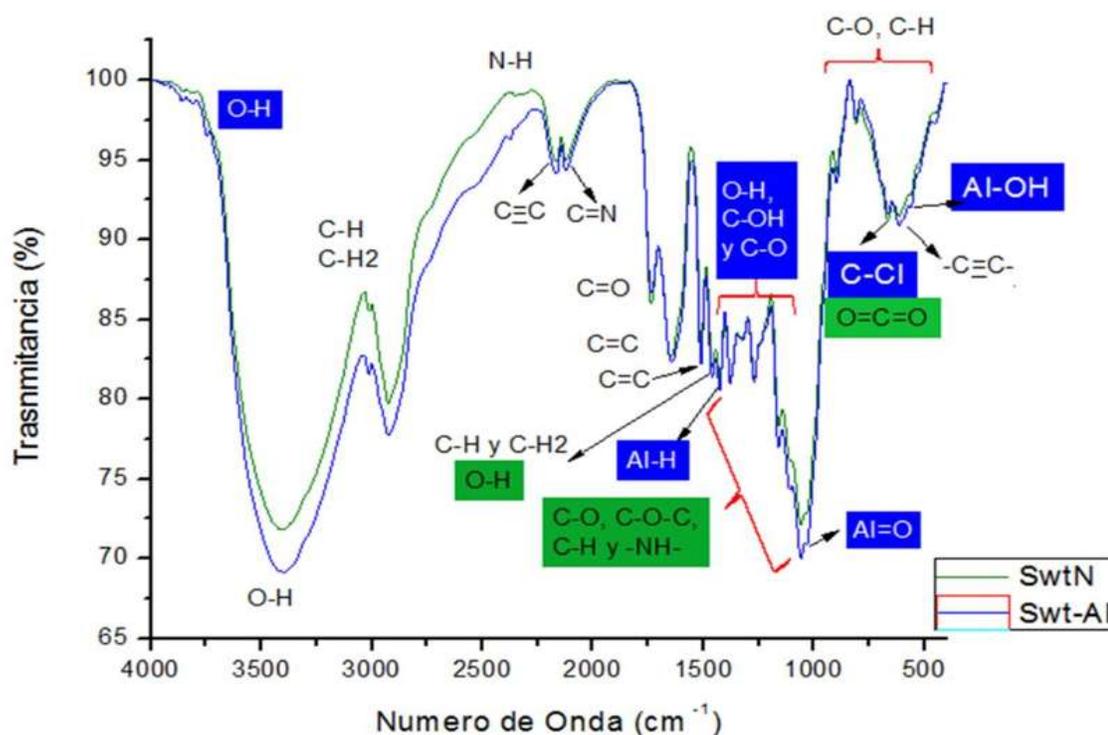


Figura 29. Espectrograma de IR de la muestra SwtN y Swt-Al .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cambios importantes en la banda, de la figura 29, sugieren que los alcoholes, fenoles y grupos de ácidos carboxílicos estaban involucrados en la unión del Aluminio. Al comparar el espectro de SwtN con el de Swt-Al no se observan cambios radicales en las intensidades de los picos característicos, pero solamente se observan algunos decrementos en la intensidad de absorción debido al desplazamiento de un ion por otro, el cual genera prácticamente el mismo espectro (Ayoob y et al., 2008).

La presencia de bandas de absorción en 3748 cm^{-1} , en la figura 23, correspondiente a la muestra de Swt-Al se deben a la presencia de puentes de Hidrógeno, donde se realiza estiramiento débil pero significativo, debido a presencia de moléculas de agua, en la formación de O-H (Salehian y et al 2013; Goswami y Purkait, 2012). Los rangos de banda de los $3400\text{-}3440\text{ cm}^{-1}$ y $1640\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ se puede atribuir de igual manera a los estiramientos y flexiones de vibraciones de los grupos hidroxilo y moléculas de agua (Nazari y et al.,2014).

Con respecto al aluminio, las bandas anchas correspondientes a 3400 y 3310 cm^{-1} representan vibraciones de estiramiento de O-H, están relacionadas con los enlaces de Al-OH en 561 cm^{-1} , y con enlaces Al-H en la banda 1420 cm^{-1} , y en el rango de 1050 a 1010 cm^{-1} se representa las bandas de estiramiento característicos de Al=O (Ayoob y et al., 2008); donde podemos encontrar la unión del aluminio a los compuestos de la lignina y la celulosa.

La preparación o modificación por reflujo para el biosorbente asegura una transferencia de energía rápida a partir de los grupos hidroxilo de celulosa o moléculas vecinas. Además, también resulta en disminución de la activación de energía de Gibbs promoviendo así la interacción efectiva del Al^{3+} con los grupos hidroxilo de la celulosa. Durante el proceso de impregnación de aluminio en el aserrín, el pH de la solución afecta a la adsorción de aluminio sobre el material y el pH óptimo se encontró que era 3.5. A $\text{pH} < 3$ y > 4 , el aluminio no se adsorbe sobre el aserrín, la impregnación no es posible debido a que el aluminio precipita (Leyva-Ramos y *et al.*, 1999). El mecanismo de adsorción de aluminio sobre el aserrín es de naturaleza química, es decir con la energía suficiente para superar la repulsión entre cargas iguales de la superficie; y es por lo tanto, irreversible. El mecanismo implicado en el proceso de modificación de SwtN con AlCl_3 , se muestra en la figura 30.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

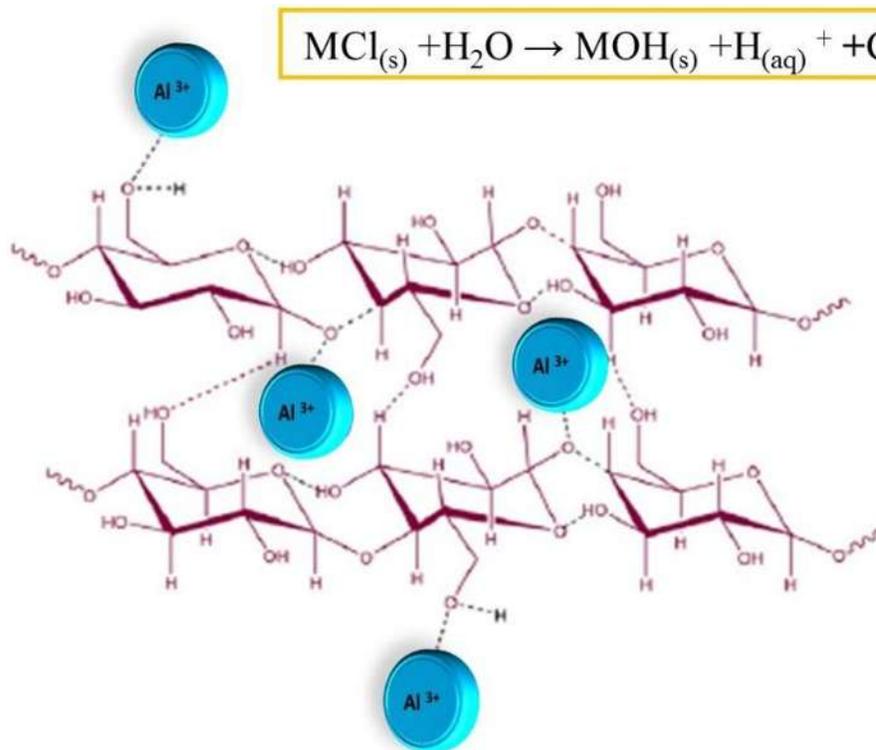


Figura 30. Modificación de aserrín natural con cloruro de aluminio. Fuente: Barathi y et al, 2013.

La presencia de cloro en la muestra de Swt-Al y SwtF, es debido a la modificación del aserrín con AlCl_3 , lo podemos observar en la banda $666-667\text{ cm}^{-1}$, el cual se encuentra como enlace de un cloro alcano (C-Cl). En el mismo rango podemos observar la presencia de Bióxido de Carbono ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), el cual es atribuible a la degradación de la celulosa por calentamiento de fibras a temperaturas de 140°C , donde forman grupos reductores conocidos como oxixelulosas y aumenta su solubilidad en agua (Eugenia-Rodriguez, 2005).

La banda indicada entre los 2926 y 2919 cm^{-1} indican una vibración y estiramiento de enlaces de grupo metilo (C-H), del grupo metoxilo (O-CH₃) y de grupos metileno alifáticos (C-H₂) (Viswanathana y et al., 2010) los cuales constituyen en mayor parte a la larga cadena de hidrocarburos que en su mayoría son grupos hidrófobos, por lo que no se encontraran cambios drásticos en las muestras de aserrín SwtN, Swt-Al y SwtF.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cambios de estos grupos funcionales pueden cambiar la humectabilidad de la superficie de la madera por el agua, como lo podemos observar con un aumento en el contenido de carbonilo (1737 , 1733 y 1734 cm^{-1}), es debido a la oxidación y a la degradación de la lignina que se traduce en la formación de estructuras aromáticos insaturados. La absorción a 1733 cm^{-1} disminuyó con el aumento de la exposición a la temperatura, tanto estiramiento de anillos aromáticos como deformación en grupos C-H₂ y la presencia de núcleos guayacil presentes en la lignina. Las bandas correspondientes a grupos carboxílicos desprotonados se encuentran en el rango de 1590 - 1650 cm^{-1} , los cuales corresponden a la celulosa y a la lignina. (Agouborde y Navia, 2008).

El rango de 1640 - 1650 cm^{-1} se puede atribuir a la formación de grupos carbonilo no conjugados, presentes en la celulosa y hemicelulosa, son los compuestos responsables del amarillamiento de la superficie de la madera y cambian con las diferentes condiciones artificiales en que se modifica la madera, por ello se puede observar que la muestra Swt-A1 obtiene una coloración café claro y por ende una alto porcentaje en la extracción de sustancias por agua caliente en la caracterización química (Xie y et al., 2005).

La degradación de la madera por tratamientos térmicos (100 - 160°C) en su modificación resulta benéfico para la entrada de agua en la pared celular de la madera, porque aumenta la humectabilidad de la misma. La mayoría de los sitios hidroxilo en las hemicelulosas y la lignina son accesibles a la humedad. Las bandas en el intervalo de 1000 - 1300 cm^{-1} , incluyen el C-OH y O-H con vibraciones de estiramiento y flexión, implican la existencia de un gran número de grupos hidroxilo residuales y compuestos fenólicos con estiramiento en O-H (Xiang y et al., 2014).

La banda débil, presente en las tres muestras, en 896 cm^{-1} es característica del C-H, con vibración y flexión del enlace glucosídico vinculado a estructuras de celulosa y hemicelulosa (Salah y Moussa, 2011).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

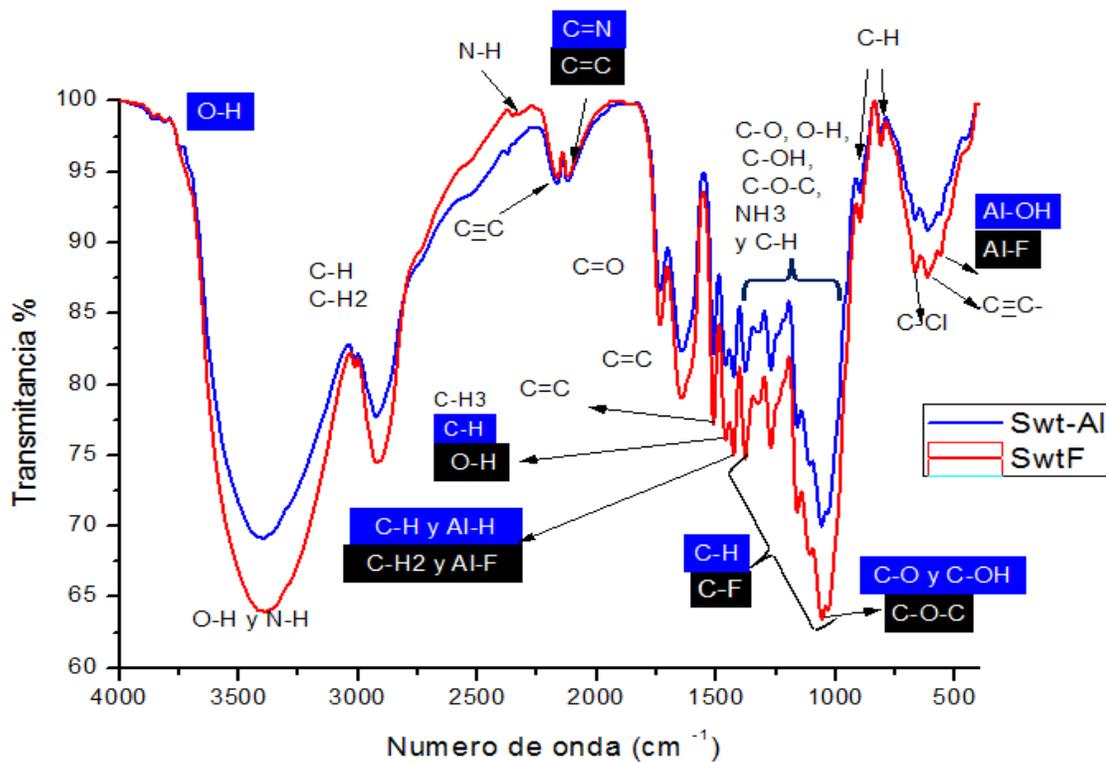


Figura 31. Espectrograma de IR de la muestra SwtF y Swt-Al .

Se observa que el biosorbente SwtF tiene un comportamiento similar al presentado en la Swt-Al, figura 31, encontrando un decremento mayor en la intensidad de los espectros después del contacto, se asocia a la capacidad de adsorción del sistema. Los rangos donde se encuentran mayores cambios son los asignados a 3750 a 3300 cm⁻¹ y 1700 a 1000 cm⁻¹, los grupos funcionales asociados a la remoción de fluoruro son: grupos hidroxilos (alifáticos y cíclicos), fenólicos (alifáticos y aromáticos), metoxi metil éter y grupos carbonilo (Huang y *et al.*, 2012).

La biosorción del material demostró que el tratamiento de la muestra con AlCl₃ en la adsorción del fluoruro se indica en la completa desaparición en la intensidad de la banda a 3750 cm⁻¹, formada por O-H. Esto se explica fácilmente ya que se sabe que O-H y los iones Fluoruro tienen dimensiones muy similares y pueden sustituirse unos por otros (Nazari y Halladj, 2014).

El otro tipo de enlace puede ser de forma electrostática con los puentes de hidrógeno o así mismo si encuentra otra forma de enlace puede intercambiar valencia y quedar capturado en el adsorbente (Nazari y Halladj, 2014). Las bandas ubicadas a 1425 -1427 cm⁻¹.son atribuidas a estiramiento C-O, C-C y a vibraciones C-H₂, cuyo origen sería la celulosa; y a vibraciones CH

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de grupos metilo cuyo origen sería la lignina. Donde es posible encontrar el enlace C-F, en la muestra de SwtF (Xi y Chen, 2014).

La aparición en los rangos de 400-700 cm^{-1} en estas muestras confirman la vibración con el estiramiento de enlace Aluminio y fluoruro, como resultado la formación de complejos de aluminio (Nazari y Halladj, 2014), por lo que se tiene indicando un mejoramiento en la adsorción del fluoruro (Ayoob y et al., 2008; Viswanathana y et al., 2010; Xiang y et al., 2014).

Sin embargo, los sitios responsables del proceso de adsorción pueden no ser exclusivamente O-H y COOH, existen otros sitios en el adsorbente donde también pueden contribuir al proceso de adsorción (Musapatika-Tongesai, 2010). Como se muestra en el aumento en la intensidad de 1159 cm^{-1} (SwtN), a 1160 cm^{-1} (Swt-Al) hasta 1161 cm^{-1} (SwtF); debido al enlace C=O y C-O en ésteres después de la adsorción pueden explicarse por el hecho de que el fenol reacciona con los grupos carboxílicos en las superficies del aserrín, formando enlaces éster. Los grupos carboxílicos pueden reaccionar con fenol para formar ésteres, es decir, por quimisorción sobre la superficie del adsorbente. Sin embargo, esta reacción de quimisorción tendrá lugar si el proceso es más favorable que la de fisisorción (Musapatika-Tongesai, 2010; Xi y Chen, 2014).

4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El estudio realizado por el microscopio electrónico de barrido nos permite entender los aspectos morfológicos de zonas microscópicas del material utilizado en el presente trabajo, así como el procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas para relacionar el mecanismo de biosorción con el aserrín.

Con la finalidad de conocer la morfología del material se analizaron dos muestras de aserrín el natural (SwtN) y el modificado (Swt-Al), figura 32, para determinar diferencias en su estructura debido a la modificación realizada con la solución de AlCl_3 en el aserrín. En el caso de la SwtN, se puede observar que en la mayor parte de la muestra es de superficie lisa y con presencia de pliegues definidos y algunas partículas adheridas a la muestra (Salehian y *et al.*, 2013). En la muestra Swt-Al, se observa la presencia de una superficie heterogénea con diferentes zonas lisas, rugosas y con diferentes pliegues, sin embargo se aprecia el desgaste de las láminas de fibras debido al tratamiento térmico y modificación química, lo que indica una degradación de las células y el cambio de color de la madera, por la disminución o aumento de la hemicelulosa que está presente en alta proporción en el contenido en la pared celular, como lo indica Huang y *et al.* en el 2012.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

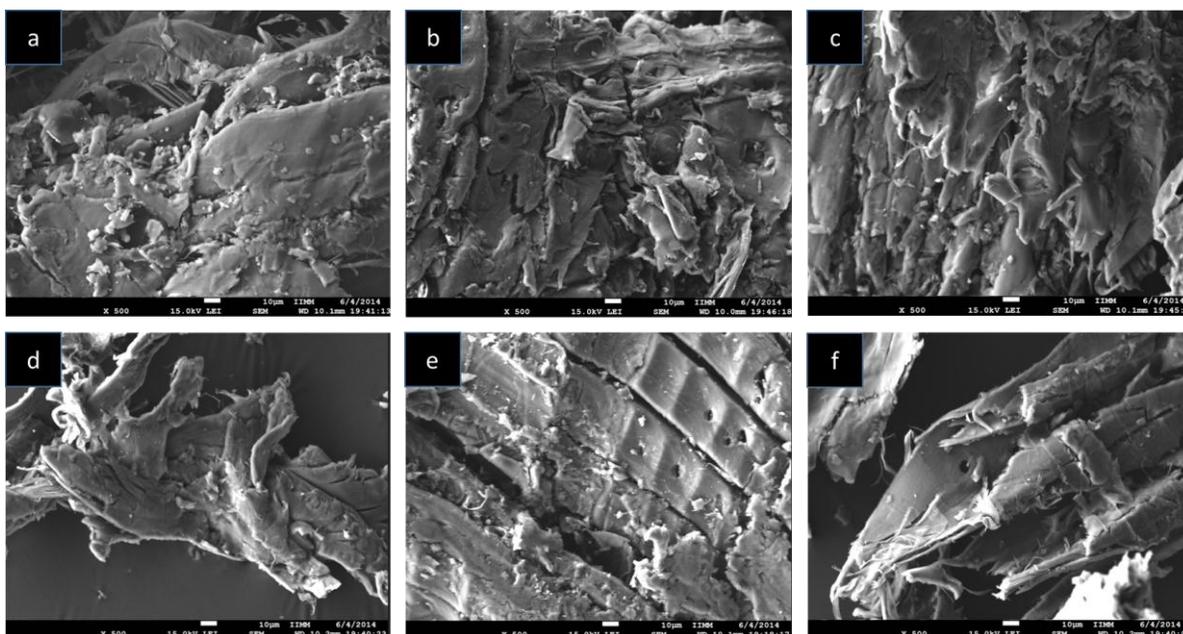


Figura 32. Micrografía de una muestra SwtN (a, b y c) a 500x. y la micrografía de una muestra de Swt-Al (d,e y f) a 500x.

El desarrollo de una superficie porosa con textura fibrosa gruesa hace que la superficie sea más susceptible a la activación de grupos funcionales. Debido a que la adsorción es un fenómeno de superficie; la reducción del tamaño de partícula del adsorbente ofrece una superficie comparativamente mayor y más accesible (desarrollo de más poros) y por lo tanto una alta adsorción se produce en el equilibrio. Por lo que se realizó un mapeo de elementos a la muestra de Swt-Al a una resolución de 2500x, se localizan las moléculas de carbono (verde), oxígeno (azul) y Aluminio (rojo), como se muestra en la figura 33. En la figura 33 iciso a y c se encuentra un mapeo patrón donde se incluyen los análisis de los tres elementos mayoritarios, donde destacan alta concentración del carbono, oxígeno y con una baja concentración la presencia de Aluminio, proveniente de la solución con la cual se modificó.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

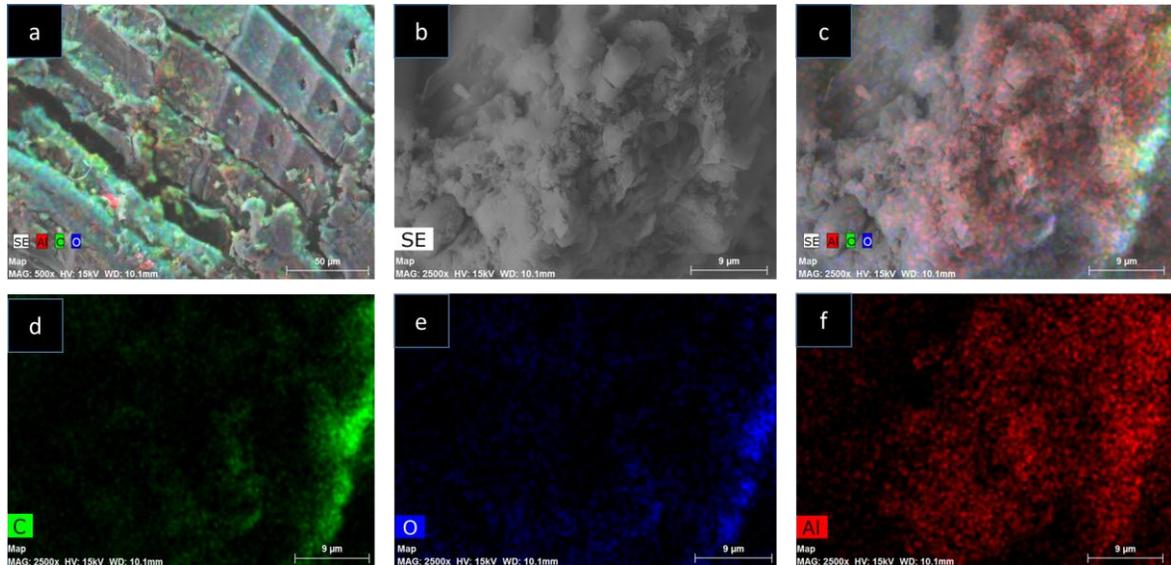


Figura 33. Mapeo de elementos mayoritarios presentes en el aserrín modificado (SwT-Al): a) Mapeo de elementos a 500x, b y c) Mapeo Patrón de elementos a 2500x. d) Mapeo de elemento de Carbono, e) Mapeo de elemento Oxígeno, f) Mapeo de elemento de Aluminio.

Con el fin de conocer la presencia de elementos en el biosorbente se realiza el microanálisis al SwtN y Swt-Al, en la figura 34. Para la muestra SwtN se tiene que los principales elementos presentes en la superficie del material son carbono y oxígeno. La muestra Swt-Al se detecta la presencia de carbono, oxígeno y aluminio, como elementos mayoritarios. La presencia abundante de cobre es debido al uso en el tratamiento de muestra previo al análisis de MEB, donde la muestra es metalizada por que los compuestos orgánicos no son conductores de electrones, por lo que se requiere para su lectura en el equipo.

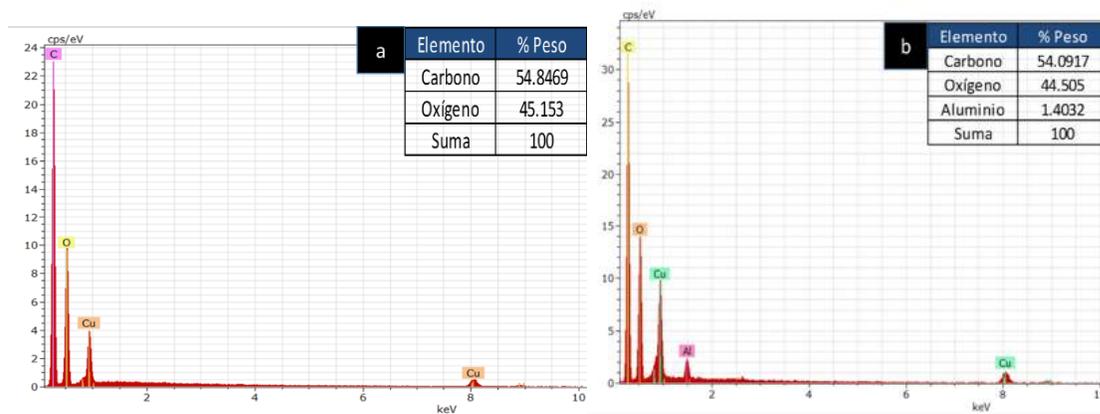


Figura 34. Elementos presentes en aserrín: a) SwtN y b) Swt-Al.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó el análisis puntual en dos zonas diferentes de una muestra de Swt-Al, figura 35, donde se encuentra la parte lisa (punto A) y la parte rugosa (punto B). Los resultados arrojados demostraron que independientemente de las características morfológicas de la superficie en el biosorbente, cierto porcentaje de Aluminio es adherido durante el proceso de modificación, el cual es importante para el proceso de biosorción. La presencia de cloro en Swt-Al está relacionado también con la modificación realizada en solución de $AlCl_3$. Sin embargo es importante mencionar que algunas zonas tienen altas y bajas concentraciones de los elementos analizados debido a la diversidad de grupos funcionales presentes en los dos tipos de superficies ya sea lisa o rugosa, es decir, por su característica heterogénea.

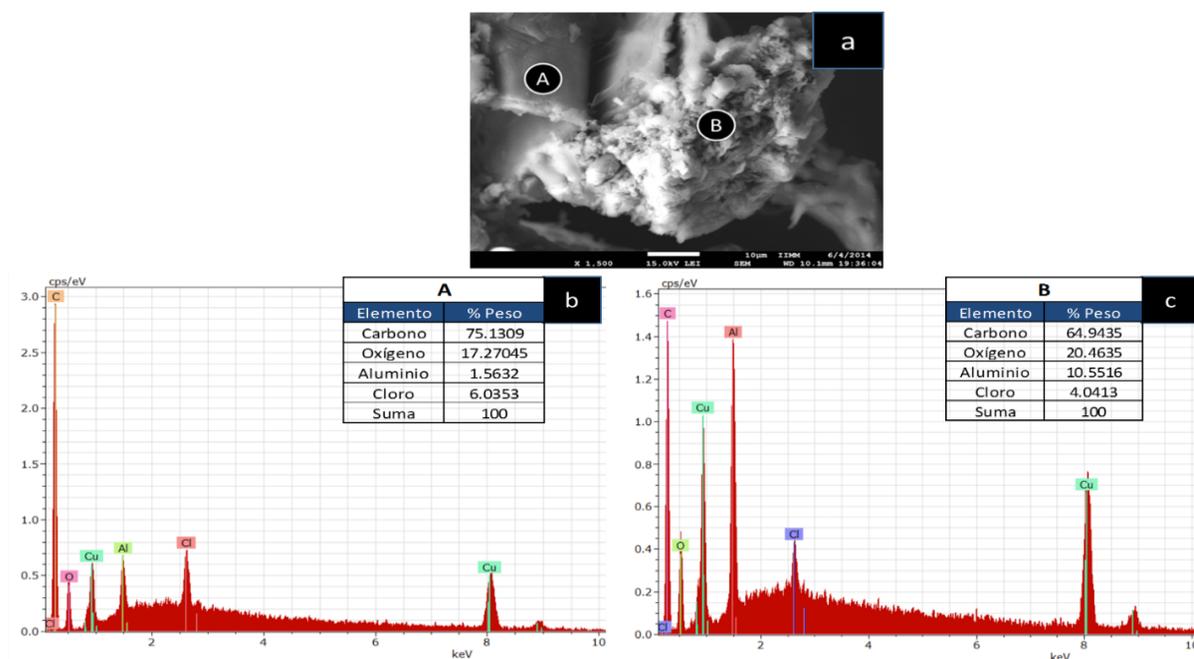


Figura 35. Microanálisis elemental de muestra Swt-Al: a) Microscopía puntual a 1500x, b) Punto A superficie lisa, c) Punto B superficie rugosa.

El análisis de la muestra de aserrín modificado después del proceso de biosorción con fluoruro (SwtF), también fue evaluado para determinar la presencia puntual de moléculas de Fluoruro en las diferentes superficies visualizadas por microscopía. Se encuentra la presencia de partículas de flúor en estructuras de paredes radiales en las traqueidas, tejido leñoso que contienen puntuaciones areoladas (Xie y *et al.*, 2005), como se muestra en la figura 36 en el inciso a y b, las cuales se muestra con algunas micro-fisuras en la cual se depositan dichas partículas.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

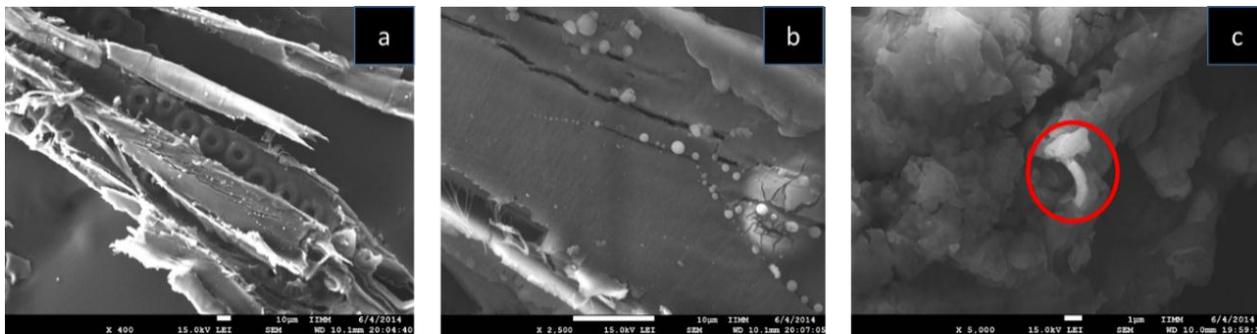


Figura 36. Micrografía de una muestra SwtF: a) 400x, b)2500x y c) 5000x.

Con el propósito conocer la composición de las partículas adheridas al biosorbente, figura 37, se realizaron análisis puntuales directamente en la partícula (punto A) y se compararon con las superficies rugosas del biosorbente (punto B). El resultado indica que están compuesto por carbono y oxígeno en su mayoría, sin embargo, los elementos que se encuentran fijos en el biosorbente son aluminio por su tratamiento de modificación del material con solución de $AlCl_3$ y posteriormente en cantidades similares el flúor y el cloro.

La reducción del cloro de la estructura del biosorbente, en referencia al microanálisis anterior con la muestra Swt-Al, se debe a la competencia entre iones donde el ion fluoruro por ser más electronegativo desplaza al ion cloruro del grupo funcional al que se encuentra unido en la superficie (Xiang y et al., 2014).

La presencia de nitrógeno en el microanálisis, se hace la alusión a las sustancias extraíbles presentes en las grasas, los cuales son concentrados en células parenquimáticas. Las grasas presentes en la madera están conformados por lípidos complejos, los cuales incluyen compuestos nitrogenados representados por aminas y amidas con el grupo funcional amino ($-NH_2$ o $-NH$) (Eugenia-Rodríguez, 2005; Barroso-Casillas, 2010).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

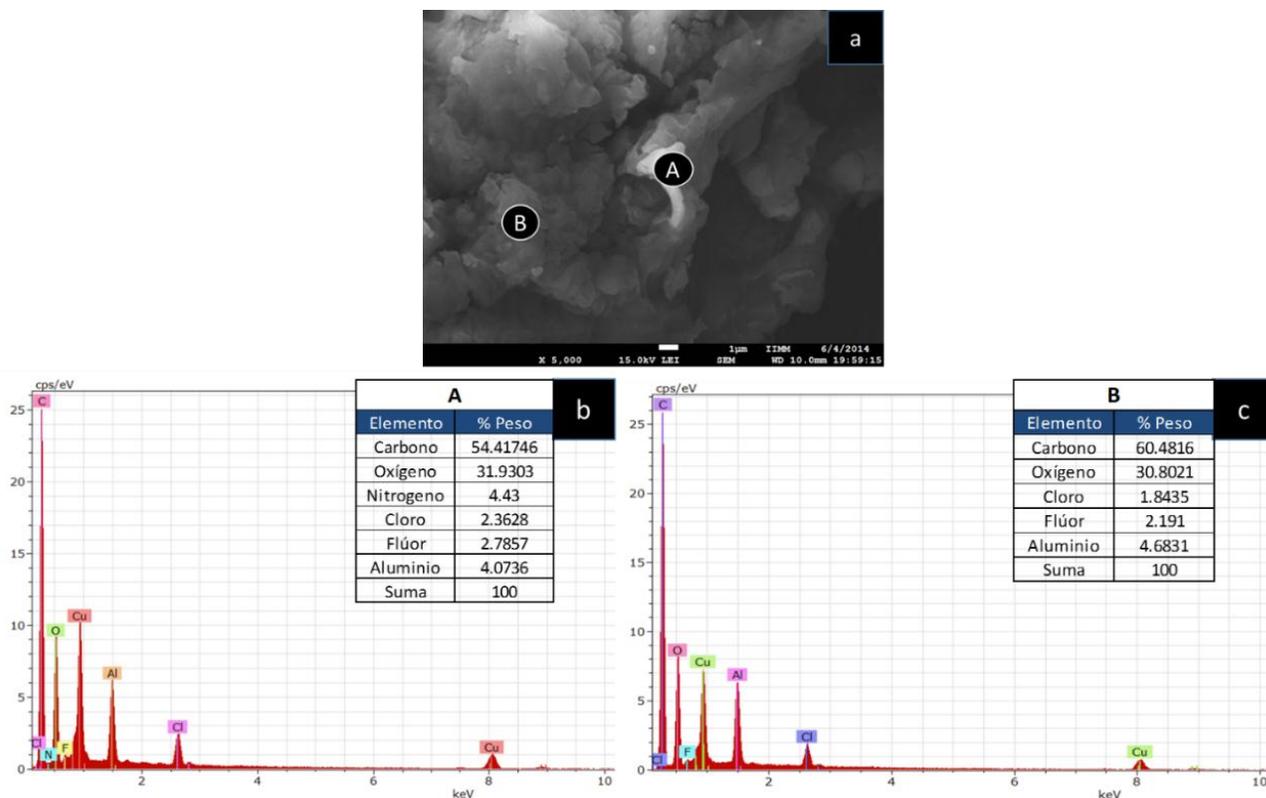


Figura 37. Microanálisis elemental de muestra SwtF: a) Microscopía puntual a 5000x, b) Punto A superficie con elemento adherido, c) Punto B superficie rugosa y porosa.

4.2 Estudio Cinético en la remoción de Fluoruros.

De los resultados obtenidos en la cinética de biosorción, como se muestra en la figura 38, a una temperatura de 25 °C y a 100 rpm, después de que entra en contacto el biosorbente con la solución 10 mg/L de NaF. La primera fase de la cinética se refiere a la remoción rápida, el cual es debido a un fenómeno de adsorción superficial, donde el proceso de transporte y difusión tiene lugar entre la película y el biosorbente; se puede apreciar que en los primeros 20 minutos la remoción de F⁻ fue de 21.88 %. Y la segunda fase se debe a la lenta difusión de iones fluoruros en los poros internos del biosorbente o a otros fenómenos de superficies, el cual indica el paso limitante de la velocidad y por ende el tipo de adsorción que gobierna el sistema; donde el tiempo de equilibrio es de 120 minutos, el cual alcanza una eficiencia de reducción de F⁻ por encima del 32%. En el caso de la muestra control observamos que no hay un cambio significativo en el porcentaje de remoción, el porcentaje mínimo obtenido puede deberse a que algunas moléculas de F⁻ se adhirieron en las paredes del recipiente, pero el porcentaje es casi nulo.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

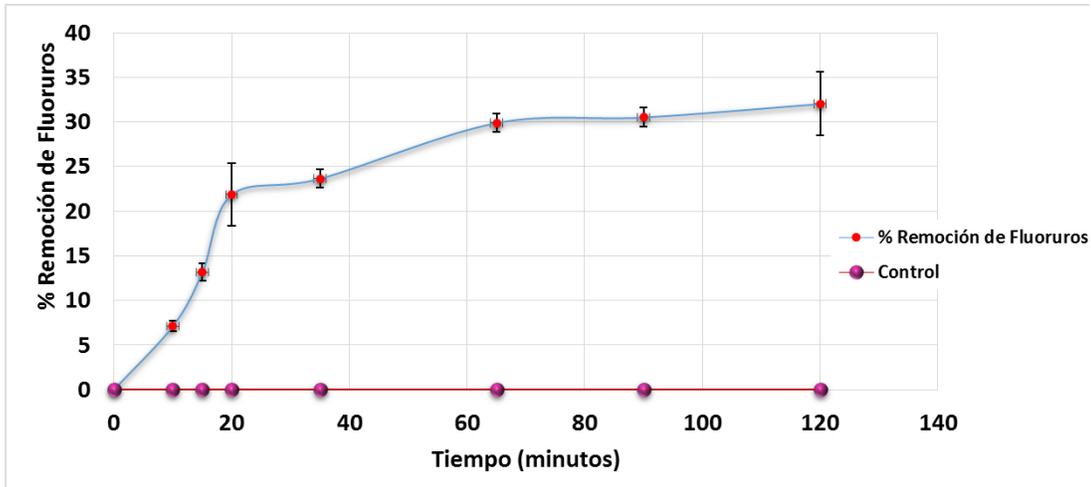


Figura 38. Cinética de biosorción de F-con Swt-Al a 25°C .

4.2.1 Influencia de la dosis de biosorbente en la remoción de Fluoruros

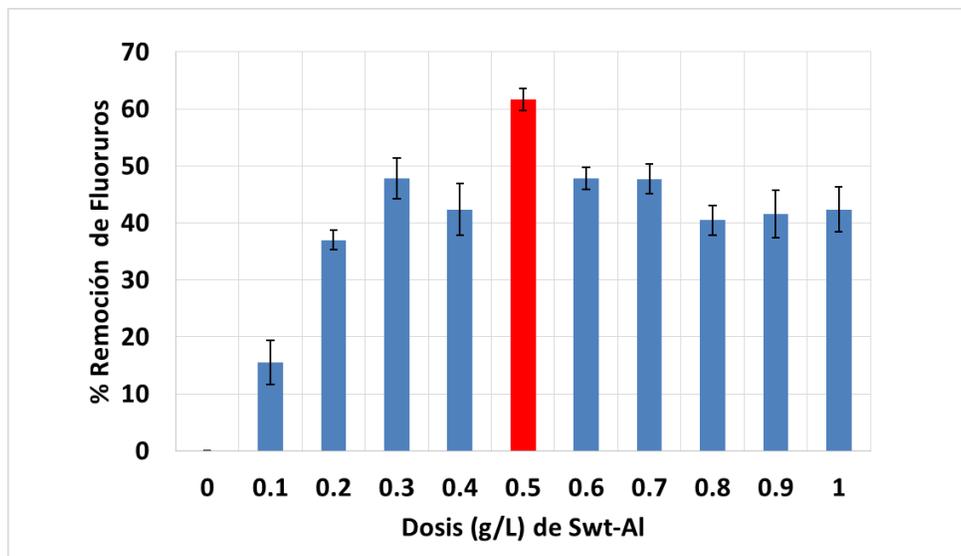


Figura 39. Influencia de la dosis de biosorbente en la cinética de reducción de F-.

El efecto de la dosis de adsorbente en la remoción de fluoruros se estudió mediante el uso de adsorbente a diferente peso de 0.1 a 1 g /L, un tiempo de equilibrio de 120 minutos a una concentración de 10 mg/L de NaF; donde se encontró que el porcentaje de fluoruro removido es mayor a medida que la dosis de adsorbente aumenta hasta 0.5 g/L, como se muestra en la figura 39; sin embargo, el porcentaje de fluoruro removido tiende a decrecer a dosis mayores (Goswami y Purkait, 2012). Se entiende que el proceso de adsorción es muy rápido a dosis más bajas de adsorbente (<0.4 g) debido a que se satura de forma rápida todos los tipos de sitios activos que fueron expuestos, con la formación de monocapa con iones fluoruro en la superficie

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

exterior (Balouch y et al., 2013; Liu y et al., 2012). A dosis altas de absorbente (> 0.6 g) la eficiencia decrece debido a que existen mayor cantidad de sitios activos disponibles, es decir que no han sido ocupados por los iones fluoruro tanto al interior del poro como en la superficie, como lo muestra en su trabajo en el 2012, Goswami, Purkait, Liu y et al.. Por ello se eligió para llevar a cabo experimentos en la dosis de 0.5 g de biosorbente (Kumar y *et al.*, 2013 y Zapién-Serrano, 2013)..

4.2.2 Influencia del pH en la remoción de Fluoruros

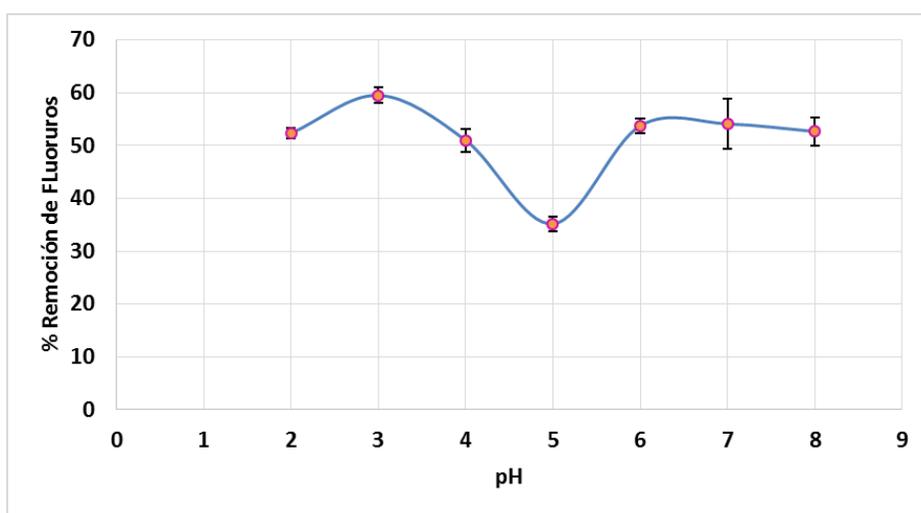


Figura 40. Efecto del pH en la cinética de reducción de F⁻ con Swt-Al.

El pH es un parámetro importante que influye en el proceso de biosorción en las interfaces de solución acuosa-sorbentes. Para determinar el pH óptimo en el equilibrio de biosorción de fluoruro con la concentración inicial de 10 mg /L, fue investigado en un rango de pH de 2 a 8. El efecto del pH se observa, en la forma en que el proceso se llevó a cabo en la figura 40. Se obtiene que la adsorción de fluoruro sobre el biosorbente es dependiente del pH. La adsorción de fluoruro se incrementó 59.51% alcanzando el máximo a pH 3, y luego disminuyó lentamente hasta el valor de pH 5 con un 35.18 % de remoción. En un pH de 6 se incrementó nuevamente a 53.76 %, mientras que en los dos últimos valores el porcentaje de eliminación de F⁻ disminuyó, como lo muestra en su trabajo Quiao y et al. 2013, que indica que la adsorción máxima de fluoruro por hidróxidos de Al-Fe se observó a pH 6.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La eliminación mínima de fluoruro a $\text{pH} < 3$, se puede atribuir a la interacción de compuestos de aluminio y también a la formación natural de Ácido Fluorhídrico (HF) y HF_2^- , figura 41, provocando turbidez en la fase acuosa, lo que haría reducir la atracción de Coulomb entre el fluoruro y la superficie del adsorbente y que mostrará una nula o baja remoción de iones.

A pH de 3, más fluoruro es adsorbido que a pH de 5, lo que indica que aparentemente la adsorción a pH de 3 es debido a interacciones químicas y físicas.

La eliminación de fluoruro disminuye gradualmente en pH 4 a 5 debido a la formación de Ácido fluorhídrico débilmente ionizado que reduce la atracción Coulomb entre el fluoruro y la superficie adsorbente (Goswami y Purkait, 2012).

El aumento de remoción para el pH 6, se relaciona a la carga positiva del Al en la superficie del biosorbente el cual atrae la máxima carga negativa de iones fluoruro; la disolución de Al^{3+} es significativo en condiciones ácidas y alcalinas, especialmente a valores menores de 6.5 en su pH y por ello la correlación con F^- residual es importante.

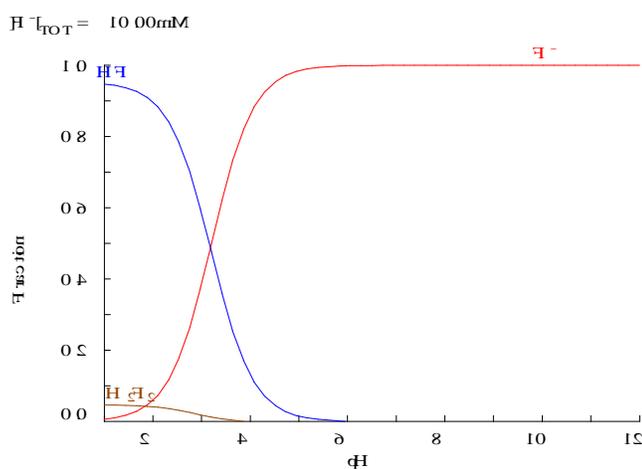


Figura 41. Diagrama de distribución de especies de flúor en solución acuosa.

El descenso en el porcentaje de adsorción de fluoruro en valores $> \text{pH}$ 6 se debe a la fuerte competencia de iones hidróxido a los sitios activos del biosorbente y también a la repulsión electrostática del fluoruro aniónico por su carga negativa en la superficie desprotonada de grupos hidroxilo del biosorbente (Barathi y *et al.*, 2013; Gong y *et al.* 2012). Otra de las razones para la disminución de remoción de iones fluoruro es debido a la formación de monómero de fluoruro de Aluminio (AlF_2^+ y AlF_2^{2+}) en pH de 3 a 6 o la formación de complejos compuestos con hidróxidos de aluminio en pH mayores de 6 (Quiao y *et al.* 2013).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

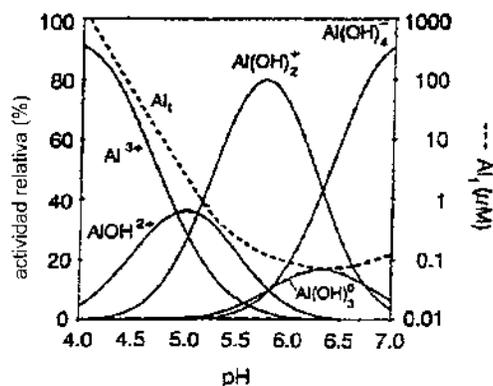


Figura 42. Diagrama de especiación del aluminio.

La forma en que interactúan los iones metálicos en la solución acuosa, figura 42, para formar fluoruros de metales solubles a partir de pH 5 con la forma de $Al(OH)^{3+}$ donde se disuelve para formar especies solubles como aluminatos $Al(OH)^{4-}$. En pH alcalino, la formación de estas especies de Al solubles afecta a la interacción eficaz de los hidróxidos de aluminio y del catión presente en el adsorbente para la adsorción de fluoruro. Sin embargo, en el rango de pH 4.5 a 6, no hay ninguna turbidez en la solución acuosa que indique la presencia de los compuestos de Aluminio, es decir que estén precipitados, solo las especies que se unen fuertemente con el biopolímero de celulosa en forma de Al^{3+} , $Al(OH)^+$ y $Al(OH)^{2+}$ (Nan Chen, y *et al.*, 2011).

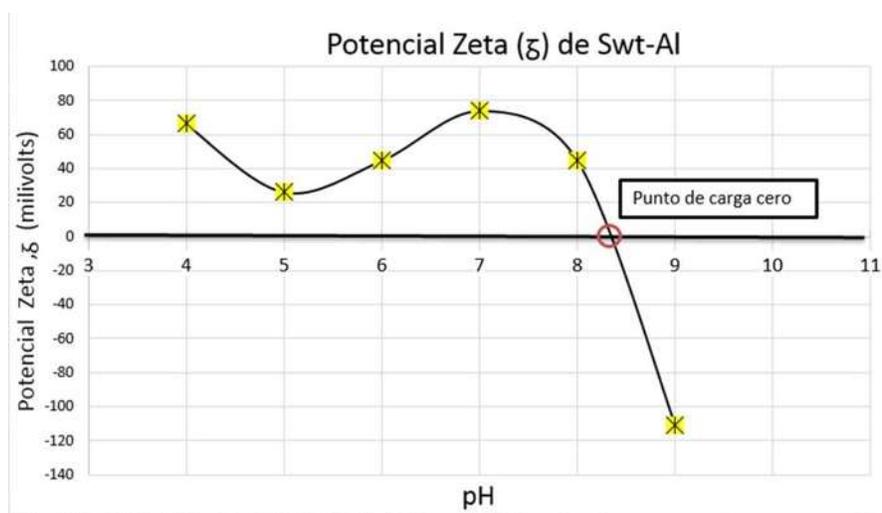


Figura 43. Potencial Zeta del aserrín de pino modificado (Swt-Al).

El valor del pH de la solución acuosa determina la carga de la superficie de los adsorbentes, por lo que se rige el proceso de adsorción por la carga de punto cero o potencial zeta, donde indican

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

que los rangos para compuestos modificados con alúmina o compuestos de aluminio la caída del potencial zeta va después de los rangos de pH de 8 a 10 (Li Wei y *et al.*, 2011). El valor de potencial zeta de 8.34 indica que a ese punto el pH tiene una carga superficial de cero, figura 43. Sin embargo, los valores de $\text{pH} < 8.34$, determinan una carga superficial positiva debido a la presencia de H^+ en solución, favoreciendo la adsorción de aniones en la superficie por atracción de coulomb. De forma contraria cuando los valores de $\text{pH} > 8.34$, la carga de la superficie es negativa, evitando la remoción (Dayananda-Desagani y *et al.*, 014).

4.2.3 Modelos cinéticos que describen el proceso de Biosorción

Los estudios de cinética de biosorción permiten determinar la velocidad en la que el contaminante es retirado del medio acuoso; el cual sirve de referencia para conocer los mecanismos de remoción y es fundamental para seleccionar los parámetros óptimos de operación en el diseño para el tratamiento de efluentes (Babaeiveli y Khodadoust, 2013).

Los datos obtenidos en las cinéticas de F^- se ajustaron a modelos empíricos de Lagergren (Pseudo-primer orden), Elovich, Potencia Fraccionaria y Pseudo-segundo orden mediante un análisis de regresión no lineal, utilizando el programa STATISTICA 7.0.

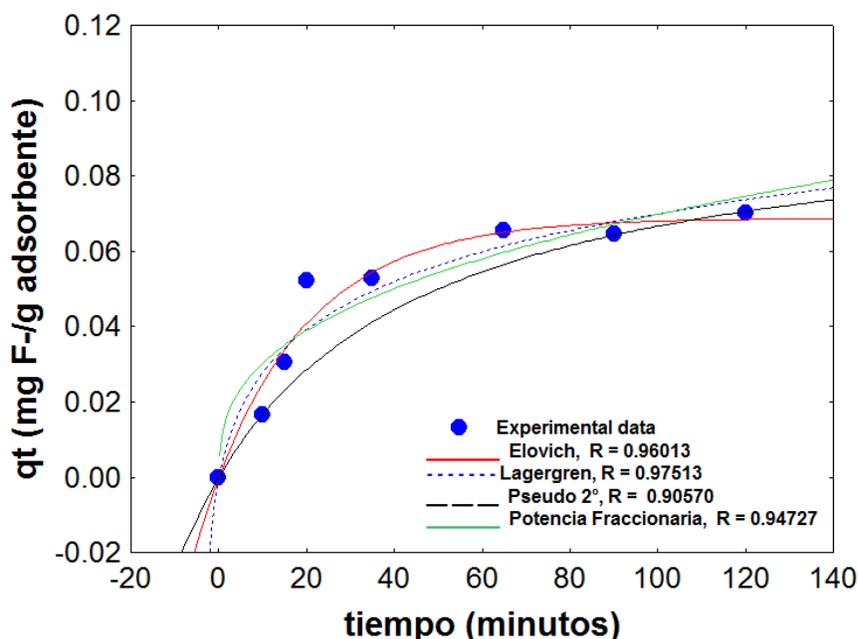


Figura 44. Modelos cinéticos aplicados al proceso de biosorción F^- a 25 °C y 100 rpm.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 44, se presentan los datos obtenidos en el ajuste de modelos cinéticos. Se observa que los resultados de correlación revelan que el modelo que mejor describe los datos experimentales fue Lagergren con un coeficiente de correlación de $R=0.97513$. Este modelo indica que la adsorción se lleva a cabo en el biosorbente de forma superficial (Mustafa-Yagub, 2012). El modelo ilustra la adsorción de datos cinéticos, que es el más antiguo conocido, donde dicha ecuación describe la tasa de adsorción basado en la capacidad de adsorción.

El mecanismo implicado en el proceso de la remoción de fluoruros, se puede describir por las siguientes ecuaciones, figura 45, donde M es Al^{3+} (Nan Chen, y *et al.*, 2011; Barathi y *et al.*, 2013). En solución ácida, los grupos hidroxilo se protonan y la interacción electrostática domina la sorción; el fluoruro puede ser adsorbido por una fuerza electrostática o por intercambio de iones hidroxilo en la superficie sólida. A pH alto en la solución, el fluoruro es adsorbido por el mecanismo de intercambio iónico. Este mecanismo de absorción es similar al propuesto por Xiang y *et al.* en el 2014 y en el presente estudio, donde el enlace iónico es directamente por el remplazo de iones OH^- , que está unido al catión en el biosorbente con enlace Al-F o al mismo biosorbente con un enlace C-F.

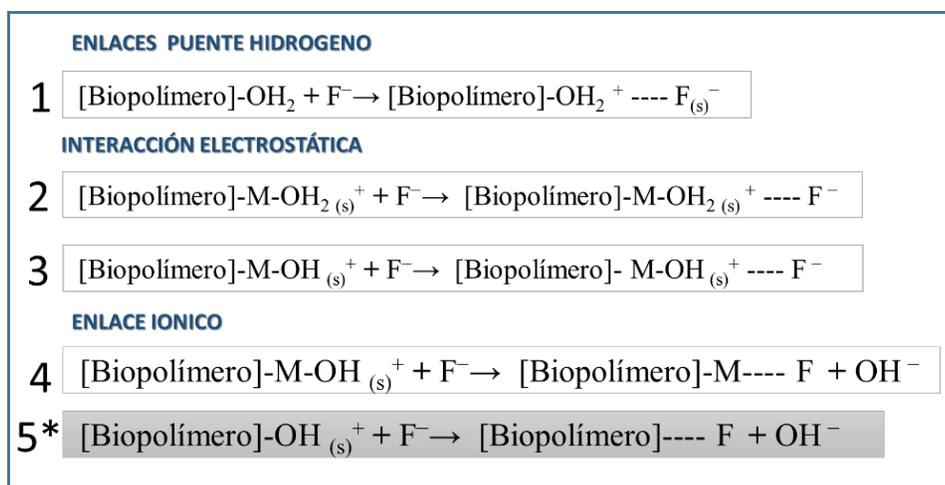


Figura 45. Mecanismos de remoción del fluoruro: Fuente: Barathi y et al, 2013; Leyva-Ramos y et al., 1999; Gong y et al., 2012; Nan Chen, y et al., 2011 y * en este trabajo.

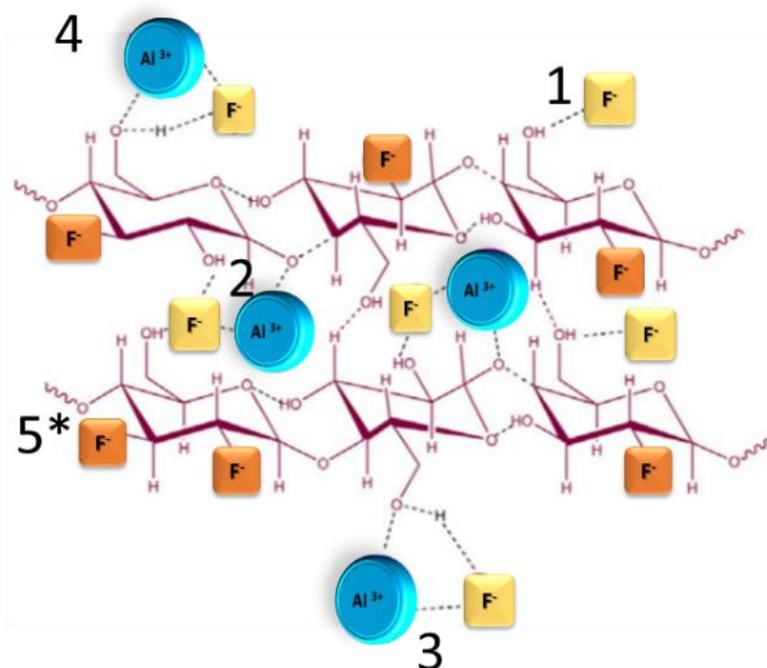


Figura 46. Representación esquemática interacción de fluoruros con Al impregnado en superficie de biopolímero. Fuente: Barathi y et al. 2013

El mecanismo de la interacción de iones fluoruro con aluminio impregnado al material se muestra en la figura 46. Debido a su alta electronegatividad y pequeño tamaño iónico, el ion fluoruro se clasifica como una base dura, que tiene una fuerte afinidad hacia iones metálicos Al^{3+} , el cual también se clasifica como ácido duro respectivamente. Por lo tanto, podría haber una interacción efectiva entre la carga positiva del ion metálico y el anión fluoruro cargado negativamente. El ion metálico interactúa con el enlace glucosídico de celulosa con una fuerte atracción electrostática, los iones aluminio podría existir como hidróxidos catiónicos tales como $\text{Al}(\text{OH})^+$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ o catión Al^{3+} , etc. y estas especies también interactúan con fluoruro a través de las mismas fuerzas. Además, la interacción de enlace de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de los compuestos lignocelulósicos reforzarán aún más la adsorción del anión fluoruro en la superficie de biopolímero con el Al^{3+} (Barathi y *et al*, 2013).

En la tabla 13, se muestran los valores de las constantes de los distintos modelos de cinéticas probados en este estudio. El modelo de Lagergren es representado por las variables q_e y K_L ; donde el valor de q_e , representa la cantidad de F^- removido por el biosorbente (mg/g) y el K_L la constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción (min^{-1}).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 13. Valores de los parámetros y/o constantes cinéticas.

CONSTANTES CINÉTICAS				
Modelo	Lagergren (Pseudo-primer Orden)	Elovich	Pseudo-segundo Orden	Potencia fraccionaria
Parámetros	K_L (min ⁻¹) = 0.044887 q_e (mg/g) = 0.06876	a (mg/gmin) = 0.00578 b (g/mg) = 47.96382	K_2 (g/mgmin) = 0.100 q_e (mg/g) = 0.100	C_0 (mg/L) = 0.000522 K = 25.1023 m = 2.752240
R^2	0.9751	0.96013	0.9057	0.9472

Nan Chen y *et al.*, (2011); realizaron experimentos con gránulos de cerámica calcinados e impregnados con AlCl₃ y FeCl₃. Utilizaron una concentración de F⁻ de 10 mg/L, dosis de biosorbente de 20 g, el tiempo de equilibrio de 78 horas y un pH óptimo de 6.9 con temperatura de 25 °C. Se encontró que para los modelos de cinética el valor es similar al obtenido en el presente trabajo con valores de $K_L = 0.055 \text{ min}^{-1}$ y $q_e = 0.231 \text{ mg/g}$ con $R = 0.975$.

Salifu y *et al.*, (2013); realizaron experimentos de síntesis, isothermas y cinéticas, en el uso piedra pómez recubierto con hidróxido de aluminio para la eliminación de flúor del agua potable. Donde manejan concentraciones de F⁻ de 10 a 0.2 mg/L, dosis de biosorbente de 1a 20 g, el tiempo de equilibrio de 100 horas. Indica que tienen valores de $K_L = 0.032 \text{ min}^{-1}$ y $q_e = 0.102 \text{ mg/g}$ con $R = 0.9717$.

En el 2008, Maliyekkal y *et al.*, evaluaron el efecto de la adsorción de fluoruros con granulos de magnesio activados con alúmina. El experimento fue por lotes, donde utilizaron concentraciones de F⁻ 5 a 150 mg/L, dosis 4 g, un pH óptimo de 6.5 a 7 con temperatura de 30 °C. Los resultados indican que se tiene un tiempo de equilibrio de 350 minutos y su parámetros indican valores de $K_L = 0.0514 \text{ min}^{-1}$ y $q_e = 2.56 \text{ mg/g}$ con $R = 0.975$.

Las constantes de velocidad de modelo pseudo-segundo orden fueron inferiores de los valores en el trabajo; sin embargo, puede atribuirse a los diversos valores utilizados como lo indica la literatura con respecto a la concentración inicial del fluoruro y las dosis de adsorbente, donde generalmente eran altas (Barathi y *et al.*, 2013) y los tiempos de equilibrio eran largos en la mayoría de los casos > 24 horas.

4.3 Isotermas de biosorción

4.3.1 Isotermas Simples de Fluoruros

Los estudios de equilibrio de adsorción o la capacidad de adsorción consiste en representar el estado de equilibrio, donde q_e = es la cantidad de fluoruros retenido en el biosorbente (mg/g) y C_e = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L). Estos experimentos permiten conocer la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración de disolución dada; es decir, la modelación consiste en buscar una relación de los valores q_e y C_e .(Marin-Rangel, 2011). En la figura 47, se presentan los datos experimentales obtenidos de los tres sistemas simples referidos en la metodología. Se trabajó con diferentes concentraciones de NaF de: 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L, bajo condiciones de 25°C y ajustado a los tres valores de pH 6, 7 y 8. En cada uno de las isotermas se utilizaron las dosis óptimas de biosorbente y se colocaron en contacto con el tiempo de equilibrio indicado en las cinéticas.

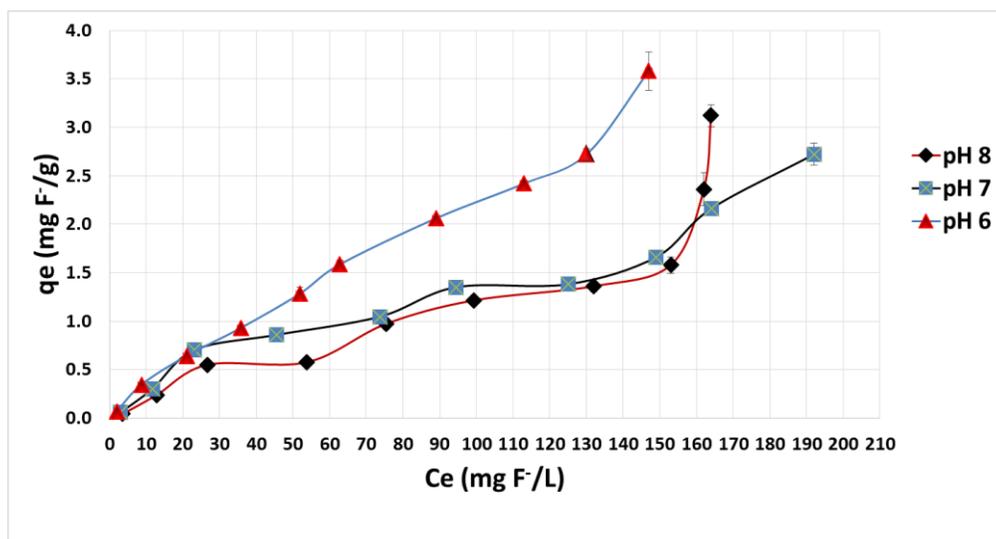


Figura 47. Isotermas de biosorción de F- a 25 °C con pH 6, 7 y 8.

Los tres sistemas evaluados indican que a medida que aumenta la concentración de Fluoruros en solución se tiene una remoción del anión; esto favorece a la capacidad de adsorción del biosorbente utilizado. Esto significa que la relación entre la concentración del fluoruro que permanece en la solución y lo adsorbido en el biosorbente es la misma en cualquier concentración, por lo que se observa en estas condiciones experimentales una isoterma con tendencia lineal.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La relación lineal es generalmente nombrada “coeficiente de distribución o coeficiente de partición”; el cual está determinado por K_d o K_p (L/g). Es utilizado como una aproximación a intervalos de concentración bajos como contaminantes trazas. El valor de la pendiente de la línea ajustada corresponderá al coeficiente de partición. Por lo que a mayor valor en el coeficiente, mayor será la capacidad máxima de retención del material biosorbente. (Marin-Rangel, 2011). El valor de capacidad de adsorción o q_e (mg/g) será proporcionado por el último punto de la isoterma en el intervalo de concentraciones evaluadas.

Se graficaron los datos de tres sistemas a una tendencia lineal. Para el sistema F^- pH 6, figura 48 inciso a, se determinó que el valor de $K_d=0.0215$ L/g y su valor de $q_e=3.6$ mg F^- /g, con un ajuste de $R=0.9778$. En el sistema F^- pH 7, figura 39 inciso b, el valor de $K_d=0.0117$ L/g y su valor de $q_e=2.73$ mg F^- /g. Por último para el sistema F^- pH 8, figura 39 inciso c, el valor de $K_d=0.014$ L/g y su valor de $q_e=3.12$ mg F^- /g. Los resultados sugieren que el biosorbente todavía puede aumentar su capacidad de adsorción en una solución a concentraciones mayores, debido a que no se han saturado los sitios de adsorción, sin embargo, para estos sistemas evaluados, el de máxima capacidad de adsorción sería para el de pH 6.

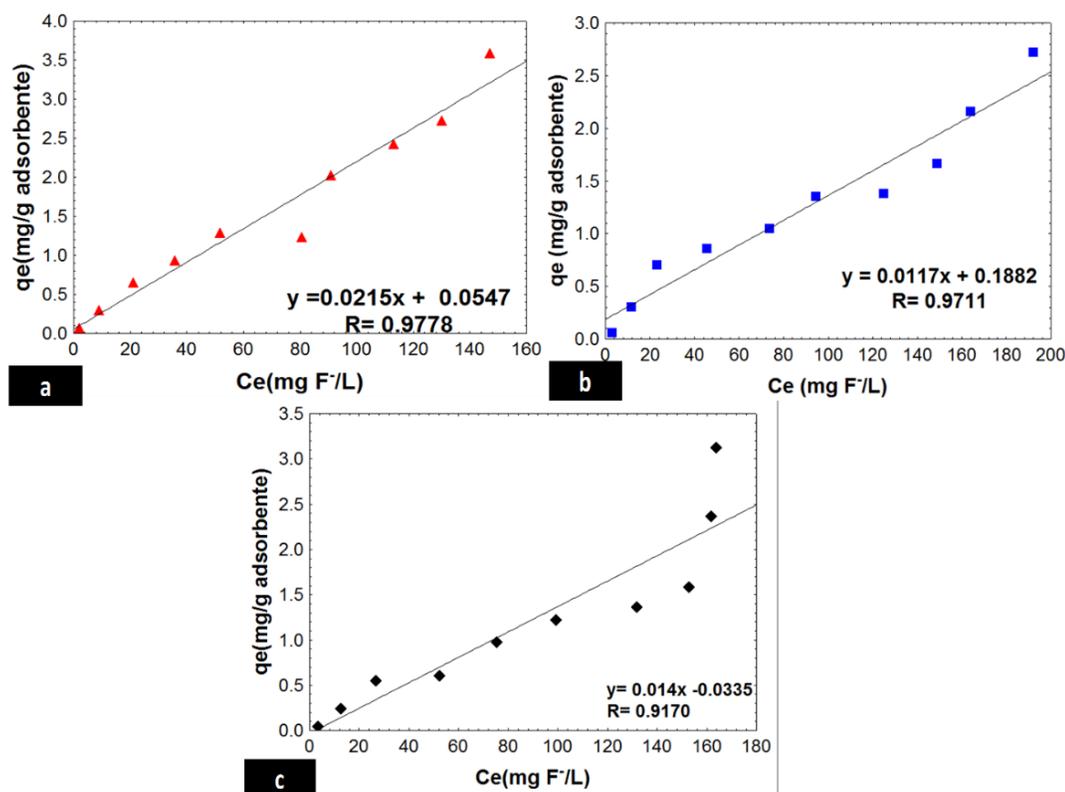


Figura 48. Isothermas de biosorción de F^- a 25 °C: a) pH 6, b) pH 7 y c) pH 8

4.3.2 Isotermas Binarios F⁻/ SO₄ Y F⁻/HCO₃

La realización de isotermas binarias de aniones, en experimentos tipo lote, fueron realizados para dos sistemas que representan o simulan de forma artificial a las aguas naturales en comunidades cercanas a la cuenca del Lago de Cuitzeo, con altas concentraciones de Fluoruros, SO₄ y HCO₃. Estas evaluaciones de sistemas multi-ion no son analizadas constantemente en comparación con sistemas de iones únicos (Chiban y *et al.*, 2011); por lo tanto la adsorción de F⁻ en concentraciones altas de SO₄ y HCO₃ fueron evaluados. En comparación con otros iones, la adición de iones SO₄²⁻ y HCO₃⁻, han mostrado que realizan un cambio radical en el pH por ello se toma en cuenta para la realización de los sistemas binarios. Se trabajó con diferentes concentraciones de NaF de: 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L y con las concentraciones altas de 450 mg/L para NaSO₄ ajustado a un pH 6, y para el otro anión 250 mg/L de NaHCO₃ ajustado a un pH 8; todos bajo condiciones de 25°C y a 100 rpm. En cada uno de las isotermas se utilizaron las dosis óptimas de biosorbente y se colocaron en contacto con el tiempo de equilibrio indicado en las cinéticas.

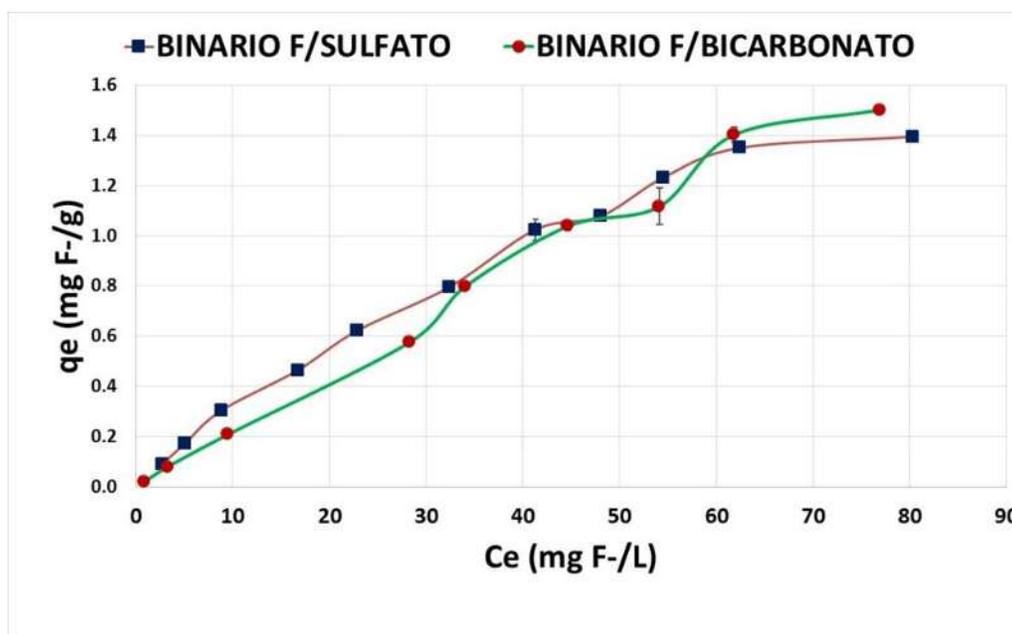


Figura 49. Isotermas Binarios a 25 °C de NaF/ NaSO₄ con pH 6 y de NaF/ NaHCO₃ con pH 8.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede observar en la figura 49, en los dos sistemas analizados a medida que aumenta la concentración de F^- en solución aumenta significativamente la remoción, favoreciendo la capacidad de adsorción del biosorbente, independientemente de la presencia de altas concentraciones de los otros aniones (Li y *et al.*, 2011).

En la isoterma del sistema F^-/SO_4^{2-} , con pH 6 se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de $q_e = 1.4 \text{ mgF}^-/\text{g}$ y para F^-/HCO_3^- $q_e = 1.51 \text{ mg/g}$. La diferencia en la evaluación de iones tiene un efecto significativo, figura 50, cuando se comparan los isotermas simples de F^- y sistema binario F^-/SO_4^{2-} a pH 6, donde el sulfato tiene un efecto negativo relativamente en la adsorción de fluoruro debido a que es un anión divalente que tiene una carga negativa mayor, donde se conoce que reduce considerablemente un 20% a 40% la biosorción. Esta observación sugiere la competencia de aniones para los sitios de adsorción, la cual aumenta a medida que es mayor la valencia del anión (Rao y Karthikeyan, 2012). En otros estudios realizados por Maliyekkal y *et al.*, en el 2008, indican que la interferencia en la adsorción de flúor por concentraciones es en valores $> 50 \text{ mg/L}$ de iones SO_4 .

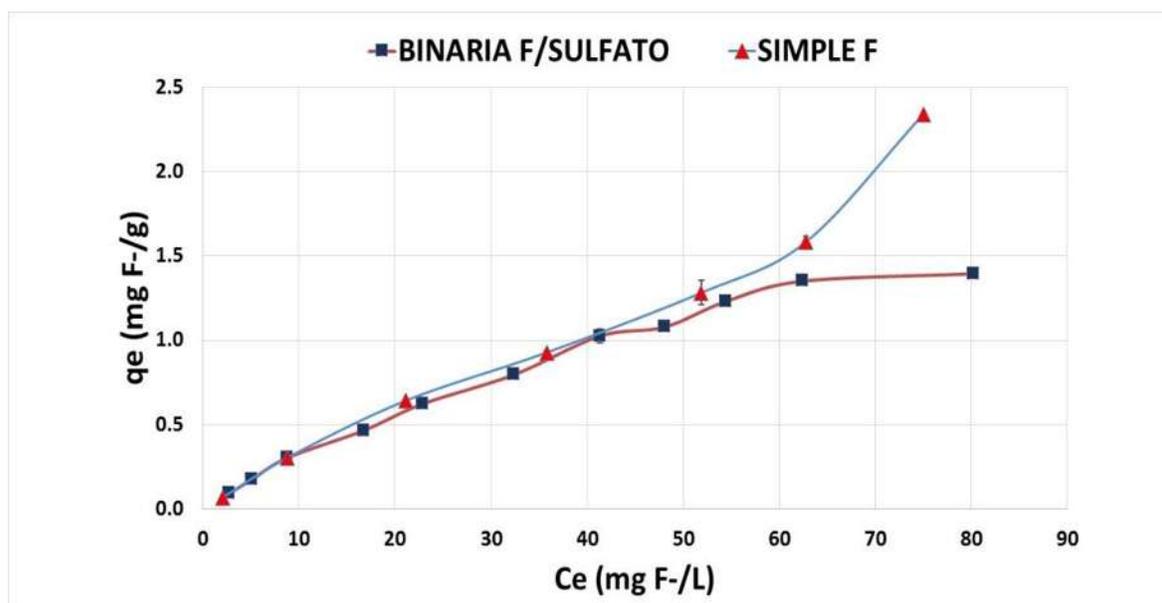


Figura 50. Comparación de sistema binario de $NaF^-/NaSO_4$ y sistema simple de F^- a pH 6.

En contraste con la comparación de los isotermas simples de F^- y sistema binario F^-/HCO_3^- a pH 8, figura 51, se tiene que tiene un impacto positivo debido a que es un anión monovalente, con carga negativa de menor influencia al del anión evaluado, por lo que se mencionan algunos

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

estudios previos que sugieren que tiene un efecto positivo en la adsorción de fluoruros, mientras el sistema se mantenga en un pH constante y concentraciones altas de F^- . En rangos $< \text{pH } 8.3$, se sugiere que se mantenga el sistema para evitar la formación de carbonatos (CO_3^{2-}) que tienen un efecto negativo en la adsorción de fluoruros. En el caso del sistema binario, debe ser las concentraciones para HCO_3^- entre 100-500 mg/L y para el $F^- > 50$ mg/L para que no afecte la remoción, de lo contrario, las concentraciones de F^- entre 5 -50 mg/L afectan en la remoción debido a la competencia de iones (Li y *et al.*, 2011, Alagumuthu *et al.*, 2010; Rao y Karthikeyan, 2012; Qiong *et al.*, 2010).

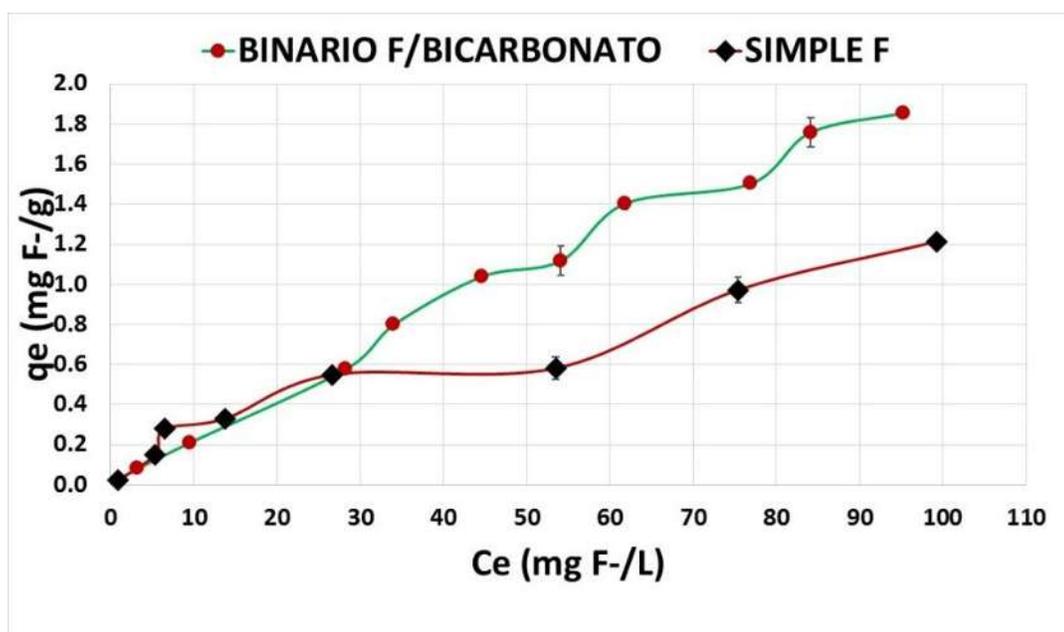


Figura 51. Comparación de sistema binario de $\text{NaF}^-/\text{NaHCO}_3^-$ y sistema simple de F^- a pH 8.

4.3.3 Modelos que describen a isothermas binarios

Los modelos matemáticos permiten conocer la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración de disolución dada.

El método de regresión lineal y el método de mínimos cuadrados ha sido con frecuencia el más utilizado durante varios años para determinar parámetros de los modelos. Sin embargo, las transformaciones de las ecuaciones de isothermas no lineales a formas lineales alteran implícitamente su estructura de error y también pueden afectar la normalidad y la varianza del error por supuestos de mínimos cuadrados. En los últimos años, varios métodos han minimizado la función del error durante los análisis para obtención de los parámetros tales como: la suma

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de cuadrados de los errores, la desviación estándar porcentual de Marquardt, el error relativo promedio y la suma de errores absolutos, etc.; las cuales se han utilizado para determinar mejor los ajustes a modelos de isothermas no lineales (Ho y *et al.*, 2004; Cortés-Martínez, 2007).

Los resultados de los experimentos obtenidos de las isothermas binarias, se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freudlich para describir el equilibrio de biosorción de los fluoruros con el aserrín modificado Swt-Al. La determinación de parámetros importantes como la capacidad máxima de adsorción (q_0), se obtuvieron por un análisis de regresión no lineal, utilizando el programa STATISTICA 7.0 (Jiménez-Becerril y *et al.*, 2012).

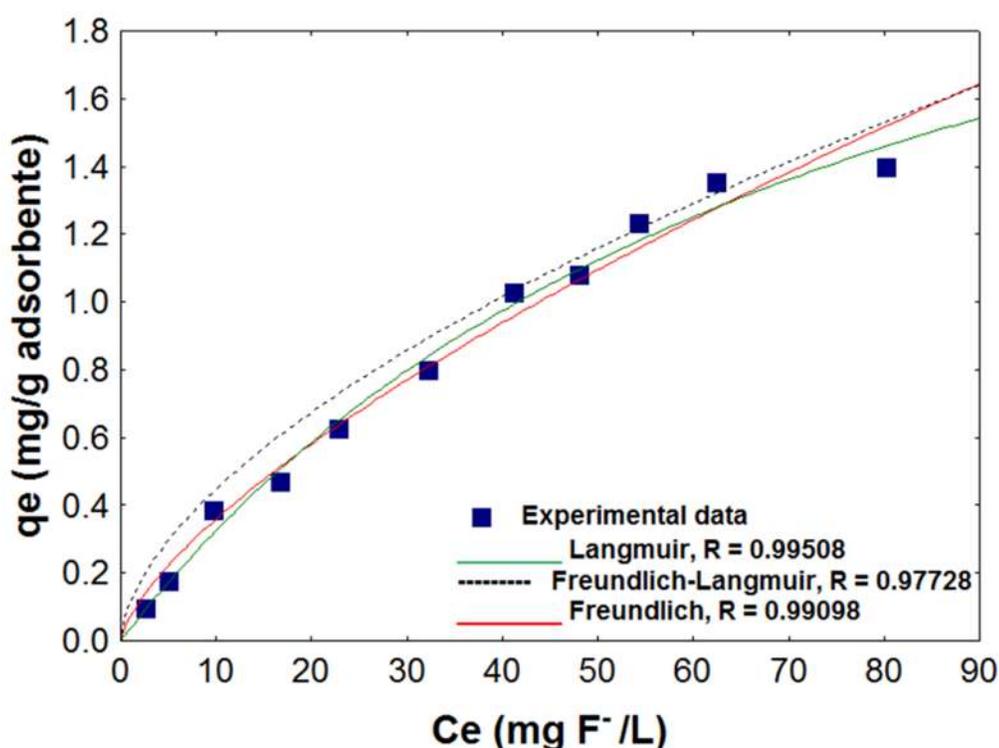


Figura 52. Isotherma Binario de NaF⁻/ NaSO₄ a 25 °C con pH 6

En la figura 52, se representa el isoterma binario de F⁻/ SO₄²⁻ ajustado a los modelos; donde por sus coeficientes de correlación se define como el modelo de Langmuir con R= 0.99508; es decir, se refiere a la adsorción homogénea, donde cada molécula posee energía de activación constantes, es decir, todos los sitios poseen igual afinidad por el fluoruro. Este modelo asume empíricamente una adsorción de monocapa (la capa adsorbida es una molécula de espesor), donde la adsorción sólo puede ocurrir en un número finito (fijo) de los sitios definidos y equivalentes, sin interacción lateral con las moléculas adsorbidas. El cual con este resultado se

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

determina que existe una relación con las constantes cinéticas, obtenidas anteriormente, que indican que el mecanismo de adsorción es un fenómeno superficial (Foo y Hameed, 2010;).

En este modelo, se indica que se llega a un punto de saturación donde una vez ocupados los sitios se llega a un equilibrio, en la que se relaciona la rápida disminución de las fuerzas de atracción intermoleculares al aumento de la distancia. La constante adimensional conocida como factor de separación o parámetro de equilibrio (R_L) está referido a la naturaleza de la adsorción; definida por la siguiente expresión:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \dots\dots\text{Ec. 9}$$

Donde:

b = constante de Langmuir

C_i = concentración inicial de fluoruros mg/L

Se tiene que: $R_L > 1$ es desfavorable, $R_L = 1$ es lineal, $0 < R_L < 1$ es favorable o $R_L = 0$ es irreversible (Foo y Hameed, 2010). En la prueba de esta isoterma se cumple con el valor de $R_L < 1$ con $R_L = 0.3443$, es favorable la adsorción.

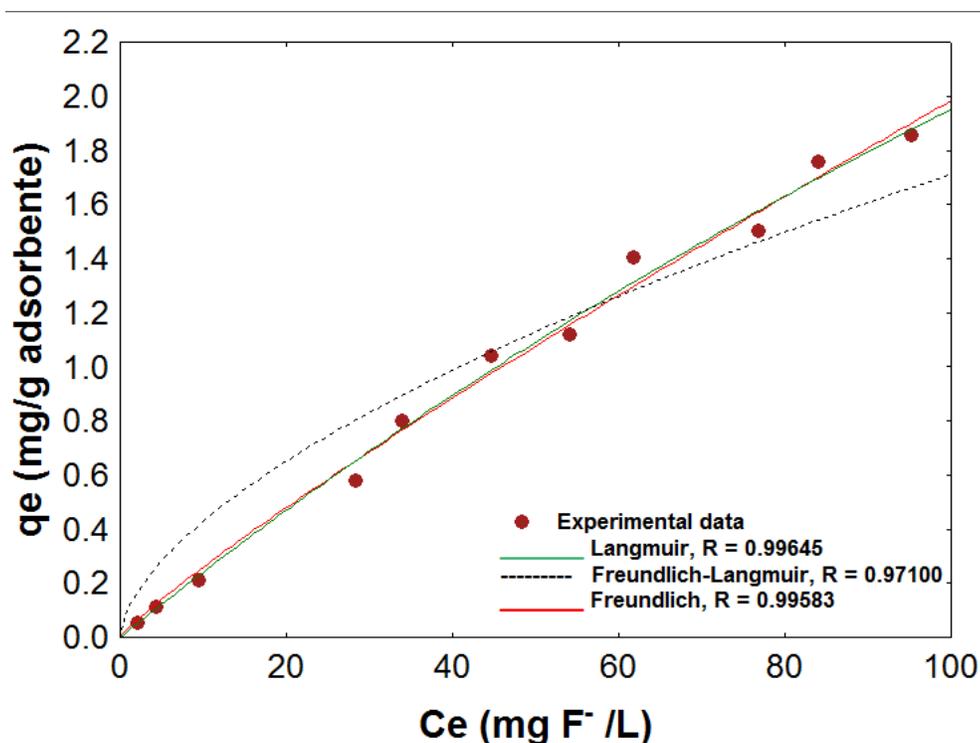


Figura 53. Isoterma Binario de NaF/ NaHCO₃ a 25 °C con pH 8.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la isoterma binaria de F-/HCO₃⁻ fue el modelo de Langmuir el que arrojó un valor de máxima capacidad de sorción, q₀=9.14 mg/g con un coeficiente de correlación de R= 0.964. En la figura 53, se observa claramente que la isoterma binaria presentó un comportamiento típico donde a concentraciones altas, la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante. La adsorción se da en forma de una monocapa, lo cual indica que el material adsorbente es homogéneo y que el límite de adsorción está determinado por el volumen accesible y no por el tamaño de poro.

El factor de separación (R_L), está referido a la naturaleza de la adsorción, en esta isoterma se cumple con el valor de R_L <1 donde R_L = 0.6633, la cual es favorable la adsorción (Foo y Hameed, 2010). Salifu y *et al.*, en el 2013 reportan valores similares de R_L = 0.696, parara la adsorción de fluoruros utilizando piedra pómez recubierto con hidróxido de aluminio.

El efecto de interacciones iónicas en un sistema binario, fue evaluado por Chiban y et al. en el 2011, donde la adsorción de iones puede ser representada por la relación entre q_{mix}L y q₀L. En la isoterma binaria del sistema F-/ SO₄²⁻ con pH 6 se tiene un [q_{mix} / q₀] = 0.8035 por lo que se considera que es [q_{mix} / q₀] <1, donde la adsorción del fluoruro es afectada por iones SO₄²⁻ y para isoterma binario F-/HCO₃⁻ un [q_{mix} / q₀] = 2.9313 el valor es [q_{mix} / q₀] > 1, indica que la adsorción de fluoruro es promovida por el HCO₃⁻.

Tabla 14. Valores de los parámetros y/o constantes isotérmicas.

CONSTANTES DE ISOTERMAS			
SISTEMA BINARIO F/ SO ₄ y 25 °C , pH 6			
Modelo	Freundlich	Langmuir	Langmuir-Freundlich
Parámetros	$K_F (mg \cdot g)(L/mg)^{1/n} = 0.0732$ $n_F = 1.4460$	$q_0 (mg/g) = 2.892790$ $b (L/mg) = 0.012702$	$K_{LF} = 0.1146$ $a_{LF} = 0.000001$ $n_{LF} = 0.592030$
R ²	0.991	0.9951	0.9773
SISTEMA BINARIO F/ HCO ₃ y 25 °C , pH 8			
Modelo	Freundlich	Langmuir	Langmuir-Freundlich
Parámetros	$K_F (mg \cdot g)(L/mg)^{1/n} = 0.0341$ $n_F = 1.1336$	$q_0 (mg/g) = 9.1458$ $b (L/mg) = 0.0027$	$K_{LF} = 0.1069$ $a_{LF} = 0.000005$ $n_{LF} = 0.6043$
R ²	0.9958	0.9965	0.971

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 14, se muestran los parámetros obtenidos para los modelos de Isotermas. De acuerdo con el modelo de Langmuir, la adsorción de Fluoruros en Swt-Al es favorable ya que sus valores del parámetro q_0 nos indican una alta capacidad de adsorción con valor para $q_0= 2.892790$ mg F/g de un sistema binario de F^-/SO_4^{2-} y el otro valor de $q_0= 9.1458$ mg F/g en sistema binario F^-/HCO_3^- .

En el 2012, Jiménez- Becerril y *et al.*, reportaron adsorción de fluoruro con bohemita ($AlO(OH)$), obteniendo resultados similares, analizados por los modelos de Langmuir con un $q_0=2.057$ mg/g , $b=0.2806$ L/mg con $R=0.9212$. Sin embargo, el modelo de Freundlich describe mejor la isoterma con valores de $K_f= 0.574$ y $1/n_f= 0.403$ con $R = 0.965$. En el concluyen que el mecanismo de sorción se realizó con un material de superficie heterogénea.

Salifu y *et al.*, (2013); realizaron experimentos de isotermas, utilizó piedra pomex recubierto con hidróxido de aluminio para la eliminación de flúor. Donde se ajustaron a modelo de Langmuir con resultados de $q_0=7.87$ mg/g , $b=0.087$ L/mg con $R=0.9853$.

Vaishali Tomar y *et al.* (2014), realizó estudios de remoción de fluoruros con hojas de limón (*Citrus limonum*), debido de forma similar por su estructura lignocelulósica encontró que los datos de adsorción pueden ser bien descritos por el modelo de Langmuir, donde los parámetros obtenidos serian $q_0=0.070$ mg/g , $b=1.117$ L/mg con $R=0.779$.

En el 2008, Maliyekkal y *et al.*, evaluaron el efecto de la adsorción de fluoruros con granulos de magnesio activados con alúmina. El experimento se ajustó al modelo de Langmuir, obteniendo parámetros similares $q_0=0.04$ mg/g y $b=0.177$ L/mg.

La eficacia de estos tipos de materiales impregnados con iones de Aluminio en: celulosa, biopolímeros, carbón, cerámicas u otros materiales porosos; son evaluados constantemente. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que deben utilizarse materiales que sean más baratos, de fácil disponibilidad y ecológicos, como lo ofrecen los residuos forestales. Los valores de la capacidad de adsorción son mostrados en la tabla 15, en el que muestran que el adsorbente Swt-Al en sistemas simples o binarios, es muy eficiente para la eliminación de fluoruro en comparación como los otros materiales.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 15. Comparación de la capacidad de adsorción con otros materiales.

ADSORBENTE	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN q_e (mg/g)	RANGO DE pH EVALUADOS	REFERENCIA
Alumina Activada	2.4	4 a 10	Ghorai y <i>et al.</i> , 2005
Carbón activado con Al	1.07	3 a 7	Leyva-Ramos y <i>et al.</i> , 1999
Oxido de Manganeso con Alumina	2.85	4 a 7	Maliyekkal y <i>et al.</i> , 2006
Celulosa modificada con Al /Fe	1.11	3 a 9	Barathi y <i>et al.</i> , 2013
Celulosa modificado con Al-Zr	5.76		Barathi y <i>et al.</i> , 2013
Hojas de limón (Citrus limonum)	0.07	2 a 8	Tomar y <i>et al.</i> , 2014
Cerámica modificado con $AlCl_3$ y $FeCl_3$	1.79	2 a 11	Nan chen y <i>et al.</i> , 2011
Lodo con Alúmina	5.39	2 a 10	Sujana y <i>et al.</i> , 1998
Oxido de cobre con alúmina	7.77	3 a 9	Bansiwal y <i>et al.</i> , 2010
Mezcla ternaria de oxidos de Fe (III), Al (III) y Cr (III)	6.92	2 a 10	Biswas y <i>et al.</i> , 2010
Fe-Al-Ce	2.22	6.5	Chen y <i>et al.</i> , 2009
Aserrín pino modificado con $AlCl_3$ (Swt-Al) Sistema Simple	3.6	6, 7 y 8	En este trabajo
Aserrín pino modificado con $AlCl_3$ (Swt-Al) Sistema binario	2.89 y 9.16	6 y 8	En este trabajo

4.4 Diseño factorial

En el diseño de experimento se definieron las condiciones para conocer si existe diferencia estadística en las isothermas, por lo que se evaluó el efecto de la presencia de otros iones con la aplicación de dos sistemas (simples y binarios) y la remoción del fluoruro con el biosorbente referido a las concentraciones en isothermas, por lo que se resolvieron los diseños de 2 factores.

4.4.1 Efecto con iones SO_4^{2-}

En la tabla 16, se presenta el experimento de 2 factores: la variable respuesta es la concentración de fluoruros removidos por gramo de adsorbente (q_e), el factor A son los sistemas (F^- y F^-/SO_4^{2-}) a pH 6 y el factor B las diferentes concentraciones de fluoruros a evaluar; cada uno con dos repeticiones.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 16. Diseño de dos factores para F⁻/SO₄²⁻

Sistema A	Concentraciones de Fluoruro						
	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L	40 mg/L	60 mg/L	80 mg/L	100 mg/L
Simple	0.0672	0.0313	0.352	0.64	0.92	1.331	1.556
	0.0704	0.03977	0.336	0.644	0.936	1.232	1.612
Binario	0.0944	0.1796	0.386	0.64	1.008	1.224	1.4
	0.09	0.178	0.3836	0.624	1.072	1.228	1.4012

El diseño de experimentos se resolvió según lo establecido por Walpole y *et al.* en el 2007 y Montgomery en el 2005, para el caso de Anova de 2 factores y la comparación de medias para los tratamientos. Se utilizó el programa de JMP versión 10 para la resolución o verificación de algunos efectos.

Las hipótesis se establecieron para cada factor así como para la interacción de los mismos:

- H^o : El tipo de sistema (simple F⁻ o binario F⁻/SO₄²⁻) en isoterma no presenta diferencias en la adsorción con Swt-Al; $\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=\alpha_4\dots=0$.
- H¹ : Al menos uno de las isotermas (α_i 's) no es 0; es diferente.

- H^o : Las 7 concentraciones de Fluoruros no presentan diferencias o afectan la adsorción con Swt-Al; $\beta_1=\beta_2=\beta_3=\beta_4\dots=0$.
- H¹ : Al menos una de los concentraciones (β_i 's) no es 0; es diferente.

- H^o : El tipo de sistema y las diferentes concentraciones no presentan interacción en la adsorción de fluoruro en Swt-Al; $(\alpha\beta)_{11}=(\alpha\beta)_{12}=(\alpha\beta)_{33}\dots=0$.
- H¹ : Al menos uno de los $(\alpha\beta)_{ij}$'s no es 0; es decir, alguna interacción es diferente.

Los resultados de Anova se obtienen en la tabla 17. El estadístico de prueba (f_{tablas}) se evalúa en tablas de valores críticos de la distribución Fisher (Walpole y *et al.*, 2007). Se utiliza un nivel de significancia $\alpha=0.05$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 17. Anova para para F^- /SO_4^{2-}

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	f_{CAL}	f_{TABLA}
A	0.00071	1	0.00071	1.110	4.60
B	7.46724	6	1.24454	1941.981	2.85
AB	0.07139	6	0.01190	18.565	2.85
ERROR	0.00897	14	0.00064		
TOTAL	7.54831	23			

La evaluación de una hipótesis para su aceptación o rechazo, se deriva de los cálculos obtenidos entre la comparación del estadístico de prueba (f_{tablas}) y el estadístico calculado ($f_{calculada}$). Para rechazar H_0 , H_0' y H_0'' ; el estadístico calculado debe ser mayor al estadístico de prueba ($f_{calculada} > f_{tablas}$).

Se obtienen los siguientes resultados:

- Factor A: $f_{calculada}=1.11 < f_{tabla}=4.6$, se acepta la H_0' y se concluye que para los dos sistemas el simple y el binario no existen diferencias en la capacidades de adsorción con el Swt-Al por los iones Fluoruro.
- Factor B: $f_{calculada}=1941.98 > f_{tabla}=2.85$. Se rechaza la H_0'' y se concluye que la capacidad de adsorción del fluoruro con el Swt-Al no es la misma debido a las diferentes concentraciones utilizadas en las isothermas.
- Interacción AB: $f_{calculada}=18.57 > f_{tabla}=2.85$. La interacción es significativa para los resultados de estadísticos de prueba con nivel de $\alpha= 0.05$; sin embargo, se debe tomar en cuenta que el valor de probabilidad es menor a 0.0001, apéndice 5 en tabla 24, indicando que solo para algunos puntos se tiene la interacción.

La presencia de interacción se puede interpretar adecuadamente usando gráficas, utilizando las medias de las combinaciones de los tratamientos (Y_{ij}) y las interacciones de los factores, figura 54 inciso a, el cual indica de forma clara la tendencia de los datos para mostrar el efecto que tiene el cambio de un factor conforme pasa de un nivel a otro del segundo factor, como se revela en las líneas no paralelas (Montgomery, 2005). Las concentraciones utilizadas > 80 mg/L tienen

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

un efecto máximo sobre la capacidad de adsorción del biosorbente (q_e), la cual se ve reflejada en la pendiente. En comparación con las concentraciones < 40 mg/L tienen un mínimo efecto o casi nulo, porque es evidente el paralelismo, donde hay una ausencia de interacción. Así mismo, una gráfica residual de los valores de respuesta q_e , nos ayudan a determinar si se cumple o no la suposición de varianza homogénea, figura 54 inciso b, el cual implica un aumento en la varianza del error si los números son más grandes (Walpole y *et al*, 2007) , sin embargo no se ve reflejado para estos sistemas evaluados.

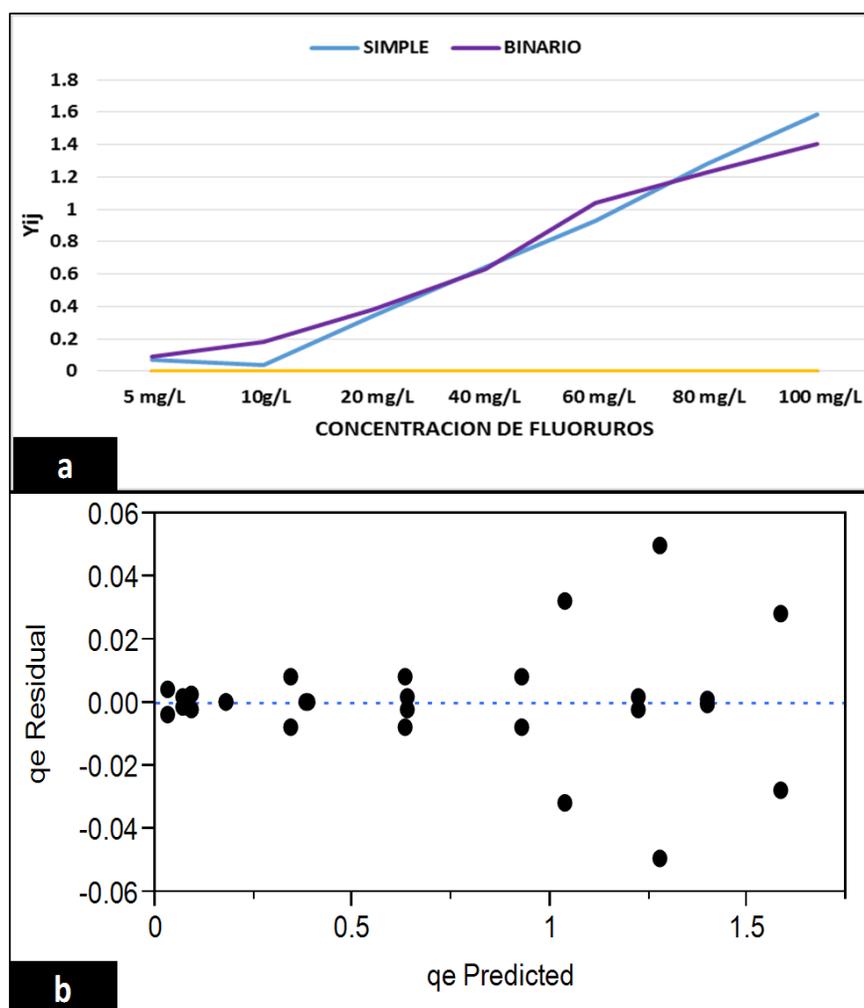


Figura 54. Análisis gráfico de dos factores para SO_4^{2-} : a) gráfica interacción y b) Media residual q_e

Los parámetros involucrados para determinar las diferencias significativas son la concentración de fluoruros en los sistemas y la interacción de los dos factores, los cuales afectan a la variable de respuesta, es decir, la capacidad de adsorción de fluoruros en el biosorbente de los sistemas de F^- y F^-/SO_4^{2-} a un pH 6. Para conocer las diferencias específicas, se utilizara una prueba de

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

comparación múltiple, el cálculo de Tukey HSD, tabla 18. El resultado, apéndice 5 en tabla 25, menciona que existe diferencia significativa en la adsorción de fluoruros con el biosorbente para concentraciones > 100 mg/L, en comparación con las concentraciones < 10 mg/L donde el resultado es similar para la variable de respuesta, independientemente del sistema utilizado. Se demuestra gráficamente, en la figura 55, con la media individual de q_e a estos sistemas.

Tabla 18. Comparaciones múltiples para F⁻ /SO₄²⁻

TUKEY HSD SISTEMA SIMPLE F ⁻ Y BINARIO F ⁻ /SO ₄ ²⁻							
SIMPLE 100 mg/L	A						
BINARIO 100 mg/L		B					
SIMPLE 80 mg/L			C				
BINARIO 80 mg/L			C				
BINARIO 60 mg/L				D			
SIMPLE 60 mg/L				D			
SIMPLE 40 mg/L					E		
BINARIO 40 mg/L					E		
BINARIO 20 mg/L						F	
SIMPLE 20 mg/L						F	
BINARIO 10 mg/L							G
BINARIO 5 mg/L							G H
SIMPLE 5 mg/L							G H
SIMPLE 10 mg/L							H

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

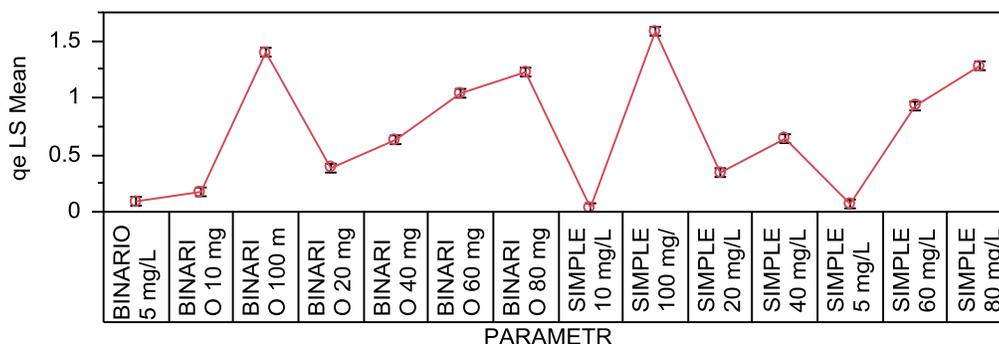


Figura 55. Gráfica de medias para sistema F⁻/SO₄²⁻

4.4.2 Efecto con iones HCO₃⁻

En la tabla 19, se presenta el arreglo para diseño de 2 factores, se tiene como variable respuesta la concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g) o q_e, el factor A los sistemas (F⁻ y F⁻/HCO₃⁻) a pH 8 y el factor B las diferentes concentraciones de fluoruros en las isotermas.

Tabla 19. Diseño de dos factores para F⁻/HCO₃⁻

Sistema A	Concentraciones de Fluoruro B						
	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L	40 mg/L	60 mg/L	80 mg/L	100 mg/L
Simple	0.042	0.097	0.232	0.556	0.568	0.928	1.2
	0.041	0.07414	0.24	0.544	0.584	1.016	1.228
Binario	0.049	0.0776	0.208	0.796	1.08	1.5	1.88
	0.047	0.079	0.2052	0.792	1.07	1.52	1.84

Se utiliza un nivel de significancia de 0.05 para probar las siguientes hipótesis:

- H₀ : El tipo de sistema (simple F⁻ o binario F⁻/HCO₃⁻) en isoterma no presenta diferencias en la adsorción con Swt-A1; α₁=α₂=α₃=α₄.....=0.
- H₁ : Al menos uno de las isotermas (α_i's) no es 0; es diferente.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- H''_0 : Las 7 concentraciones de Fluoruros no presentan diferencias o afectan la adsorción con Swt-Al; $\beta_1=\beta_2=\beta_3=\beta_4\dots=0$.
- H''_1 : Al menos una de las concentraciones (β_i 's) no es 0; es diferente.

- H'''_0 : El tipo de sistema y las diferentes concentraciones no presentan interacción en la adsorción de fluoruro en Swt-Al; $(\alpha\beta)_{11}=(\alpha\beta)_{12}=(\alpha\beta)_{33}\dots=0$.
- H'''_1 : Al menos uno de los $(\alpha\beta)_{ij}$'s no es 0; es decir, alguna interacción es diferente.

La aplicación de una anova de 2 vías, se presenta a continuación obteniendo resultados en la tabla 20.

Tabla 20. Anova para para F^- / HCO_3^-

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	f_{CAL}	f_{TABLA}
A	0.51	1.00	0.51	1235.84	4.60
B	8.16	6.00	1.36	3268.96	2.85
AB	0.50	6.00	0.08	201.27	2.85
ERROR	0.01	14.00	0.00		
TOTAL	9.18	23			

La prueba concluye que:

- Factor A: $f_{calculada}=1235.84 < f_{tabla}=4.6$, se rechaza la H_0' y se concluye que para los dos sistemas se tienen diferentes capacidades de adsorción con el Swt-Al por los iones Fluoruro, debido a la presencia de otros iones.
- Factor B: $f_{calculada}=3268.96 > f_{tabla}=2.85$, se rechaza la H_0'' y se concluye que la capacidad de adsorción del fluoruro con el Swt-Al no es la misma debido a las diferentes concentraciones utilizadas en las isotermas .
- Interacción AB: $f_{calculada}=201.27 > f_{tabla}=2.85$, se rechaza la H_0''' . La interacción es significativa al nivel de 0.05, debido a que el valor de Probabilidad es menor con 0.0001, apéndice 5 en tabla 24.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La interacción de los factores se demuestra en la figura 56 inciso a, el cual indica que las concentraciones > 50 mg/L para los dos sistemas representan una nula interacción, es decir, tienen una diferencia significativa con respecto a la capacidad de adsorción del biosorbente (q_e), la cual se ve reflejada en el paralelismo de las líneas. Las concentraciones $< a 20$ mg/L presenta una interacción, donde para el sistema binario (F^-/HCO_3^-) señala que tienen un efecto positivo sobre la adsorción del fluoruro en comparación con el sistema simple (F^-) que es mínimo. La gráfica residual de q_e , figura 56 inciso b, refleja una varianza homogénea y no representa una afectación o error en los cálculos obtenidos.

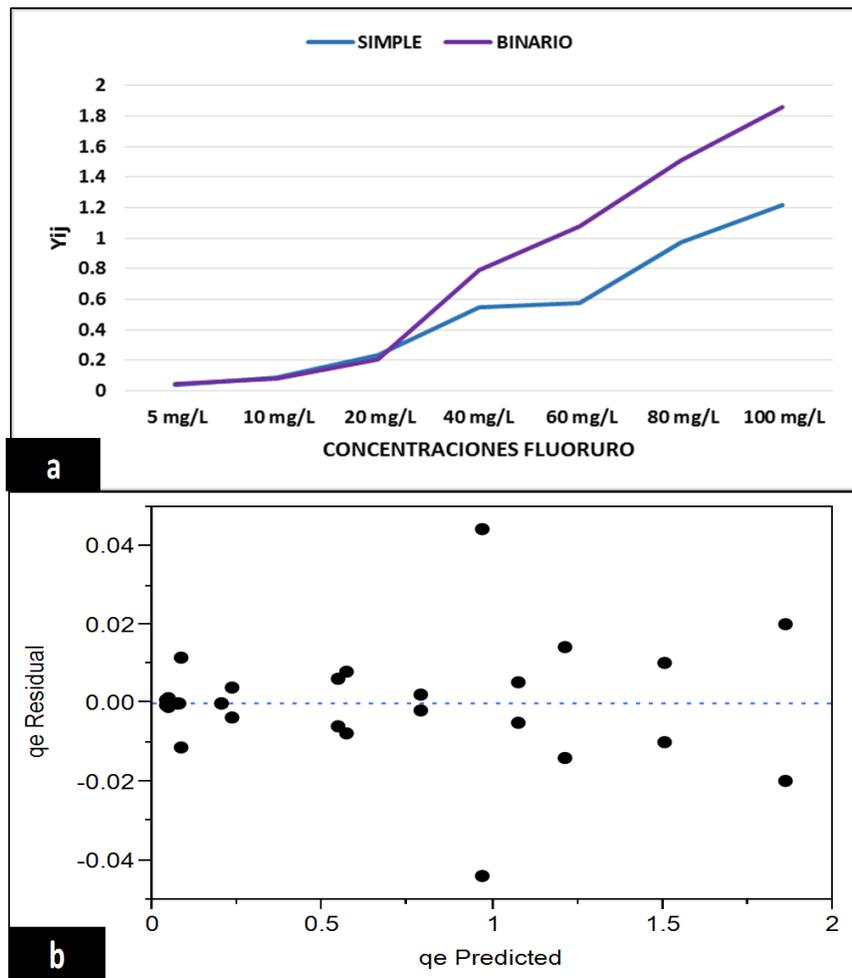


Figura 56. Análisis gráfico de dos factores para HCO_3^- : a) gráfica interacción y b) Media residual q_e

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los anteriores resultados indican que existe una diferencia significativa entre las medias de los dos factores y su interacción, por lo que no se permiten identificar cuáles de dichos factores afectan significativamente la capacidad de adsorción de fluoruros en el biosorbente de los sistemas de F^- y F^-/HCO_3^- a un pH 8, se sugiere el uso de otros tipos de análisis para identificar las interacciones o los efectos, donde incluyen el error experimental.

La prueba de Tukey HSD, apéndice 5 en tabla 25, se utiliza con el objetivo de determinar cuál de los parámetros mencionados anteriormente afecta significativamente la capacidad de adsorción del biosorbente. En la tabla 21, se observa una diferencia significativa entre los sistemas en concentraciones > 40 mg/L, por consiguiente las condiciones del efecto competitivo de iones para estos sistemas con HCO_3^- se reducen en el biosorbente y ayudan a la adsorción del fluoruro. El efecto contrario se observa con los resultados de concentraciones < 40 mg/L, donde se tiene valores o capacidades de adsorción del biosorbente similares, independiente del sistema utilizado. La figura 57 indica las medias individuales de q_e para los dos sistemas, observándose similitudes de q_e en algunos rangos de concentración.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 21. Comparaciones múltiples para F^- / HCO_3^-

TUKEY HSD SISTEMA SIMPLE F^- Y BINARIO F^- / HCO_3^-									
BINARIO 100 mg/L	A								
BINARIO 80 mg/L		B							
SIMPLE 100 mg/L			C						
BINARIO 60 mg/L				D					
SIMPLE 80 mg/L					E				
BINARIO 40 mg/L						F			
SIMPLE 60 mg/L							G		
SIMPLE 40 mg/L							G		
SIMPLE 20 mg/L								H	
BINARIO 20 mg/L								H	I
SIMPLE 10 mg/L									J
BINARIO 10 mg/L									I
BINARIO 5 mg/L									J
SIMPLE 5 mg/L									J

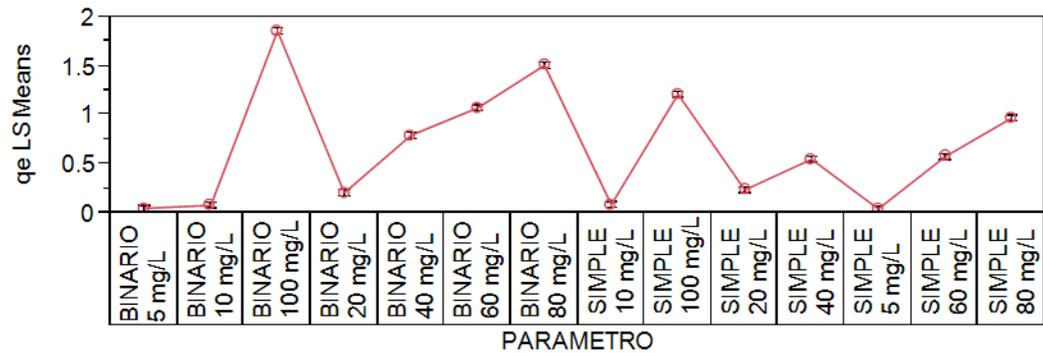


Figura 57. Gráfica de medias para sistema F^- / HCO_3^-

CONCLUSIONES

- La modificación del material tiene un efecto en el biosorbente (SwT-Al) debido a que expone grupos funcionales: carboxílico, fenólicos, hidroxílico y carbonilo, los cuales están presentes en las estructuras de la lignina, pectina, celulosa, hemicelulosa y holocelulosa.
- La caracterización fisicoquímica del material aserrín modificado *Pinus Michoacana* (SwT-Al), indica la presencia de celulosa con un 50% y de lignina entre 28 %, las cuales no fueron afectadas durante el proceso de modificación. Las sustancias extraíbles totales con 9.79%, se encuentran dentro del rango determinado para los análisis de una secuencia de extracción por solventes para estos materiales lignocelulósicos entre 1 a 10%. Sin embargo, la afectación por el proceso de modificación se reflejó en la holocelulosa con 71% y la extracción con metanol 3.50 %, indicando la presencia de monómeros simples por la hidrólisis de polisacáridos; la cual es afectada por el medio ácido de la solución de 0.05 M de $AlCl_3$ obteniendo un pH de 3.4. La cenizas con 1.39% relacionado con un alto valor debido a la presencia de Aluminio. El material se mantiene en un pH 3- 4, después del contacto con agua destilada durante periodos largos de tiempo, el cual ayuda en el proceso de adsorción para su manejo en sistema batch y de columna con flujo continuo.
- La caracterización fisicoquímica del aserrín natural *Pinus Michoacana* (SwTN), se encuentra dentro de los rangos referidos a otros tipos de especies y géneros de Pino, en cuanto a los parámetros de celulosa, lignina, polisacáridos, etc.; por lo que se puede utilizar otro tipo de aserrín para adsorción de aniones. Sin embargo, habría que evaluar el pH, porque está influenciado por la cantidad y tipo de sustancias extraíbles en la madera, específicamente ácidos libres y grupos ácidos, los cuales pueden afectar en un proceso de adsorción.
- La cinética de la biosorción muestra que el proceso de fijación del flúor en el SwT-Al demora 120 minutos para alcanzar el equilibrio. Donde la tasa de adsorción depende de las propiedades estructurales del adsorbente, sus sitios activos, la concentración inicial en la solución de los co-iones y el pH.
- La isoterma de Langmuir y Freundlich describen adecuadamente el proceso de adsorción de flúor para los sistemas binarios de F^-/SO_4 con pH 6 y para F^-/HCO_3 con pH 8. Los cuales indican que es un fenómeno de superficie y se relaciona con adsorción homogénea

CONCLUSIONES

(formación de monocapa) y heterogénea (múltiples capas), donde que tiene sitios disponibles con diferentes energías de adsorción, relacionados con grupos funcionales.

- El efecto competitivo entre iones F^-/SO_4^{2-} y F^-/HCO_3^- en una solución acuosa, afecta significativamente en la capacidad del biosorbente (Swt-Al) para la remoción del fluoruro a concentraciones < 50 mg/L durante el proceso de biosorción, de un sistema binario tipo lote.
- El efecto de interacciones iónicas en el sistema binario F^-/SO_4^{2-} con pH 6 tiene un $[q_{mix} / q_0] = 0.8035$ donde la adsorción del fluoruro es afectada por iones SO_4^{2-} y para isoterma binario F^-/HCO_3^- con un $[q_{mix} / q_0] = 2.9313$ indica que la adsorción de fluoruro es promovida por el HCO_3^- , para el intervalo de concentraciones evaluadas.
- El material Swt-Al, tiene una capacidad de adsorción q_0 (mg/g) para fluoruros similar a materiales impregnados o modificados con Alúmina o diferentes compuestos de Aluminio entre 0.10 y 9 mg F-/g.
- La adsorción de fluoruro para el material Swt-Al, indica que es un fenómeno de superficie porque se ajusta al modelo cinético de primer orden y se relaciona con el modelo de isoterma Langmuir indicando que es una adsorción homogénea.
- El efecto que tiene el pH en la biosorción es importante porque determina la velocidad y la capacidad de adsorción. Sin embargo, hay que tomar en cuenta el potencial zeta debido a que indica el punto isoeléctrico o punto de carga cero a un pH de 8.34, donde permite la aglomeración de varios iones para realizar su remoción de la solución, donde no existe interferencia en la repulsión por cargas eléctricas entre la capa difusa y la capa Stern. A $< \text{pH}$ del potencial zeta, la superficie del Swt-Al está cargado positivamente y en este caso, el ion fluoruro cargado negativamente puede ser adsorbido porque es atraído a la superficie del adsorbente. La disminución de la cantidad de flúor adsorbido en $> \text{pH}$ al potencial zeta, podría atribuirse a la desprotonación de los grupos hidroxilo de la superficie en el adsorbente.
- Los resultados de este estudio indican que a un pH neutro de $7,0 \pm 1$, es una condición más adecuada para el tratamiento de las aguas subterráneas, de manantiales o de pozo en particular en las zonas rurales remotas.
- Los mecanismos de remoción dependen de varios factores tales como la difusión o el transporte de iones fluoruro de la fase de solución a la superficie del adsorbente y la naturaleza de la estructura del biosorbente Swt-Al. Por lo tanto, se tiene que la unión de iones fluoruros al material don dados por enlaces de puentes de hidrógeno, enlaces iónicos y enlaces por interacción electrostática.

CONCLUSIONES

- La comprobación de las Isotermas en los análisis estadísticos, como las Anovas y las comparaciones múltiples o Tukey, se reflejaron de igual manera a los parámetros y modelos matemáticos que describen isotermas, teniendo un efecto significativo las concentraciones de fluoruros utilizadas en los sistemas simples y binarios para la variable de respuesta q_e . Así mismo, el efecto de iones se reflejaron en las interacciones de los factores evaluados.

RECOMENDACIONES

- Investigar en isotermas con biosorción de fluoruros el efecto de otros iones competitivos como los Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, etc., con diferentes concentraciones.
- Evaluar la remoción de fluoruros en aguas de manantial y subterráneas de la zona del Lago de Cuitzeo con el material Swt-Al.
- Realizar estudios de regeneración del biosorbente con hidróxido de sodio y Ácido clorhídrico, para restaurar la capacidad de sorción.
- Realizar estudios se sistemas múltiples (cationes y aniones) para evaluar la adsorción de fluoruro.
- Evaluar el escalamiento de un proceso de adsorción a una columna de flujo continuo para el biosorbente Swt-Al.
- Realizar estudios cualitativos de las muestras SwtN y Swt-Al, mediante energía dispersiva de rayos X, para determinar otros componentes.
- Realizar cromatografía líquida para determinar los compuestos mayoritarios presentes en los extraíbles.

BIBLIOGRAFÍA

- Abbas H. Sulaymon, Ahmed A. Mohammed y Tariq J. Al-Musawi. (2012). **Competitive biosorption of lead, cadmium, cooper, and arsenic ions using algae.** *Springer: Environmental Science Pollution Res., Research Article*. DOI 10.1007/s11356-012-1208-2.
- Aguilar Ávila Dalia Samanta. (2010). **Uso de Residuos de Naranja (*Citrus sinensis*) y Tamarindo (*Tamarindus indica*) como biosorbentes en la remoción de plomo, cadmio y zinc de aguas contaminadas.** *Tesis Licenciatura*. Facultad de Químico Farmacobiología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 69 pp.
- Aguilar López Jorge y *et al.*. (2012). **Extraction and evaluation of condensed tanins from bark of eleven species of tres from Costa Rica.** *Revista Tecnología en Marcha*, 25 (4): 15-22.
- Agouborde M. Lina y Navia D. Rodrigo.(2008). **“Retención de zinc presente en aguas residuales mediante un adsorbente no convencional desarrollado a partir de residuos industriales”.** *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*, 1 (4): ISSN 0718-378XPP.
- Alagumuthu G., Veeraputhiran V. y Venkataraman R... (2010). **Adsorption Isotherms on Fluoride Removal: Batch Techniques.** *Scholars Research Library, Archives of Applied Science Research*, 2(4): 170-185.
- Alarcón-Herrera, M., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H., Gutierrez, M., Reyes-Gomez, V., et al. (2012). **Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation.** *Journal of Hazardous Materials*, 262: 960-969.
- Alfaro, R., Martínez, V, Segovia, N., Peña, P., López, M.B.E., Armienta, M.A, Rangel, J. y Seidel, J.L. (2002). **Radon behavior in springs and wells around Cuitzeo lake, Lerma river basin, Mexico.** *Geofísica Internacional*, 41(4): 439-445.
- Alfaro, R., Vázquez, M., Cortés, R., Segovia, N., Patiño, M. y Márquez, L.. (2009). **Arsenic and fluoride in thermal springs at the Eastern zone of Cuitzeo basin (Araró), Michoacán, México.** 10th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Julio 2009. Chihuahua, México.
- Aliota P., Celis M., Juárez D., Merli G. Ricciuti N. y *et al.* (2008). **Potabilización de aguas subterráneas: “Remoción de flúor”.** *Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional – U.T.N. – Argentina edUTecNe <http://www.edutecne.utn.edu.ar>*, Consulta Noviembre 2012.
- Alvarado Jiménez Montolla , Jesús.. (2011). **Structural modification of extracted lignin from iow rank for manufaccturation of synthetic Woods.** *Revista Tecnura*, 15 (28): 68-82.

BIBLIOGRAFÍA

- Asku Z., Açikel U., Kabasakal E. y Tezer S. (2002). **Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge.** *Elsevier: Water Research*, **36**: 3063-3073.
- Atkinson B.W., Bux F. and Kasan H.C. (1998). **Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents.** *Springer: Water Air Soil Pollution*, **24**(2): 129-135.
- ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades). (2003). **Fluoruros, Fluoruro de Hidrógeno y Flúor.** *Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU. Revista Servicio de Salud Pública.* Atlanta, Georgia, USA. (39, 41y 49):7664-7782.
- Ayoob, S., Gupta, A.K. y *et al.*. (2008). **“Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules”.** *Elsevier: Chemical Engineering Journal*, **140**: 6-14.
- Ayoob, S., Gupta, A.K.. (2009). **Performance evaluation of alumina cement granules in removing fluoride from natural and synthetic waters.** *Elsevier: Chemical Engineering Journal*, **150**: 485-491.
- Babaeivelni Kamel y Khodadoust Amid P. (2013). **Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic Strength and Co-existing ions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, (394):419-427.
- Bansiwali, P. y *et al.* (2010). **“Cooper oxide incorpo-rated mesoporous alumina for defluoridation of drinking water.”** *Microporous Mesoporous Mater.* **129**: 54-61.
- Balouch Aamna, Kolachi Mazhar y *et al.*.(2013). **Sorption Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Modeling of Defluoridation of Ground Water Using Natural Adsorbents.** *Scientific Research: American Journal of Analytical Chemistry*, **4**: 221-228.
- Barathi, M., Santhana Krishna Kumar, A., Rajesh, N., (2013). **Efficacy of novel Al-Zr Impregnated cellulose adsorbent prepared using microwave irradiation for the facile defluoridation of water.** *Elsevier: Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**:1325-1335.
- Bernabé Santiago René. (2008). **Composición química de la madera de cinco especies de pino del municipio de Morelia, Michoacán, México.** *Tesis Licenciatura.* Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 72 pp.
- Bhatnagar Amit, Kumar Eva y Sillanpaa Mika. (2011). **Fluoride removal from water by adsorption-A review.** *Chemical Engineering Journal*. **171**: 811– 840.
- Biswas Krishna, Bandhoyapadhyay Durjoy y Gosh Uday C. (2007). **Adsorption kinetics of fluoride on iron (III)-zirconium(VI) hybrid oxide.** *Springer: Adsorption*, **13**: 83-94. DOI 10.1007/s10450-007-9000-1.
- Bhatti Haq N., Bajwa Iqra I., *et al.*.(2010).**Removal of lead and cobalt using lignocellulosic fiber derived from *Citrus reticulata* waste biomass.** *Korean Journal Chemical Eng.*, **27**(1): 218-227.
- Bia Gonzalo, P. de Pauli Carlos, Borgnino Laura. (2012) **The role of Fe (III) modified montmorillonite on fluoride mobility: Adsorption experiments and competition with phosphate.** *Journal of Environmental Management*, **100** 1-9.

BIBLIOGRAFÍA

- Bonilla Petriciolet Adrián, Trejo Vázquez Rodolfo y Márquez Algara Carlos. (2002). **Análisis del riesgo para la salud pública ocasionado por la exposición a fluoruros en el estado de Aguascalientes, México.** *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 18(4). Universidad Nacional Autónoma de México. Distrito Federal, México. 171-177 pp.
- Brooks David B..(2004). **Agua, Manejo a nivel local.** Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo-Alfa omega. Primera Edición. Ottawa, Canadá.
- Bulnes F., Ramírez Pastor A. J. y Pereyra V.D.. (2001) **Study of adsorption of binary mixtures on disordered substrates.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,167: 129-139.
- Calderón Ramos A. Deysi y Moreno Lazo Eder Job. (2009). **Producción de frutos de guayaba (Psidium guajava L.) Variedad Taiwan 1, utilizando diferentes programas de Fertilización de N-P-K.** Tesis de Licenciatura. *Facultad de Ciencias Agronomicas, Departamento de Fitotecnia.* Universidad de el Salvador. 80 pp.
- Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). **Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana.** *Revista Latinoamericana de Microbiología.* 42:131-143.
- CEIEGDRUS. (2007). **Comité Estatal de Información Estadística y Geográfica para el Desarrollo Rural Sustentable.** “Boletín estadístico del Sector Agropecuario, 2004”.
- Chen Nan, Feng Chuapnping y Li Miao. (2012). **Fluoride removal on Fe-Al impregnated granular ceramic adsorbent from aqueous solution.** *Springer: Clean Techn Environ Policy*, DOI 10.1007/s10098-013-0659-6.
- Chiban Mohamed, Soudani Amina, Sinan Fouad y Persin Michel. (2011). “**Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly Carpobrotus edulis plant**”. *ELSERVIER: Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82: 267–276.
- Cortés Martínez Raúl. (2007). **Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol.** Tesis Doctorado en Ingeniería en Ciencias del Agua. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México Centro Interamericano de Recursos del Agua. Toluca, Estado de México, México. 182 pp.
- CONAF. (2000). Corporación Nacional Forestal. **Aserrín.** <http://alternativasquemass.conaf.cl/fichas/ficha13.pdf> . Colombia. Ficha 13. Consulta Noviembre 2012.
- Contreras Q. Héctor J., Trujillo P. Hugo A. y *et al.*(2010). **Espectroscopia ATR-FTIR de Celulosa: Aspecto Instrumental y Tratamiento Matemático de Espectros.** *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal, e-Gnosis*, Vol.8 (9):1665-5745.
- Daifullah A.A.M., Yakout S.M. y Elreefy S.A.. (2007). **Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO4-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw.** *ScienceDirect, Elsevier: Journal of Hazardous Materials*, 147:633-643.
- Dandan Lu , Qilin Cao , Xiaomin Li , Xiuju Cao , Fang Luo , Wenjing Shao. (2009). **Kinetics and equilibrium of Cu (II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents.** *Science Direct: Elsevier Hidrometallurgy*, 52: 145-152.
- Dayananda Desagani, Sarva V. R., Prasad Sivankutty V., Arunachalam J. y Ghosh Narendra N.. (2014). “**Preparation of CaO loaded mesoporous Al₂O₃: Efficient adsorbent for fluoride removal from water**”. *EL SERVIER. Chemical Engineering Journal* 248: 430-439.

BIBLIOGRAFÍA

- Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr. and Philip H. Steele. (2005). “**Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin a biosorbent**”. *El SERVIER: Journal of Colloid and Interface Science*, 297: 489-504.
- El Fels Loubna, Zamama Mohamed y *et al.*(2014). **Assessment of biotransformation of organic matter during co-composting of sewage sludge-lignocelulosic waste by chemical, FTIR analyses, and phytotoxicity tests.** *Elservier: International Biodeterioration and Biodegradation*, 87: 128-137.
- Eugenia Rodríguez Liz M.. (2005). **Determinación de los componentes químicos de la madera de pino blanco (*Pinus pseudostrobus* lindl) proveniente de la finca las Victorias, Patzún, Chimaltenango.** *Tesis de Licenciatura.* Facultad de Ingeniería Química. Universidad de San Carlos de Guatemala. Guatemala. 90 pp.
- Fengel D. Wenger G. (1984). **Wood Chemistry, ultrstructure, reactions.** *Walter de Gruyter.* Editorial Berlín. New York.
- Figueruelo Juan E. y Marino Dávila Martín. (2004). **Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales.** *Editorial Reveté.* Barcelona, España. 591 pp.
- Flores Vásquez, J. L., et al. (2001). **Biorremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando biosorción.** *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geograficas.* 4 (7).
- Foo K.Y. y Hameed B.H.. (2010). “**Insights into the modeling of adsorption isotherm systems**”. *EL SERVIER. Chemical Engineering Journal* 153: 2-10.
- FUSDA. (2008). **El agua en México. Medio ambiente y desarrollo: hacia un manejo sustentable del agua.** <http://www.fusda.org/revista11pdf/Revista11%20-5ELAGUAENMEXICO%20.pdf>. 11 (5): 43-55. Consultado Diciembre 2012.
- FRUCASA. (2009). “**Estudio Orientado a identificar las necesidades de infraestructura logística en la cadena de suministro de la guayaba para la exportación a Estados Unidos.**” *FRUTICULTORES DE CALVILLO, S.A. DE C.V.* 12 pp.
- Galicía Chacón Luis, Molina Frechero Nelly, et al. (2011). **Análisis de la Concentración de Fluoruro en agua potable de la Delegación Tláhuac, Ciudad de México.** *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal, Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 27(4): 283-289.
- García Díaz Lidia E. y Trejo Vázquez Rodolfo. (2007). **Monitoreo de fluoruros en agua en la ciudad de Aguascalientes.** *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal, Conciencia Tecnológica* (39-40). Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Aguascalientes, México. 7-11 pp.
- García-Sánchez J.J, Martínez-Miranda V., Solache-Ríos M. (2013). “**Aluminum and calcium effects on the adsorption of fluoride ions by corrosión Products**”. *EL SERVIER: Journal of Fluorine Chemistry.* 145: 136-140.
- Ghani, Wan Azlina W.A. K., Mohd A., Da Silva Gabrie y *et al.*. (2013). “**Biochar production from waste rubber-wood-swdust and its potential use in Csequestration: Chemical and physical characterization.**” *EL SERVIER. Industrial Crops and Products*, 44: 18-24.

BIBLIOGRAFÍA

- Ghanizadeh G., Ehrampoush M. H., Ghaneian M.T.. (2010). **Application of iron impregnated activated carbon for removal of arsenic from water.** *IRAN JOURNAL ENVIRONMENTAL HEALTH SCI. ENG.*, Vol. 7 , No. 2, 145-156.
- Ghorai, S. y K.K. (2005). **Pant, Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina.** *Sep. Purif. Technol.* 42: 265–271.
- Ghosh Aniruddha, Mukherjee Kakali y *et al.* (2012). **Sources and toxicity of fluoride in the environment.** *Springer: Res. Chem. Intermed.* DOI 10.1007/s11164-012-0841-1
- Gómez M.L., Blarasin M. T. y Martínez D. E.. (2009).**Arsenic and fluoride in a loess aquifer in the central area of Argentina.** *Springer: Environ Geol.*, 57: 143-155
- González Pimentel Mario Roberto. (2005). **Determinación de la composición química de la madera del pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schltdl*) procedente de plantación en Cucanjá, Tukurú, Alta Verapaz.** *Tesis de Licenciatura.* Facultad de Ingeniería Química. Universidad de San Carlos de Guatemala. Guatemala. 111 pp.
- Goswami Aparajita y Purkait Mihir K., (2012). **The defluoridation of water by acidic alumina.** *ELSERVIER: Chemical Engineering Research and Desing*, 90: 2316-2324.
- Grágeda Z. Mario y Montesinos Susana. (2011). **Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido y análisis de fractura de una aleación de Cu-Al.** Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería de los Materiales, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile. http://cabierta.uchile.cl/revista._Consulta Enero 2013.
- Grijalva Haro M. Isabel, Barba Leyva M. Elena y Laborín Alvarez Arturo. (2001). **Ingestión y excreción de Fluoruros en niños de Hermosillo, Sonora, México.** Instituto Nacional de Salud Pública Cuernavaca, Morelos. *Salud Pública de México*, 43 (2).
- Herrera Fernández Ana Cristina. (2011). **Composición química de la madera Mamea Americana L.** *Tesis Licenciatura.* Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 56 pp.
- Hernández Montoya Virginia, Bueno López J. I., Sánchez Ruelas Ana M., et al. (2003). **Fluorosis y caries dental en niños de 9 a 11 años del Estado de Aguascalientes, México.** *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 19(4). Instituto Tecnológico de Aguascalientes y el Instituto de Salud del Estado de Aguascalientes. Aguascalientes, México. 197-204 pp.
- Hernández Montoya V., Ramírez Montoya L.A., Bonilla Petriciolet A. y Montes Moran M..(2012). **“Optimizing the removal of fluoride from water using new carbons obtained by modification of nut shell with a calcium solution from egg shell.”** *Biochemical Engineering Journal.* ISSN 1369-703 pp.
- Hidalgo Vázquez Aurora R.. (2010). **Biosorción de plomo y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas marinas (alginato de calcio).** *Tesis Licenciatura.* Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 80 pp.
- Ho Yuh-Shan. (2004).”**Selection of optimum sorption isotherm**”. *Letters to the Editor/ Carbon*, 42: 2113-2130.

BIBLIOGRAFÍA

- Hocking M. B., Hocking D. and Smyth T. A.. (1980). **Fluoride distribution and dispersion processes about an industrial point source in a forested coastal zone.** *Water, Air, and Soil Pollution*, 14: 133-157.
- Huang Xianai, Kocaefe Duygu, Kocaefe Yasar, Boluk Yaman, Pichette Andre.(2012). “**Study of the degradation behavior of heat-treated Jack pine (Pinus banksiana) under artificial sunlight irradiation**”. *EL SERVIER. Polymer Degradation and Stability*, 97: 1197-1214.
- Hülya Karadede-Akin y Erhan Ünlü. (2007). **Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, Fish and Some Benthic Organisms from Tigris River, Turkey.** *Springer: Environ Monit Assess*, 131:323–337.
- Hurtado Jiménez Roberto y Gardea Torresdey Jorge. (2005). **Estimación de la Exposición a fluoruros en los altos de Jalisco, México.** Instituto Nacional de Salud Pública Cuernavaca, Morelos. *Salud Pública de México*, 47 (1).
- INEGI. (1999). **II Medio Ambiente y Recursos Naturales.** Estadísticas del Medio Ambiente México 1999. http://www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/sociodemografico/medioambnal/1999/amb1999.html. Consulta Diciembre 2012.
- Iruretagoyena Marcelo Alberto. (2012). “**Salud Dental, para todos. El fluoruro en el agua: Una apreciación global.**” Buenos Aires, Argentina. http://www.sdpt.net/SAP/fluoruro_en_el_agua.htm. Consulta Junio 2013.
- IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition. (1997). **Specific surface area (in surface chemistry).** <http://goldbook.c60.kiev.ua/S05806.pdf> . Consulta Enero 2013.
- Jiménez Nuñez M.L., Solache Ríos M., Chávez Garduño J. y Olguín Gutiérrez M.T.. (2012). **Effect of grain size and interfering anion species on the removal of fluoride by hydrotalcite-like compounds.** *Chemical Engineering Journal*,181-182: 371-375.
- Jiménez Becerril, J., Solache Ríos, Marcos y García Sosa, I.. (2012). **Fluoride removal from Aqueous Solutions by Boehmite.** *Journal Water Air Soil Pollution*, 223: 1073-1078.
- Kamble y *et al.* (2009). “**Defluoridation of drinking water using chemically modified bntonite clay**”. *Desalination*, 249: 687-693.
- Khan Mazhar Nazeeb y Ravikumar A..(2013) “**Role of Alkalinity for the Release of Fluoride in the Groundwater of Tiruchengode Taluk, Namakkal District, Tamilnadu, India.**” *Chemical Science Transactions*. DOI:10.7598/cst2013.037.
- Klumpp Andreas, Klumpp Gabriele, Domingos Marisa y Días Da Silva Márcia. (1996). **Fluoride impact on native tree species of the atlantic forest near Cubatao, Brazil.** *Water, Air, and Soil Pollution*, 87: 57-71.
- Kumar Yadav Asheesh, Abbassi Rouzbeh, Gupta Asha, Dadashzadeh Mohammad. (2013). “**Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat**”

BIBLIOGRAFÍA

- straw,sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane”. *EL SERVIER. Ecological Engineering*, 52:211-218.”.
- Leyva Ramos, R., Ovalle Turrubiarres, J. y Sánchez Carrillo, M. A. (1999). **Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminium-impregnated carbón.** *Elservier: Carbon*, 37: 609-617.
- Li Chen, y *et al.* (2009). “**Granulation of Fe-Al-Ce nano-adsorbent for fluoride removal from drinking water by spray coating on sand in a fluidized bed.**” *Powder Technol.*, 193: 59-64.
- Li Wei, Cao Chang-Yan, Wu Liang-Yan, Ge Mao-fa, Song Wei-Guo. (2011). “**Superb fluoride and arsenic removal performance of highly ordered mesoporous aluminas**”. *EL SERVIER. Journal of Hazardous Materials*, 198: 143-150.
- Lito Patricia F., Aniceto José P. S. y Silva Carlos M.. (2012). **Removal of anionic pollutants from waters and wastewaters and materials perspective for their selective sorption.** *Springer: Water Air Soil Pollution*, DOI 10.1007/s11270-012-1346-7.
- Liu Ruiping, Gong Wenxin, Lan Huachun, Yang Tianming, Liu Huijuan y Qu Jiuhui. (2012). **Simultaneous removal of arsenate and fluoride by iron and aluminum binary oxide: Competitive adsorption effects.** *Separation and Purification Technology*, 92:100-105.
- López Leal M. A. (2009). **Aprovechamiento de los residuos del procesamiento de la Madera (aserrín de pino) para tratamiento de aguas contaminadas con arsénico.** *Tesis Licenciatura.* Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 64 pp.
- Macek Tomas y Mackova Martina. (2011). **Potencial of Biosorption Technology.** *Springer*, (2):7-8 pp.
- Macleon D.C., Schneider R.E., Hansen K. S. and Troiano J. J.. (1989).**Effects of simulated acid rain on uptake, accumulation, and retention of fluoride in forage crops.** *Water, Air, and Soil Pollution*, 43:191-198.
- Maliyekkal, S.M. , Sharma, A.K., Philip, L.. (2006). **Manganese-oxide-coated alumina: a promising sorbent for defluoridation of water.** *Water Res.* 40: 3497–3506.
- Maliyekkal, S.M. , Shukla Sanjay., Philip, L. and Nambi I. M. (2008). “**Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules**”. *EL SERVIER. Chemical Engineering Journal*. 140: 183–192.
- Manahan, Stanley E. (2007).**Introducción a la Química Ambiental. Reimpresión.** *Editorial Reverté.* España. 725 pp.
- Marín Rangel Vania Marylin. (2011). **Biosorción de arsénico (V) en biomasa de *Trichoderma atroviride* Cultivada sobre residuos de limón criollo (*Citrus aurantifolia* var. *swingle*).** *Tesis Maestría Ciencias Biológicas.* Facultad de Químico Farmacobiología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 86 pp.
- Martín Lara María A.. 2008. **Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados.**Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 424pp.

BIBLIOGRAFÍA

- Martínez Acosta José Crispín. (2004). **Efectos Económicos de la Industria Mueblera para el caso del empleo en el municipio de Hidalgo, Michoacán.** *Diplomado opción a Titulación. “Desarrollo, Planeación Estratégica y Finanzas Locales”.* Artículo Científico. Facultad de Economía Vasco de Quiroga. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 19 pp.
- Martínez Pérez R. , Pedraza Bucio F., Apolinar Cortéz J., López Miranda J., Rutiaga Quiñones J. G.. (2012). **Poder Calorífico y Material Inorgánico en la corteza de seis árboles frutales.** *Revista Chapingo. Serie Ciencias Forestales y del Ambiente.* 8 (3): 375-384.
- Metcalfe y Eddy. (2004). **Wastewater Engineering Treatment and Reuse.** Cuarta Edición. Mac Graw Hill. Singapur. 1820 pp.
- Michalak Izabela y Chojnacka Katarzyna. (2012). **Effects of anions on the biosorption of microelement cations by macroalga *Enteromorpha prolifera* in single- and multi-metal systems.** *Chinese Science Bulletin, Chemical Biology,* 57 (7): 736-743.
- Mohan D. y Chander, S.. (2001). **Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons,** *Colloids Surf. A.,* 177:183–196.
- Mohan D., Pittman Jr. C.U., Steele P.H.. (2006). **Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignina biosorbent.** *Journal Colloid Interface Sci.,* 297: 489–504.
- Montgomery D.C. (2005). **Diseño y análisis de Experimentos.** (Segunda edición). (Limusa Wiley, Ed.) México: 686 pp.
- Moreno Virgen Ma. del Rosario, Tovar Gómez Rigoberto y *et al.* **“Applications of Activated Carbons Obtained from Lignocellulosic Materials for the Wastewater Treatment”.** *Selected Works of Adrian Bonilla-Petriciolet,*(4):57-75.
- Muñiz Pereyra Francisco José. (2006). **Calidad del agua.** CONAGUA México DF a 17 de Marzo del 2006 <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacg/e/foro4/17marzo/supply/calidad.pdf> Consulta Noviembre 2012.
- Musapatika Tongesai Evans. (2010). **“Use of low cost adsorbents to treat industrial wastewater”.** *The requirements for the degree of Master of Science in Engineering. Faculty of Engineering and the Built Environment. University of the Witwatersrand. Johannesburg, South African.*184p.p.
- Musapatika Evans T., Singh Ruella, Moodley Krishnie, Nzila Charles, Onyango Maurice S. y Ochieng Aoyi. (2012). **“Cobalt removal from wastewater using pine sawdust”.** *Academic Journals. African Journal of Biotechnology,*11(39): 9407-9415.
- Mustafa T. Yagub & Tushar Kanti Sen y H. M. Ang. (2012) **.Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves.** *Springer: Water Air Soil Pollution,* 223:5267–5282.
- Nan Chen, Zhenya Zhang, Chuanping Feng y *et al.*(2010). **Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption.** *ScienceDirect, Elsevier: Journal of Colloid and Interface Science,*348: 579-584.
- Nazari Mahdi, Halladj Rouenin. (2014). **“Adsorptive removal of fluoride ions from aqueous solution by using sonochemically synthesized nanomagnesia/alumina adsorbents: An experimental and modeling study”.** *EL SERVIER. Journal of the Taiwan Institute*

BIBLIOGRAFÍA

- of Chemical Engineers*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.05.020>. Consulta Junio 2014.
- NORMA MEXICANA. (2001). NMX-AA-036-SCFI-2001. **Análisis de Agua- Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- Método de prueba (Cancela la NMX-AA-036-1980)**. *Secretaría de economía*. <http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>. Consulta Febrero 2013.
- NORMA MEXICANA. (1981). NMX-AA-074-SCFI-1981. **Análisis de Agua-Determinación del ion sulfato**. *Secretaría de economía*. <http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>. Consulta Febrero 2013.
- NORMA MEXICANA. (2001). NMX-AA-077-SCFI-2001. **Análisis de Aguas- Determinación de fluoruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas**. *Secretaría de economía*. <http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>. Consulta Diciembre 2012.
- NORMA OFICIAL MEXICANA. (1994). **NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que se debe someterse el agua para su potabilización**. *Secretaría de Salud*. <http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>. Consulta Diciembre 2012.
- NORMA OFICIAL MEXICANA.(2002). **NOM-201-SSA1-2002. Productos y Servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias**. *Secretaría de Salud*. <http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>. Consulta Diciembre 2012.
- Orea Igarza U., Cordero Machado E. y Gómez Marín R.. (2006). **Estudio comparativo de la composición química de la corteza de tres especies de eucaliptos a tres alturas del fuste comercial**. *Redalyc: Quebracho. Revista de Ciencias Forestales, ISSN: 0328-0543*. No 13: 44-55.
- Ortega Guerrero M. Adrian. (2009). **Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México**. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26 (1): 143-161.
- Páez Sánchez Alejandra. (2008). **Evaluación de la concentración de arsénico y calidad del agua subterránea en función de su manejo en la cuenca de Cuitzeo, Michoacán**. *Tesis de Licenciatura*. Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 66 pp.
- Prado Martínez Maribel, Anzaldo Hernández José, Becerra Aguilar Bruno y *et al.*. (2012). **Caracterización de hojas de mazorca de maíz y de bagazo de caña para la elaboración de una pulpa celulósica mixta**. *Redalyc: Madera y Bosques, ISSN 18(3): 37-51*.
- PROY-NOM-040-SSA1-2000. (2000). **Bienes y servicios. Sal yodada y sal yodada fluorurada. Especificaciones sanitarias**. *Secretaría de Salud*. <http://www.economia-noms.gob.mx/noms/inicio.do>. Consulta Diciembre 2012.
- Quiao Junlian,Cui Zimin, SunYuankui, Hu Qinghai y Guan Xiaohong. (2013). **Simultaneous removal of arsenate and fluoride from water Al-Fe (hydr)oxides**. *Springerlink: Front. Environmental Science Eng.*, DOI 10.1007/s11783-013-0533-0.

BIBLIOGRAFÍA

- Qiong Liu, Huaming. Guo y Yue Shan. (2010). **Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous solution.** *ScienceDirect, Elsevier: Journal of Fluorine Chemistry*, 131: 635-641.
- Quantachrome Instruments. (2006). **Área de medición de partículas de superficie por parte de Gas sorción.** <http://www.quantachrome.com/gassorption/index.html>. Consulta Enero 2013.
- Ramalho R.S.(1996). **Tratamiento de Aguas Residuales.** Reimpresión 2003. *Editorial Reverté.* España 705 pp.
- Rao C. R. Nagendra y Karthikeyan Janakiraman. (2012). **Removal of Fluoride from Water by Adsorption onto Lanthanum Oxide.** *Springer: Water Air Soil Pollution*, 223:1101–1114.
- Rutiaga Quiñones J. G.. (2001). **Chemische und biologische Untersuchungen zum Verhalten dauerhafter Holzarten und ihrer Extrakte gegenüber holzabbauenden Pilzen.** Buchverlag.
- SAGARPA-CONACYT. González Padilla J. Luis, Hernández Díaz J. M. y Paz Arreola Jaime. (2012). “ANEXO B. DEMANDAS DEL SECTOR 2012-9: **“Evaluación y validación de variedades y selecciones existentes en México, manejo fitosanitario y nutrición del guayabo (*Psidium guajava* L.) para una producción sustentable”.** CONVOCATORIA 2012-9 Fondo Sectorial de Investigación en materia Agrícola, Pecuaria, Acuicultura, Agrobiotecnología y Recursos Fitogenéticos. 14 pp.
- Salah Benyoucef y Moussa Amrani. (2011). **Removal of phosphorus from aqueous solutions using chemically modified sawdust of Aleppo pine (*Pinus halepensis* Miller): Kinetics and isotherm studies.** *Springer: Environmentalist*, 31: 200-207.
- Salehian Peyman, Karimi Keikhosro, Zilouei Hamid y Jeihanipour Azam . (2013). **“Improvement of biogas production from pine wood by alkali pretreatment”.** *EL SERVIER. Fuel*, 106: 484-489.
- Salifu A., Petrusevski B., Ghebremichael K., Modestus L., Buamah R., Aubry C., Amy G.L.. (2013). **“Aluminum (hydr)oxide coated pumice for fluoride removal from drinking water: Synthesis, equilibrium, Kinetics and mechanism.”** *Chemical Engineering Journal*. 228: 63, 74.
- Sciban M. y Klasnja M. (2004). **Wood sawdust and Wood originate materials as adsorbents for heavy metal ions.** *Springer: Holz Roh Werkst* 62: 69-73.
- Sidiras D., Batziras F., Schroeder E., Ranjan R. y Tsaptsis M.. (2011). **“Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems.”** *EL SERVIER. Chemical Engineering Journal*, 171: 883-896.
- SEMARNAT. (2011). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. **Anuario Estadístico de Producción Forestal 2011.** Distrito Federal, México. 222 pp.
- Secretaría de Salud. (2004). **Centro Nacional de Vigilancia Epidemiológica y Control de Enfermedades de la Secretaría de Salud.** Impactos Entre aguas subterráneas y otros componentes del ambiente en México.
- Secretaría de Salud. (2011). **Criterio actual con base en la información de la dirección general de calidad sanitaria de bienes y servicios, resultados de la encuesta nacional de caries dental y de los resultados del monitoreo geohidrológico de la Gerencia de aguas subterráneas de la Comisión Nacional del Agua.**

BIBLIOGRAFÍA

- http://www.cenavece.salud.gob.mx/programas/interior/saludbucal/descargas/pdf/mapa_sal_fluor_2011.pdf. Dirección General de Información en Salud, *Estimaciones con base en las Proyecciones de la Población de México 2011*. Comisión Nacional del Agua. Subdirección General Técnica. Gerencia de Aguas Subterráneas. 89 pp.
- Sinha S., Saxena R. y Singh S. (2000). **Fluoride Removal from Water by *Hydrilla verticillata* (l.f.) Royle and its toxic effects**. Springer: *Bulletin of Environmental contamination and toxicology*. 65: 683-690.
- Sol Benitez Anibal. (2013). **Evaluación de la calidad del agua potable en Acámbaro y Jerécuaro, Guanajuato**. Tesis para obtención de grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Facultad Biología. Facultad de Ingeniería Civil. Facultad de Ingeniería Química. Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 121 pp.
- Soumen Dey, Saswati Goswami y Uday Chand Ghosh. (2004). **Hydrous ferric oxide (HFO) – a scavenger for fluoride from contaminated water**. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158: 311–323.
- Sujana, M.G., Thakur R.S. y Rao S.B. (1998) “**Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge**”. *J. Colloid Interface Sci.* 206 :94–101.
- Sujana, M.G., Soma, G., Vasumathi, N. y Anand, S.. (2009). **Studies on fluoride adsorption capacities of amorphous Fe/Al mixed hydroxides from aqueous solutions**. *Elsevier: Journal of Fluorine Chemistry*, 130: 749-754.
- Suteu D. y Zaharia C. (2011). **Sawdust as Biosorbent for Removal of Dyes from Wastewaters. Kinetic and Thermodynamic Study**. *Chemical Bulletin of “plitehnica” University of Timisoara, Series of Chemistry and Environmental Engineering*. Rumania. 56 (70): 85-88.
- Tandy Susan, Healey John R., Nason Mark A., y *et al.*. (2010). **FT-IR as an alternative method for measuring chemical properties during composting**. *Elsevier: Bioresource Technology*, 101: 5431-5436.
- TAPPI. (2000). Technical Association of the Pulp and Paper Industry, **Test Methods (2000-2001)**. TAPPI Press. Atlanta, USA.
- TAPPI. (2000a). Technical Association of the Pulp and Paper Industry, **Test Methods T 264 cm-97**. Preparation of wood for chemical analysis. TAPPI Press. Atlanta, USA.
- T203 cm-99. (1999). **Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp**. *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*. Chemical Properties Committee of the Process and Product Quality Division. 5 pp.
- T222 om-11. (2011). **Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*. Chemical Properties Committee of the Process and Product Quality Division. 5 pp.
- Tchomgui-Kamga Eric, Alonzo Véronique, P. Nansou-Njiki Charles, Audebrand Nathalie, Ngameni Emmanuel, Darchen André. (2010). **Preparation and characterization of charcoals that contain dispersed aluminum oxide as adsorbents for removal**. *ScienceDirect, Elsevier: Journal of Carbon*, 48: 333-343.
- Tenorio Rivas Germán. 2006. **Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna**. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 309 pp.

BIBLIOGRAFÍA

- Teutli Sequeira, Solache Rios Marcos y Balderas Hernández P. (2011). **Modification Effects of Hematite with Aluminum Hydroxide on the Removal of Fluoride Ions from Water.** *Springer: Water Air Soil Pollution*, DOI 10.1007/s11270-011-0860-3.
- Trejo Vázquez Rodolfo y Hernández Montoya Virginia. (2007). **Selección Preliminar de Adsorbentes para remover fluoruros del Agua.** *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal, Conciencia Tecnológica* (33). Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Aguascalientes, México. 7-11 pp.
- Trejo Vázquez Rodolfo. (2005). **Posibles efectos en la salud humana por ingestión excesiva de Fluoruros.** *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal, Conciencia Tecnológica* (27-30). Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Aguascalientes, México.
- Treviño Díaz Jesús Roberto, Trejo Vázquez Rodolfo y García Díaz Esmeralda. (2008). **Contaminación aguda por fluoruros en Aguascalientes.** *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal.* Instituto Tecnológico de Aguascalientes. (36): 11-14.
- Vaishali Tomar, Surendra Prasad y Dinesh Kumar. (2014). **Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using *Citrus limonum* (lemon) leaf.** *Elservier: Microchemical Journal*, 112: 97-103.
- Valencia Leal Selene A.. (2012), **Aprovechamiento de los residuos de guayaba (*psidium guajava*) para la disminución de los niveles de fluoruro en agua.** *Tesis Licenciatura.* Facultad Biología. Facultad de Químico Farmacobiología. Instituto de investigaciones Químico-Biológicas. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 56 pp.
- Vieira H.S. F. Regine y Volesky Boya. (2000). **Biosorption: a solution to pollution.** *Springer: International Microbiology*, (3): 17-24.
- Vinodhini V. y Das Nilanjana. (2009). **Mechanism of Cr (VI) Biosorption by Neem Swadust.** *American-Eurasian Journal of Scientific Research: Environmental Biotechnology Divisions*, 4 (4): 324-329.
- Viswanathana Natrayasamy, Meenakshib S.. (2010). **“Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite”.** *EL SERVIER. Journal of Hazardous Materials*, 178:226-232.
- Walpole, R. E., Myers, R. H., Myers, S. L., & Ye, K. (2007). **Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias** (Octava ed.). (L. M. Castillo, Ed.) México: *Pearson, Prentice Hall.*
- Wahab Mohamed Ali, Jellali Salah y Jedidi Naceur. (2010). **Amonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling.** *Elservier: Bioresource Technology*, 101: 5070-5075.:
- Wen-Xin Gong, Jiu-Hui Qu, Rui-Ping Liu, Hua-Chun Lan..(2012) **Adsorption of fluoride onto different types of aluminas.** *Elservier: Chemical Engineering Journal*, 189-190 y 126-133.
- Xi Zemin y Chen Baoliang. (2014). **“ Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons form aqueous solution by rw and modified plant residue material as biosorbents.”** *Sciencedirect. Journal of Environmental Sciences*, 26: 737-748.

BIBLIOGRAFÍA

- Xiang Wei, Zhang Gaoke, Zhang Yalei, Tang Dandan y Wang Junting.(2014) “**Synthesis and characterization of cotton-like Ca-Al-La composite as an adsorbent for fluoride removal.**” *EL SERVIER. Chemical Engineering Journal*, 250: 423-430.
- Xie Y., Krause A., Mai C., Militz H.m y *et al.*. (2005).“**Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4, 5-dihydroxyethyleneurea**”. *EL SERVIER. Polymer Degradation and Stability*, 89: 189-199.
- Zapién Serrano, Leonor. (2013). **Biosorción de Cr (VI) en solución acuosa utilizando cáscara de membrillo, en un sistema por lotes.** *Tesis para obtención de grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental.* Facultad Biología. Facultad de Ingeniería Civil. Facultad de Ingeniería Química. Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 122 pp.
- Zeta-Meter, Inc.(2014) **Potencial Zeta: un curso complete en 5 minutos.** Ficha técnica equipo Zeta-Meter 3+. www.zeta-meter.com. Consulta Agosto 2014.
- Zhao Yaping, Li Xiuyan y *et al.*. (2008). **Fouride removal by Fe (III)-loaded ligand exchange cotton cellulose adsorbent from drinking water.** *ScienceDirect, Elsevier: Carbohydrate polymers*, 72: 144-150.

APÉNDICES

A.1 Reactivos y Patrones

- **Fluoruro de Sodio Anhidro (NaF).**
- **Disolución madre de fluoruro (100 mg F⁻/L).** Pesar con precisión 0.2210 g de Fluoruro de Sodio Anhidro y aforar a 1 L con agua y almacenar en botella de polietileno. Uso reactivo no más de 48 horas.
- **Disolución patrón (10 mg F⁻/L).** Diluir 100 ml de la disolución Madre con 1 L de agua, almacenar en botella de polietileno. Uso reactivo no más de 48 horas.
- **Reactivo de zirconilo en medio ácido.** Pesar con precisión cloruro de zirconilo octahidratado 0.133 g y disolver en 25 ml de agua destilada. Añadir 350 ml de Ácido clorhídrico concentrado y aforar a 500 ml de agua destilada.
- **Disolución SPANDS.** Se pesa 0.958 g de 2 (Parasulfofenilazo) 1,8-dihidroxi-3,6 naftalendisulfonato de sodio (SPADNS); y disolver en agua y aforar a 500 ml. Esta disolución es estable por tiempo indefinido, si se protege de la luz solar. Almacenar en frasco ámbar.
- **Reactivo Zirconilo Medio Ácido- SPADNS.** Para preparar el reactivo de zirconilo en medio ácido-SPADNS; se debe mezclar volúmenes iguales de disolución de SPANDS y reactivo de zirconilo en medio ácido. Relación 1:1 en volumen.
- **Disolución de referencia.** Tomar una alícuota de 10 ml de la disolución de reactivo Zirconilo Medio Ácido- SPADNS y aforar a 100 ml con agua. Diluir 7 ml de ácido clorhídrico concentrado y aforarlo a 10 ml con agua, agregar a la disolución anteriormente indicada. La disolución resultante, es usada para ajustar el punto de referencia cero del espectrofotómetro y tiene una durabilidad de 1 año.
- **Cloruro de Aluminio al 0.05 M.**

A.2 Preparación y tratamiento del biosorbente

Se realizó la preparación del biosorbente, figura 58. En el que consistió en el lavado y la remoción de residuos como la viruta. Se procedió al secado a una temperatura ambiente de 25 °C. Posteriormente se realiza el tamizado para obtener tamaños entre 0.5 y 1 mm.



Figura 58. Preparación biosorbentes.

Se definieron los agentes químicos y la metodología que se utilizarán para el tratamientos de los biosorbentes con AlCl_3 , en un sistema a reflujo; figura 59.



Figura 59. Modificación de aserrín.

A.3 Caracterización del biosorbente

A.3.1 Análisis de espectroscopía infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR).

Con el propósito de conocer los grupos funcionales del Aserrín de pino ($1R-AlCl_3$), se realizará el análisis de espectroscopía infrarrojo. La muestra utilizada para el análisis fue triturada con licuadora y fue tamizado para obtener partículas < a 0.5 mm, es decir, fino polvo. Posteriormente las muestras se colocaron a secado en estufa durante 24 horas a 60 ° C y después se pasó al desecador para enfriar. Para la lectura en el espectrofotómetro, se pesarán para cada pastilla 0.3 g de KBr seco, y 0.003 gr de muestra de aserrín de SwtN, Swt-Al, SwtF. Después se comprimirán con una fuerza de 4 ton. por un min. Las muestras se analizarán en un espectrofotómetro FTIR (figura 60) marca Bruker® Modelo Tensor 27. El rango de frecuencias empleado será el comprendido entre 200 y 4000 cm^{-1} .



Figura 60. Espectrofotómetro FT-IR

A.3.2 Caracterización fisicoquímica del aserrín (Pinus Michoacana).

❖ Humedad

$$\%H = \frac{Ph - Ps}{Ph} \times 100 \dots\dots Ec. 10$$

$$Ps = Pt - Pc \dots\dots\dots Ec. 11$$

Ph = peso húmedo (muestra de harina madera)

Pc = peso de placa cristal a peso constante

Pt = peso total de placa con muestra seca a peso constante

Ps = Diferencia entre Peso total (Pt) y Peso de placa de cristal (Pc)

❖ **Ceniza**

En el trabajo realizado por Aguilar-Avila (2010) y Bernabé Santiago (2008) por la norma T 211 om-93 (TAPPI 200); indican el procedimiento para la obtención de cenizas. Realizarlo de manera gravimétrica, quemar cuidadosamente las muestras de aserrín, y calcinar en una mufla 3h a 525°C (+ 2) utilizando crisoles de níquel, dejar enfriar para transferir los crisoles a un desecador para atemperarse hasta 25°C (+ 2), y pesar después de 30 minutos. Calcular los resultados:

Obtención de resultados:

$$\%Cenizas = \frac{W_{residuo}}{P_{sc}} \times 100 \dots \text{Ec. 12}$$

$$W_{residuo} = P_t - P_c \dots \text{Ec. 13}$$

$$P_{sc} = \left(1 - \frac{\%H}{100}\right) \times P_h$$

Ph= peso húmedo (muestra de harina madera)

Pc= peso del crisol a peso constante

Pt= peso total de crisol con cenizas a peso constante

Psc= peso seco calculado

%H= porcentaje de humedad

❖ **Determinación de celulosa, hemicelulosa, lignina y sustancias extraíbles**

Lignina. El contenido de lignina presente en la madera se desarrolla siguiendo el método correspondiente a la norma TAPPI 222, donde se agrega 72% de ácido sulfúrico y ácido bromhídrico al 40 % , donde se hidrolizan los polisacáridos en oligosacáridos y en la segunda se rompen los oligómeros en monosacáridos. Posteriormente se deja reposar por 2 horas, y se agregaran 100 ml de agua destilada y se deja hervir por 5 minutos y se filtra en embudos Buchner. Se realiza un lavado de muestra y se deja a peso constante en una estufa a 103°C.

Holocelulosa. Se desarrolla por el método de Wise , desarrollado en 1946, que consiste en tratar el material con una disolución de clorito sódico, para tratar de determinar los hidratos de carbono, sin distinguir entre los provenientes de la celulosa y de la hemicelulosa, adicionar ácido acético, mantener matraces tapados y realizar en baño de agua a 75 °C. Añadir en cada hora clorito de sodio y ácido acético, por un periodo de 4 horas. Después verter las muestra en filtros de fondo poroso con vacío para facilitar filtrado, proceder a lavar con agua destilada y acetona, y llevar la muestra a una estufa a 40 °C hasta peso constante.

Sustancias extraíbles. Se aplica para una extracción sucesiva sólido-líquido en equipo Soxhlet con los siguientes solventes: ciclohexano (CH), cloroformo (CF), acetona (ACE) y metanol (MET), finalmente agua caliente bajo reflujo (AC). Para los solventes orgánicos la extracción es de cuatro horas y para la extracción en agua caliente de tres horas. Los solventes fueron recuperados en un rotavapor aplicando vacío y el extracto respectivo fue colocado en un desecador hasta peso constante (Bernabé-Santiago, 2008; Herrera-Fernández, 2011). La secuencia para la extracción con Soxhlet es: a) Equipo Soxhlet, b) Extractos en solución, c) Rotavapor, d) Extractos desecados, e) Pesado de extraíbles, f) Recuperación de solventes. El cálculo para el porcentaje es el siguiente:

$$\% \text{ RESIDUOS} = \frac{W_{\text{residuo}}}{P_{\text{SCsolvente}}} \times 100 \dots\dots\dots \text{Ec. 14}$$

$$W_{\text{residuo}} = P_t - P_c \dots\dots\dots \text{Ec. 15}$$

$$P_{\text{sc}} = \left(1 - \frac{\%H}{100}\right) \times P_h \dots\dots\dots \text{Ec. 16}$$

Ph= peso húmedo (muestra de harina madera inicial colocado en dedal o para el caso del agua harina libre de solventes)

Pc= peso del matraz a peso constante

Pt= peso total de matraz con residuo a peso constante

Psc= peso seco calculado

%H= porcentaje de humedad (muestra de harina madera inicial y/o harina libre de solventes).

Celulosa. Se desarrolla a partir del método que sugiere la norma TAPPI 203 CM-99 y la metodología sugerida por González Pimentel y Eugenia Rodríguez en el 2005.

$$\%Celulosa = \left(\frac{[P.M.(P.P.F.+P.L.)]P.L.E}{P.T.M.} \right) 100 \dots\dots\dots\text{Ec. 17}$$

Donde:

P.M. = Peso anhidro de muestra tratada + tarar del papel filtro.

P.P.F. = Peso papel filtro

P.L. = Peso de lignina obtenido en la muestra

P.L.E. = Peso de harina libre de extraíbles

P.T.M. = Peso de harina total, antes de extracción de sustancias extraíbles.

A.4 Determinación de Fluoruros

A.4.1 Curva de Calibración

El método espectrofotométrico. La calibración se realizó con las indicaciones de la NMX-AA-077-SCFI-2001, establecidos para la determinación de Fluoruros. Se realizan los siguientes pasos:

1. Se preparan soluciones de 100 mg/L (disolución madre), 10 mg/L (disolución patrón) de NaF a un volumen de 500 ml, se realizan las disoluciones necesarias para obtener estándares de 0.2 mg/L a 1 mg/L con volumen de 50 ml y colocarlos en recipientes de plástico, se realiza por triplicado las mediciones obteniendo un valor promedio.
2. Se ajusta el espectrofotómetro con el blanco de reactivos a cero de absorbancia (disolución de referencia).
3. Se toma una alícuota para realizar las diluciones requeridas para su medición de cada estándar y se colocan en una celda plástica o de cuarzo para medir su absorbancia a 570 nm, adicionando 0.5 ml de su indicador de color (reactivo de Zirconilo en medio ácido-SPANDS, ver anexo A2).
3. Se inicia la calibración comenzando con la de menor concentración.
4. Se registran las lecturas de las absorbancias y se grafica la curva de calibración, con el valor de la absorbancia convirtiéndolo en la concentración de Fluoruros en mg/L.

Se obtuvo la curva de calibración como se muestra en la figura 61.

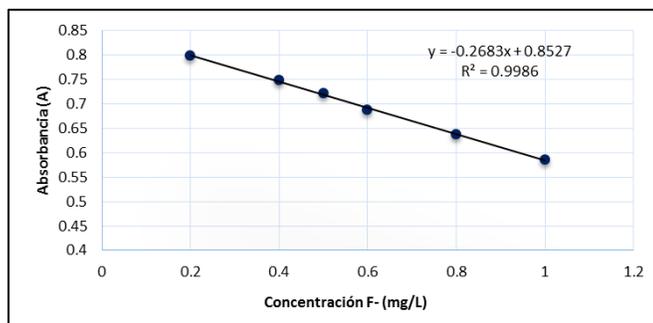


Figura 61. Curva de calibración Fluoruros.

El método potenciométrico.

1. Enjuagar los electrodos con agua desionizada y secarlos con un paño.
2. Sumergir los tres electrodos por lo menos 1 cm (½ ") en la solución de calibración. Asegurarse de que los electrodos no estén tocando el fondo del vaso.
3. Presione CAL. La pantalla mostrará "CAL" y "BUF", junto con un intermitente símbolo "~". La pantalla superior mostrará el punto de calibración (10 ppm) con la temperatura de la solución que se muestra en la pantalla inferior.
4. Si se pulsa el botón STD, los valores disponibles de calibración se mostrarán. Se elige el punto correspondiente a la primera solución de calibración, cuando el símbolo aparece CON, significa que la solución de calibración ha sido reconocida y la lectura se ha estabilizado. Pulse CFM para confirmar el primer punto de calibración, después la pantalla muestra el segundo punto de calibración, pulse STD para elegir el segundo punto de calibración. El símbolo CON indica que la segunda solución de calibración también ha sido reconocida y la lectura es estable, pulse CFM para confirmar. La calibración está ahora completa y el medidor vuelve automáticamente al modo normal de funcionamiento. Los puntos de calibración se eligen, y se utilizan soluciones patrón de 1 mg/L (HI 4010-11), 10 mg/L (HI 4010-10) donde ya están mezclados con solución TISAB II, mientras que en 100 mg/L (HI 4010 a 02) es necesario preparar la solución con TISAB II (HI 4010-00), en 50% y 50%. Se reconocerán cada una de las soluciones hasta que se estabilice y se confirme la concentración estándar, llevando al final de forma automática a la lectura.
5. En el proyecto se realizará la medición realizando la mezcla con ayuda de un agitador magnético a 100 rpm, y con la adición de TISAB II relación 1:1, es decir, en proporción 15 ml de alícuota del proceso y 15 ml de TISAB II (Bia y *et al.*, 2012; Jiménez y *et al.*, 2012). Los cálculos para la obtención de la concentración de fluoruros se realizarán a partir del factor de disolución con el que se trabajó durante la medición.

A.5 Análisis estadístico

Tabla 22. ANOVAS para caracterización fisicoquímica.

ANOVA						
	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
% CENIZAS	PARAMETRO	1	1.4294126	1.42941	742.4918	<.0001*
	Error	4	0.0077006	0.00193		
	C. Total	5	1.4371132			
pH	Swt-AI					
	PARAMETRO	4	0.01226667	0.003067	115	<.0001*
	Error	10	0.00026667	0.000027		
	C. Total	14	0.01253333			
	SwtN					
	PARAMETRO	4	0.00957333	0.002393	0.9945	0.4541
	Error	10	0.02406667	0.002407		
	C. Total	14	0.03364			
% SOLVENTE EXTRAIBLE ACETONA						
	PARAMETRO	1	1.2425119	1.24251	5.3934	0.1459
	Error	2	0.4607565	0.23038		
	C. Total	3	1.7032683			
% EXTRAIBLE AGUA CALIENTE						
	PARAMETRO	1	0.15044417	0.150444	6.5683	0.1245
	Error	2	0.04580882	0.022904		
	C. Total	3	0.19625298			
% SOLVENTE EXTRAIBLE CICLOHEXANO						
	PARAMETRO	1	0.02911724	0.029117	2.3275	0.2666
	Error	2	0.02502064	0.01251		
	C. Total	3	0.05413788			
% SOLVENTE EXTRAIBLE METANOL						
	PARAMETRO	1	5.9833646	5.98336	122.6906	0.0081*
	Error	2	0.0975358	0.04877		
	C. Total	3	6.0809004			
% LIGNINA						
	PARAMETRO	1	4.018632	4.01863	13.546	0.0665
	Error	2	0.5933329	0.29667		
	C. Total	3	4.6119648			
% HOLOCELULOSA						
	PARAMETRO	1	14.213876	14.2139	172.3637	0.0058*
	Error	2	0.164929	0.0825		
	C. Total	3	14.378805			
% CELULOSA						
	PARAMETRO	1	0.67407386	0.674074	5.2084	0.15
	Error	2	0.25884066	0.12942		
	C. Total	3	0.93291451			

Tabla 23. Comparación de medias Tukey-Kramer para caracterización fisicoquímica

COMPARACION DE MEDIAS EN PARAMETROS FISICOQUÍMICOS TUKEY-KRAMER					
	q*	Alfa (α)	Nivel	Grupo	Promedio
% CENIZAS	2.77645	0.05	% Swt-A1	A	1.39307
			% SwtN	A	0.41688
pH	SwtN				
	3.29108	0.05	pH-48 hr	A	4.4833333
			pH-5 min	A	4.4466667
			pH-4 hr	A	4.4266667
			pH-Inicio	A	4.42
			pH-24 hr	A	4.4133333
			Swt-A1		
	3.29108	0.05	pH-48 hr	A	3.6333333
			pH-24 hr	A	3.6266667
			pH-4 hr	B	3.5866667
			pH-5 min	B	3.5766667
			pH-Inicio	C	3.56
% SOLVENTE EXTRAIBLE ACETONA	4.3026	0.05	% Swt-A1	A	3.0215784
			% SwtN	A	1.9068983
% EXTRAIBLE AGUA CALIENTE	4.3026	0.05	% Swt-A1	A	2.3804629
			% SwtN	A	1.9925916
% SOLVENTE EXTRAIBLE CICLOHEXANO	4.3026	0.05	% Swt-A1	A	1.0613066
			% SwtN	A	0.8906689
% SOLVENTE EXTRAIBLE METANOL	4.3026	0.05	% Swt-A1	A	3.5007624
			% SwtN	B	1.0546708
% LIGNINA	4.3026	0.05	% Swt-A1	A	28.156563
			% SwtN	A	26.151911
% HOLOCELULOSA	4.3026	0.05	% Swt-A1	A	71.117365
			% SwtN	B	67.347236
% CELULOSA	4.3026	0.05	% Swt-A1	A	50.896808
			% SwtN	A	50.075788

Tabla 24. ANOVAS para Isotermas.

ANOVA 2 FACTORES PARA ISOTERMAS						
SISTEMA SIMPLE F⁻ Y BINARIO F/SO₄²⁻	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
	MODELO	15	7.5393375	0.502623	672.5629	<.0001*
	Error	12	0.0089679	0.000747		
	C. Total	27	7.5483054			
SISTEMA SIMPLE F⁻ Y BINARIO F/HCO₃⁻	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de Cuadrados	F Ratio	Prob > F
	MODELO	15	9.173749	0.611583	1261.475	<.0001*
	Error	12	0.0058178	0.000485	Prob > F	
	C. Total	27	9.1795668		<.0001*	

Tabla 25. Comparación de medias Tukey HSD para Isotermas

COMPARACION DE MEDIAS EN ISOTERMAS USANDO TUKEY HSD													
	Q	Alfa (α)	Nivel	Grupo		Cuadrados mínimos							
SISTEMA SIMPLE F ⁻ Y BINARIO F/SO ₄ ²⁻	4.2095	0.05	SIMPLE 100 mg/L	A			1.584						
			BINARIO 100 mg/L		B		1.4006						
			SIMPLE 80 mg/L			C		1.2815					
			BINARIO 80 mg/L				C	1.226					
			BINARIO 60 mg/L					D	1.04				
			SIMPLE 60 mg/L					D	0.928				
			SIMPLE 40 mg/L						E	0.642			
			BINARIO 40 mg/L						E	0.632			
			BINARIO 20 mg/L							F	0.3836		
			SIMPLE 20 mg/L							F	0.344		
			BINARIO 10 mg/L								G	0.178	
			BINARIO 5 mg/L								G H	0.0922	
			SIMPLE 5 mg/L								G H	0.0688	
			SIMPLE 10 mg/L								H	0.035535	
SISTEMA SIMPLE F ⁻ Y BINARIO F/HCO ₃ ⁻	4.2095	0.05	BINARIO 100 mg/L	A				1.86					
			BINARIO 80 mg/L			B			1.51				
			SIMPLE 100 mg/L				C			1.214			
			BINARIO 60 mg/L					D		1.075			
			SIMPLE 80 mg/L						E	0.972			
			BINARIO 40 mg/L							F	0.794		
			SIMPLE 60 mg/L								G	0.576	
			SIMPLE 40 mg/L								G	0.55	
			SIMPLE 20 mg/L									H	0.236
			BINARIO 20 mg/L								H I	0.2052	
			SIMPLE 10 mg/L									J	0.08557
			BINARIO 10 mg/L									I J	0.0776
			BINARIO 5 mg/L									J	0.048
			SIMPLE 5 mg/L									J	0.0415