



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE BIOLOGIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL**

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

***“Remoción de fluoruros de soluciones acuosas mediante micropartículas
de semillas de guayaba magnetizadas y funcionalizadas”***

TESIS

Para obtener el grado de:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta
Biol. Selene Anaid Valencia Leal

Directora de tesis:
Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva

Co-director de tesis:
Dr. Raúl Cortés Martínez

Morelia, Michoacán, Septiembre de 2017.



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



MCIA
Maestría en Ciencias
en Ingeniería Ambiental
UMSNH

DRA. YAZMÍN CARREÓN ABUD
COORDINADORA GENERAL DE
MAESTRIA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE

Por este conducto nos permitimos comunicarle que después de haber revisado el manuscrito final de la Tesis Titulada: "**Remoción de fluoruros de soluciones acuosas mediante micropartículas de semillas de guayaba magnetizadas y funcionalizadas**" presentado por la **Biol. Selene Anaíd Valencia Leal**, consideramos que reúne los requisitos suficientes para ser publicado y defendido en Examen de Grado de Maestra en Ciencias.

Sin otro particular por el momento, reiteramos a usted un cordial saludo.

ATENTAMENTE

Morelia, Michoacán, a 04 de septiembre de 2017

MIEMBROS DE LA COMISIÓN REVISORA

Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva
Directora de Tesis

Dr. Raúl Cortés Martínez
Co-Director

Dra. Maricela Villicaña Méndez

Dr. Otoniel Buenrostro Delgado

Dr. Rafael Huirache Acuña

Este trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio de Espectrofotometría de Absorción Atómica en las instalaciones del Instituto de Investigaciones Químico Biológicas y en el laboratorio de Ambiental del Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo bajo la asesoría de la Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva y coasesoria del Dr. Raúl Cortés Martínez, bajo el financiamiento del proyecto CIC-UMSNH 2016.

Cuando un sueño se hace realidad no siempre se le atribuye al empeño que pongamos en realizarlo. Detrás de cada sueño siempre hay personas que nos apoyan y que creen en nosotros, son seres especiales que nos animan a seguir adelante en nuestros proyectos brindándonos de diferentes maneras su solidaridad.

DEDICATORIA

A la memoria de mis abuelos: Mamá Luz y Papá Goyo.

A mis madres: Enedelia y Lucha por la paciencia que me han tenido durante todo este tiempo.

A mi padre y hermana: Luis y Karen por su cariño.

A mis tíos: Roge y Jose, mis tías Josy, Mary, Bertha, a mi madrina Raquel y a mis primos.

Gracias a todos.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva, por la confianza depositada en mí a lo largo de mis estudios tanto en la facultad como en la maestría, por ofrecerme su ayuda, su amistad y su paciencia durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Raúl Cortés Martínez, por haber confiado en mí, por la paciencia, los consejos, el apoyo, el ánimo, por dirigirme para realizar este trabajo y por ayudarme en mi desarrollo profesional y personal. Muchas gracias por todo.

A los doctores integrantes de la mesa sinodal quienes proporcionaron comentarios, sugerencias, revisaron y aprobaron la tesis, gracias

A la Dra. María Alcalá de Jesús encargada del laboratorio de Edafología de la facultad de Biología por permitirme usar los equipos y material de este laboratorio para la realización de este trabajo de investigación.

A mi familia, en especial a mi madre María de la Luz que a pesar de la distancia siempre estuvo pendiente de mí y de mi trabajo ya mi otra madre Enedelia. A mi padre Luis, a mi hermana Karen, también a mi tíos Rogelio y José, mis tías Josy, Mary, Berta y Raquel y a todos mis primos por su apoyo, sus consejos y su cariño en cada momento de mi vida.

Al equipo de trabajo en el laboratorio las MC. Adriana, Marisol y a las Biol. Sandra y Soledad. A MC. Mariela y al Biol. Juan Carlos del laboratorio de Edafología por su ayuda, su valioso tiempo, su paciencia, su enseñanza y su amistad.

A mis amigos y compañeros, por ser parte de mi vida, lo más valioso que me llevo en estos años, gracias por su apoyo, su compañía, sus buenos consejos y por estar conmigo en las buenas y en las malas, por hacer único e inolvidable cada momento, en verdad me divertí mucho y espero que nuestra amistad perdure por muchos años.

A CONACYT por la beca proporcionada, durante el programa de maestría.

CONTENIDO

| | |
|--|-----|
| ÍNDICE | i |
| ÍNDICE DE FIGURAS | iv |
| ÍNDICE DE TABLAS | vi |
| RESUMEN | vii |
| 1 INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 2 MARCO TEORICO | 3 |
| 2.1 El agua | 3 |
| 2.2 Contaminación del agua..... | 3 |
| 2.3 Flúor | 4 |
| 2.4 Fuentes de Flúor al Medio ambiente..... | 5 |
| 2.4.1 Aporte natural | 5 |
| 2.4.2 Aporte antropogénico de origen Industrial | 5 |
| 2.4.3 Aporte por productos médico-farmacéuticos..... | 7 |
| 2.5 Contaminación del agua por flúor | 7 |
| 2.5.1 Fluoruro en Agua en la República Mexicana | 9 |
| 2.5.2 Concentración de Fluoruro en Agua Embotellada | 10 |
| 2.5.3 Concentración de Fluoruro en Refrescos | 10 |
| 2.6 Normatividad de contenido de fluoruros en agua..... | 11 |
| 2.7 Efectos de la Exposición al Flúor..... | 11 |
| 2.7.1 Fluorosis Dental y Esquelética..... | 12 |
| 2.7.2 Efectos Neurotóxicos del Flúor | 12 |
| 2.7.3 Efectos Reproductivos..... | 12 |
| 2.8 Fluoruro en Agua en Michoacán | 13 |
| 2.9 Métodos para la remoción de fluoruros | 14 |
| 2.9.1 Ablandamiento con cal | 14 |
| 2.9.2 Coagulación con sulfato de aluminio y otros coagulantes aluminizados | 14 |
| 2.9.3 Alúmina activada | 15 |
| 2.9.4 Intercambio iónico..... | 15 |
| 2.9.5 Ósmosis inversa | 15 |
| 2.10 Procesos de sorción | 16 |
| 2.10.1 Biosorción..... | 16 |
| 2.11 Factores que afectan la biosorción | 17 |
| 2.11.1 pH..... | 17 |

| | | |
|--------|---|----|
| 2.11.2 | Temperatura | 18 |
| 2.11.3 | Sitios de Unión..... | 18 |
| 2.11.4 | Concentración inicial del metal | 19 |
| 2.11.5 | Competencia aniónica | 19 |
| 2.12 | Procesos de pretratamiento del biosorbente..... | 20 |
| 2.13 | Separación magnética | 21 |
| 2.14 | Modificación con surfactantes catiónicos | 21 |
| 2.15 | Cinética de biosorción..... | 22 |
| 2.15.1 | Modelos que describen la cinética de biosorción..... | 23 |
| 2.16 | Equilibrio de biosorción | 25 |
| 2.16.1 | Modelos que describen las isotermas de adsorción | 25 |
| 2.17 | Procesos termodinámicos..... | 28 |
| 2.17.1 | Energía libre de Gibbs | 28 |
| 2.17.2 | Entalpía de adsorción | 29 |
| 2.17.3 | Entropía de biosorción..... | 29 |
| 2.18 | Semillas de guayaba como biosorbente. | 29 |
| 3 | ANTECEDENTES..... | 31 |
| 4 | JUSTIFICACIÓN..... | 33 |
| 5 | HIPÓTESIS..... | 34 |
| 6 | OBJETIVOS..... | 34 |
| 6.1 | OBJETIVO GENERAL | 34 |
| 6.2 | OBJETIVOS PARTICULARES..... | 34 |
| 7 | METODOLOGÍA | 35 |
| 7.1 | Preparación del biosorbente | 35 |
| 7.2 | Magnetización de las micropartículas de las semillas de guayaba (S-Mag). 36 | |
| 7.2.1 | Micropartículas de Óxido de Hierro. | 36 |
| 7.2.2 | Magnetización de las micropartículas de semilla de guayaba. | 36 |
| 7.3 | Modificación con HDTMA..... | 36 |
| 7.4 | Espectroscopía Infrarojo (FTIR) | 36 |
| 7.4.1 | Preparación de pastillas para el análisis de FT-IR..... | 37 |
| 7.5 | Microscopía Electrónica de Barrido..... | 37 |
| 7.6 | Determinación del Potencial Zeta (ζ). | 37 |
| 7.7 | Experimentos de biosorción | 38 |
| 7.7.1 | Cinética de biosorción. | 38 |

| | | |
|-------|--|----|
| 7.7.2 | Efecto de la concentración de biosorbente | 38 |
| 7.7.3 | Influencia del pH..... | 39 |
| 7.7.4 | Isotermas de biosorción..... | 39 |
| 8 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 40 |
| 8.1 | Cinética de biosorción de fluoruros | 40 |
| 8.2 | Efecto de la concentración de biosorbente. | 40 |
| 8.3 | Cinética de biosorción con concentración óptima de biosorbente..... | 41 |
| 8.4 | Modelos que describen la cinética del proceso de biosorción..... | 42 |
| 8.5 | Influencia del pH en la biosorción de fluoruros..... | 43 |
| 8.6 | Isotermas de biosorción de fluoruros | 45 |
| 8.7 | Modelos que describen la isoterma de biosorción | 46 |
| 8.8 | Cinética de biosorción de fluoruros con S Mag | 50 |
| 8.9 | Cinética de biosorción de fluoruros con S MH | 50 |
| 8.10 | Modelos que describen la cinética del proceso de biosorción | 51 |
| 8.11 | Efecto de la concentración de biosorbente. | 52 |
| 8.12 | Influencia del pH con S MH..... | 53 |
| 8.13 | Isotermas de biosorción de fluoruros | 54 |
| 8.14 | Modelos que describen la isoterma de biosorción | 54 |
| 8.15 | Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo Transformada de Fourier (FTIR) 58 | |
| 8.16 | Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) | 62 |
| 8.17 | Potencial Zeta (ζ)..... | 67 |
| 8.18 | Determinación de los parámetros termodinámicos | 68 |
| 9 | CONCLUSIONES | 71 |
| 10 | LITERATURA CITADA | 72 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Origen antropogénico del flúor. | 6 |
| Figura 2. Modo de empleo del flúor. | 7 |
| Figura 3. Distribución mundial de fluoruros. | 8 |
| Figura 4. Distribución de flúor en el Estado de Michoacán de acuerdo con SSA | 13 |
| Figura 5. Estructura química del HDTMA+. | 21 |
| Figura 6. Formación de una bicapa debido a la sorción de un surfactante catiónico sobre la superficie del material. | 22 |
| Figura 7. Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos. | 23 |
| Figura 8. Modelos de isothermas de sorción más comunes | 26 |
| Figura 9. Diagrama de experimentación. | 35 |
| Figura 10. Cinética de biosorción de F ⁻ con micropartículas semillas de guayaba a 25°C. | 40 |
| Figura 11. Concentración optima de biosorbente. | 41 |
| Figura 12. Cinética de biosorción de F ⁻ con dosis optima de micropartículas semillas de guayaba. | 41 |
| Figura 13. Modelos cinéticos para biosorción de fluoruros con S-Nat. | 42 |
| Figura 14. Efecto del pH sobre la biosorción de iones de F ⁻ con S-Nat. | 43 |
| Figura 15. Diagrama de distribución de especies de flúor en solución acuosa. | 44 |
| Figura 16. Capacidad de biosorción de F ⁻ con S-Nat a diferentes temperaturas. . | 45 |
| Figura 17. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F ⁻ con S- Nat, a 25 °C. | 46 |
| Figura 18. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F ⁻ con S- Nat, a 35 °C. | 47 |
| Figura 19. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F ⁻ con S- Nat a 50 °C. | 49 |
| Figura 20. Cinética de biosorción de F ⁻ con micropartículas semillas de guayaba magnetizadas a 25°C. | 50 |
| Figura 21. Cinética de biosorción de F ⁻ con micropartículas semillas de guayaba | |

| | |
|--|----|
| magnetizadas y modificada a 25°C. | 51 |
| Figura 22. Modelos cinéticos para biosorción de fluoruros con S-MH. | 51 |
| Figura 23. concentracion optima de biosorbente S-HM. | 53 |
| Figura 24. Efecto del pH sobre la biosorción de iones de F ⁻ con S-MH. | 53 |
| Figura 25. Capacidad de biosorción de F ⁻ con S-MH a diferentes temperaturas. . | 54 |
| Figura 26. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F ⁻ con S- MH, a 25 °C. | 55 |
| Figura 27. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F ⁻ con S- MH, a 35 °C. | 56 |
| Figura 28. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F ⁻ con S- MH a 50 °C. | 57 |
| Figura 29. Espectrograma de IR de la muestra S-Nat y S-NatF. | 59 |
| Figura 30. Espectrograma de IR de la muestra S-MH y S-MHF. | 60 |
| Figura 31. Posible interacción de intercambio iónico de fluoruro en los sitios positivos de la superficie de la guayaba (grupo amino). | 62 |
| Figura 32. Micrografía de una muestra S-Nat, S-Mag y S-MH. | 63 |
| Figura 33. Micrografía de una muestra S-Nat con Fluoruros (a 500x y d 1800x) | 63 |
| Figura 34. Mapeo de elementos mayoritarios presentes en la semilla natural después del contacto con fluoruro (S-NatF). | 64 |
| Figura 35. Análisis puntual de S-NatF y EDS. | 65 |
| Figura 36. Se muestra la micrografía de una muestra S-MH con Fluoruros. | 65 |
| Figura 37. Mapeo de elementos mayoritarios presentes en la semilla magnetizada y modifica después del contacto con fluoruro (S-NatF). . | 66 |
| Figura 38. Análisis de micrografía de S-MHF y EDS. | 66 |
| Figura 39. Potencial zeta. | 67 |
| Figura 40. Grafica de ln Kc vs.1/T para la adsorción de F ⁻ en S-Nat. | 68 |
| Figura 41. Grafica de ln Kc vs.1/T para la adsorción de F ⁻ en S-MH. | 69 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Geodisponibilidad del flúor. | 4 |
| Tabla 2. Distribución natural de fluoruros en agua de consumo humano. | 9 |
| Tabla 3. Límites máximos permisibles de flúor. | 11 |
| Tabla 4. Normas Oficiales Mexicanas indican los límites máximos permisibles de flúor. | 11 |
| Tabla 5. Composición química de la semilla de guayaba. | 30 |
| Tabla 6. Capacidad de retención al equilibrio (q_e), constante de velocidad de adsorción (K) y coeficiente de correlación (R^2) de fluoruros con las S-Nat. | 43 |
| Tabla 7. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para fluoruros con S-Nat. | 49 |
| Tabla 8. Capacidad de retención al equilibrio (q_e), constante de velocidad de adsorción (K) y coeficiente de correlación (R) de fluoruros con las S-MH. | 52 |
| Tabla 9. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para fluoruros con S-MH. | 57 |
| Tabla 10. Longitudes de onda en FTIR para la semilla de guayaba y sus grupos funcionales. | 59 |
| Tabla 11. Longitudes de onda en FTIR para la semilla de guayaba MH y sus grupos funcionales. | 61 |
| Tabla 12. Resultados del análisis puntual S-NatF. | 65 |
| Tabla 13. Resultados del análisis puntual S-MHF. | 67 |
| Tabla 14. Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de F^- en S-Nat. | 69 |
| Tabla 15. Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de F^- en S-MH. | 69 |

RESUMEN

En este trabajo se utilizaron micropartículas de semilla de guayaba como biosorbente para la remoción de fluoruros en soluciones acuosas, estas micropartículas se magnetizaron y se modificaron con un surfactante (HDTMA-Br) para incrementar su efectividad, ya que la magnetización es un método más fácil de recuperar el material bajo estudio. Para llevar a cabo dicho objetivo, se obtuvieron parámetros básicos de cinética y equilibrio de sorción, bajo distintas condiciones experimentales en soluciones acuosas del contaminante. También se realizó una caracterización de la superficie de las micropartículas, mediante la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Se realizaron experimentos tipo lote con soluciones de fluoruros y las micropartículas semillas de guayaba como biosorbente. Los resultados experimentales de las cinéticas se ajustaron a modelos matemáticos como Lagergren, Elovich y pseudo-segundo orden, obteniendo que el modelo matemático que mejor describe las cinéticas de remoción de fluoruros es el de pseudo segundo orden, lo cual en conjunto con la caracterización de IR indican un mecanismo de quimisorción. Además, los datos de isothermas se ajustaron también a diferentes modelos como Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, para explicar el comportamiento del sistema y se obtuvo que los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich describen adecuadamente el proceso de biosorción de fluoruros para los dos materiales bajo estudio; lo cual indica que la biosorción es un fenómeno de superficie y se relaciona con la biosorción heterogénea, ya que el material tiene sitios disponibles con diferentes energías de adsorción, relacionados con grupos funcionales involucrados en la remoción del fluoruros, entre los cuales se encuentran los grupos hidroxilo, amino, carbonilo y carboxilo.

Palabras Clave: Fluoruros, biosorción, semillas de guayaba, magnetización, HDTMA.

ABSTRACT

In this work guava seed microparticles were used as biosorbent for the removal of fluorides from aqueous solutions, these microparticles were magnetized and modified with a surfactant (HDTMA) to increase their effectiveness, since magnetization is an easier method of recovering the material under study. In order to carry out this objective, kinetic and equilibrium basic parameters were obtained, under different experimental conditions in aqueous solutions of the pollutant. A characterization of the surface of the microparticles was also carried out using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Batch experiments were performed with fluoride solutions and the guava seeds microparticles as biosorbent. Kinetic experimental results were adjusted to mathematical models such as Lagergren, Elovich and pseudo-second order, obtaining that the mathematical model that best describes the kinetics of fluoride removal is that of pseudo second order, which together with the characterization of IR indicates a mechanism of chemisorption. In addition, the isotherms results were also adjusted to different models such as Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich, to explain the behavior of the system and it was obtained that the Freundlich and Langmuir-Freundlich models adequately describe the biosorption process of fluorides for the two materials under study, which indicates that biosorption is a surface phenomenon and is related to heterogeneous biosorption, where it has available sites with different adsorption energies, related to functional groups involved in the removal of fluorides, such as hydroxyl, amino, carbonyl and carboxyl groups.

Keywords: Fluorides, biosorption, guava seeds, magnetization, HDTMA.

1 INTRODUCCIÓN

Existen muchas técnicas que se han desarrollado para la eliminación de fluoruros de los sistemas acuosos. La técnica de adsorción se considera como una de las más prometedoras, ya que resulta ser económica y fácil para su realización. Actualmente las investigaciones se centran en mejorar y desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento por adsorción, con adsorbentes novedosos, para la disminución y eliminación de los niveles de fluoruros en aguas superficiales y subterráneas, principales fuentes de abastecimiento de agua potable.

La presencia de flúor en agua subterránea está asociada a la del arsénico, ya que proviene de la meteorización de minerales de origen volcánico. El flúor ocasiona problemas sanitarios en animales jóvenes, que aparecen principalmente luego del destete (Pérez y Fernández, 2004). La forma más frecuente es el fluoruro de hidrogeno. Está presente en los gases de emanaciones de volcanes activos, y es un indicador que aparece en volcanes inactivos que van a entrar en erupción (Weinert, 2005).

El flúor se combina explosivamente, aun en la oscuridad, con el hidrogeno; oxida el agua, de modo que en cualquier reacción en que interviene éste, se libera oxígeno. Esta notable reactividad del flúor, explica que no existe en forma libre en la naturaleza. El elemento flúor constituye un 0.065 % de la corteza terrestre, siendo el decimotercero en la lista, siendo más abundante que el cloro, cinc y el cobre (Weinert, 2005).

La separación magnética ha sido considerada como un método eficaz para la separación de fases sólido-líquido y se ha aplicado a tratamiento de aguas residuales y en el control de la contaminación ambiental (Peng Wang *et al.*, 2015).

En estudios realizados por Apreutese, 2008 y Stapleton, 2013 reportaron que al modificar un material con HDTMA (bromuro de hexadecil-trimetilamonio) se aumenta la capacidad de adsorción de algunos contaminantes.

La semilla de la guayaba es un producto de desecho producido a partir de su procesamiento no tiene valor económico. Las semillas representan aproximadamente el 5% de la fruta fresca (Rahman y Saad, 2003) y consisten en 31.4% de celulosa, 14.3% hemicelulosa, 40.2% de lignina, 6.96% de compuestos solubles, 6.51% de humedad y una cantidad insignificante de cenizas (Bourgeois *et al.*, 1988).

Este trabajo se establecerá una forma eficiente y económica para el aprovechamiento de residuos agroindustriales, como la semilla de guayaba para la remoción de fluoruros; ya que niveles altos y exposición prolongada a éstos causan daños a la salud humana.

2 MARCO TEORICO

2.1 El agua

El agua es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza, cubriendo aproximadamente tres cuartas partes de la superficie terrestre. Además, sus propiedades únicas la hacen esencial para la vida y determinan su comportamiento químico en el ambiente (Peavy *et al.*, 1985; Manahan, 1994).

El estudio del agua considera el transporte, características y composición del agua subterránea, de ríos, lagos, estuarios y océanos; así como el fenómeno que determina la distribución y circulación de especies químicas en aguas naturales (Gosselin *et al.*, 2001).

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. 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 (López-Leal, 2009).

2.2 Contaminación del agua

El problema de la contaminación de las aguas es sin duda, uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea, siendo considerado como un problema universal.

Numerosos elementos presentes en el agua tienen un origen natural, provienen de las rocas, del suelo, del aire; a estos se añaden los aportes originados por la actividad humana: aglomeraciones industriales, agricultura, entre otros (Rodier, 1998, Henry y Heinke, 1999).

Los distintos estudios sobre aguas residuales confirman que la contaminación tiene, generalmente un origen químico. Los principales agentes contaminantes son plaguicidas, hidrocarburos y metales pesados. Estos en muchos casos imperceptibles, y los efectos de la contaminación atmosférica y del agua pueden no ser inmediatamente evidentes, aunque resultan devastadores a largo plazo (Tenorio, 2006).

2.3 Flúor

Los derivados orgánicos del flúor, los fluorocarboxilatos, son formas muy importantes, que se encuentran ampliamente distribuidos en la flora, y se pueden mencionar los fluoracetatos y fluorcitratos, de elevada toxicidad. Se desconoce cómo actúa la biogeomasa en la transformación de fluoruros inorgánicos a fluororgánicos de elevada toxicidad. Las cantidades de fluoruro natural en el medio ambiente, garantizan una ingestión segura y suficiente de este elemento en la dieta diaria (Weinert, 2005).

Un 0.065% de la corteza terrestre está integrada por compuestos conteniendo flúor, ocupando el decimotercer lugar en la escala de abundancia, más cuantioso que el cloro, 5 a 10 veces más que el cobre y el cinc. El fluoruro reacciona directamente con casi todos los elementos, excepto nitrógeno, helio y argón (Weinert, 2005).

En zonas volcánicas se presenta en los gases, depósitos minerales y sedimentos lixiviados, constituyendo una fuente importante para las zonas agrícolas. En las áreas desérticas la presencia de compuestos fluorados se debe a factores y parámetros climáticos de dispersión, de eluviación y lixiviación (Weinert, 2005). La geodisponibilidad de compuestos fluorados, se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Geodisponibilidad del flúor

| Sustrato mg/kg (como F ⁻) | | | | | | | |
|---------------------------------------|------|------------|--------|----------------------|----------|------------------|-----------|
| Corteza terrestre | 740 | Suelo seco | 20-400 | Animales terrestres: | | Agua dulce | 0.09-0.20 |
| Rocas Igneas | 625 | Caolines | 4000 | Tejidos blandos | 150-5000 | Agua oceánica | 1.3 |
| Suelo calcareo | 330 | Micas | 6000 | Tejidos duros | 1-500 | Animales marinos | 2.0 |
| Suelo arcilloso | 4000 | Bentonitas | 7500 | Plantas terrestres | 0.5- 40 | Krill | 2500-4000 |
| | | | | | | Plantas marinas | 4 a 5 |

Fuente: (Weinert, 2005).

2.4 Fuentes de Flúor al Medio ambiente.

Dos son las vías de aporte de flúor al medio ambiente: el natural y el antropogénico.

2.4.1 Aporte natural

El fluoruro se asocia comúnmente a la actividad volcánica generando fluoruro de hidrógeno gaseoso $(H_n F_n)_{gas}$ (Barbier *et al.*, 2010; Weinert, 2005). Enormes son las cantidades de derivados fluorados como fluoruro de magnesio o sellaita (MgF_2), fluorita (CaF_2), criolita ($Na_3 Al F_6$) y fluorapatita [$3Ca_3 (PO_4)_2 Ca (F, Cl_2)$]. El flúor como fluorita se encuentra en rocas sedimentarias e ígneas. Estos minerales de fluoruro son casi insolubles en agua, por lo tanto los fluoruros estarán presentes en las aguas subterráneas sólo cuando las condiciones favorecer su disolución (Mohapatra *et al.*, 2009).

La identificación de especies de fluoro-complejos ha permitido establecer erupciones precedentes. En Chile se han presenciado repetidas actividades volcánicas, erupciones del volcán Lonquimay en 1989 y Hudson en 1990 y Llaima y Tupahue. Las cantidades de fluoro-derivados, dispersados por el Volcán Lonquimay, han sido estimadas en $2607,6 \times 10^6$ mg, junto a cantidades similares de silicatos (Sílice) que van cargando el ecosistema y la cadena trófica (Weinert, 2005).

2.4.2 Aporte antropogénico de origen Industrial

Las fuentes que aportan mayor cantidad de fluoruros a la atmósfera provienen de las industrias metalúrgicas, cerámicas, de cemento, fundiciones, ladrillos y abonos fosfatados (Weinert, 2005). 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), semiconductores y electrónicos (Lito *et al.*, 2012), como se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Origen antropogénico del flúor. (Tomado de Vázquez, 2014)

El empleo de abonos fosfatados, con impurezas que van desde un 0.5 % al 4 % en peso, aporta cantidades de fluoruro a los suelos, de acuerdo a las cantidades de fertilizantes empleados. En los abonos de mejor calidad, el contenido de fluoruro contaminante es de un 0.15 %. Aplicando 500 Kg. por hectárea de abono fosfatado, se agrega 7.5 kg, hasta 20 Kg, por año, de fluoruro a la misma superficie. Es evidente que las cantidades de fluoruro presentes en los productos de cosechas, aumentará la carga con cantidades variables en los respectivos alimentos. Un cultivo en áreas de gran tráfico o zonas urbanas, presentará aún mayor concentración de fluoruro en los alimentos preparados con sus cosechas (Weinert, 2005).

Origen del elemento derivado de sistemas de transporte. Los combustibles fósiles aportan fluoruro gaseoso en cantidades variables de acuerdo con la calidad del carburante. Los productos contaminantes dependen del sistema motorizado, que no recibe mayor control de calidad (Weinert, 2005).

Los factores climáticos, riego con aguas contaminadas, lluvia ácida y materiales particulados afectan la calidad de suelos y rendimientos de cosechas. La biomasa de suelos interviene en la transformación de sustancias naturales y antropogénicas, creando gradientes de productos químicos con efectos sinérgicos o antagónicos entre componentes y conforman resultados sorprendentes en rendimiento de suelos. (Weinert, 2005).

2.4.3 Aporte por productos médico-farmacéuticos.

El empleo masivo de pastas dentífricas fluoradas, es uno de los aportes gigantes de compuestos fluorados a las aguas receptoras con destino a riegos, mar y biomasa. Entre los contaminantes el fluoruro de sodio, mono flúorfosfato de sodio, fluoruro de estaño, amino derivados fluorados y muchos otros. Los colutorios y pastas contienen concentraciones desde 0.1 a 2 gramos por cada 100 g de producto (Weinert, 2005).

Se definen rangos de concentraciones de fluoruro como micro contaminante industrial, que rigen solamente a las industrias emisoras, sin considerar las cantidades desechadas por fluoración del agua potable. Las bebidas de "Colas" tienen cantidades variables de miligramos de fluoruro, que constituyen otro gran aporte de fluoruro al medio acuícola derivado de la enorme cantidad de bebidas consumidos por la población. (Weinert, 2005). En la figura 2 se muestra diferentes usos del fluoruro.

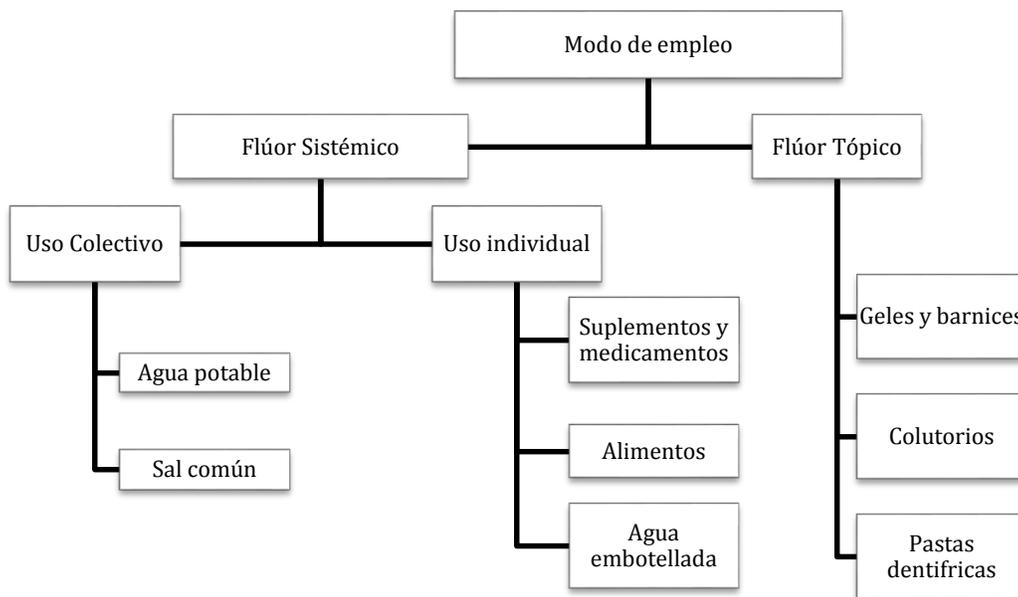


Figura 2. Modo de empleo del flúor. (Tomado de Vázquez 2014).

2.5 Contaminación del agua por flúor

El fluoruro es conocido por ser un contaminante natural de recursos de agua subterránea a nivel mundial. El alto contenido de flúor en el agua subterránea se ha

informado de la India, China, Sri Lanka, España, México, Brasil, Senegal, Hungría y Pakistán, entre otros, Figura 3, han reportado la severidad de la ingestión o exposición de agua con fluoruro (F^-). Las aguas subterráneas son la principal fuente y satisface las necesidades del 60 % de los hogares de la India. Así que la calidad del agua subterránea, podrían afectar a más de 100 millones de hogares (Susheela, 1999; Murugan y Subramanian, 2006; Reddy *et al.*, 2010). En algunas regiones de China como la cuenca Taiyuan se han reportado 6.20 mg/L de fluoruros (Guo *et al.*, 2007). En India concentraciones de 7.6 mg/L (Reddy *et al.*, 2010) mientras que en México, en el Estado de San Luis Potosí se reportan concentraciones de 2.10 a 3.65 mg/L (Carrillo *et al.*, 2002), en Durango la concentración de flúor agua potable varía entre 1.5 y 16.0 mg/L y en comunidades del Estado de Morelos las concentraciones de flúor en agua se encuentran entre 0.5 a 1.6 mg/L (Varela *et al.*, 2013).



Figura 3. Distribución mundial de fluoruros. (Espino, 2015)

Mientras que en el caso del fluoruro, el consumo en concentraciones significativamente mayores a 1.5 mg/L, causa problemas de fluorosis dental y esquelética, desarrollando una mayor susceptibilidad a enfermedades renales y cáncer (WHO, 2004), así como afectación al desarrollo del cerebro humano,

reduciendo, entre otros efectos, el coeficiente intelectual (IQ) de niños en edad escolar (Wang *et al.*, 2007; Ortega, 2009).

2.5.1 Fluoruro en Agua en la República Mexicana

Diecisiete estados de la zona centro y suroeste de la República Mexicana presentan una contaminación natural por fluoruro y/o arsénico en el agua subterránea. Esta contaminación es de naturaleza geológica, resultado de la interacción natural que tiene el agua subterránea con algunas de las rocas volcánicas que se encuentran ampliamente diseminadas en la Sierra Madre Occidental y que constituyen algunos de los principales acuíferos con que se abastece de agua a la población. (Cardona *et al.*, 1993)

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 (2009), cuales son los estados con una máxima exposición, otros con mínima exposición o mixto, datos presentados en el Tabla 2.

Tabla 2. Distribución natural de fluoruros en agua de consumo humano.

| En la mayor parte del Estado: | En algunas localidades del Estado: | |
|-------------------------------|------------------------------------|-----------|
| Baja California Norte | Sonora | Jalisco |
| Durango | Chihuahua | Michoacán |
| Aguascalientes | Coahuila | Querétaro |
| Zacatecas | Nuevo León | México |
| Guanajuato | Sinaloa | Hidalgo |
| | San Luís Potosí | Puebla |

Fuente: Secretaría de Salud (2009).

Durante el año 2001, se determinaron las concentraciones de fluoruro y arsénico en agua de pozo y grifo de 25 localidades pertenecientes a los estados de Aguascalientes, Durango, Guanajuato, Jalisco, San Luís Potosí y Zacatecas, En el promedio de cada localidad, solo en cinco de ellas se observaron valores de fluoruro por debajo de la NOM–127-SSA1-1994 que es de 1.5 ppm. (Muñiz, 2006)

2.5.2 Concentración de Fluoruro en Agua Embotellada

En Septiembre de 1998, se inició por parte de Facultad de Medicina de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) el monitoreo de la concentración de fluoruro en agua de las embotelladoras registradas ante la Secretaría de Salud en la ciudad. Los resultados mostraron que de 19 marcas que contaban con un registro ante ésta Secretaría, el 64% de las marcas de agua embotellada presentaban cifras por arriba de la NOM-041, que era de 0.7 mg/L para ese año. El 47% de ellas presentaba cifras arriba de 3.0 mg/L y tan solo el 36% cumplía con la NOM. Estos resultados fueron entregados a Servicios de Salud de San Luis Potosí y gracias a su intervención, para el año 2002 se logró bajar a un 15% las embotelladoras que presentaban concentraciones por arriba de 0.7 mg/L (Muñiz, 2006).

Esta situación se ha estudiado no sólo en la ciudad de San Luis Potosí, sino también en otras poblaciones que presentan el problema de fluoruro en agua, como por ejemplo en la ciudad de Durango, donde se han encontrado concentraciones hasta de 4.6 mg/L de fluoruro en agua embotellada, así como en los estados de Jalisco y Guanajuato. Los resultados nos muestran que en la mayoría de los casos no se regula el contenido de fluoruro y arsénico en el agua embotellada (Muñiz, 2006).

2.5.3 Concentración de Fluoruro en Refrescos

En el año de 1999 se analizaron refrescos de 20 embotelladoras pertenecientes a los Estados de San Luis Potosí, Aguascalientes, Durango, Puebla, Querétaro, México y Nuevo León. En los resultados se encontraron valores promedio desde 0.2 hasta 5.3 mg/L de fluoruro. Las concentraciones más altas fueron de embotelladoras de la Ciudad de Querétaro y de San Luis Potosí, en ésta última, ninguna de las embotelladoras hasta la fecha del estudio (1999), contaba con un método de remoción de fluoruro en el agua utilizada para los refrescos. Estos datos fueron entregados a la Secretaría de Salud del Estado y a partir de este estudio, se comenzó a regular la concentración de fluoruro en los refrescos. Actualmente las embotelladoras implementaron sistemas de remoción del fluoruro y el refresco se expende a concentraciones por abajo del LMP (Muñiz, 2006).

2.6 Normatividad de contenido de fluoruros en agua.

La normativa para las concentraciones de fluoruros en agua se presenta en la tabla 3 y en la tabla 4 se muestran las normas oficiales mexicanas que nos indican los límites máximos permisibles para fluoruros en aguas.

Tabla 3. Límites máximos permisibles de flúor.

| Organismo | Concentración | Citado |
|---|----------------------|--|
| Organización Mundial de la Salud | 1.5 mg/L | Ortega-Guerrero, 2009; García-Díaz, 2007 |
| EPA | 4 mg/L | Iruretagoyena, 2012 |
| Servicio de Salud Pública (PHS) de los Estados Unidos | entre 0.7 y 1.2 mg/L | Iruretagoyena, 2012 |

Tabla 4. Normas Oficiales Mexicanas indican los límites máximos permisibles de flúor.

| Norma Oficial Mexicana | Tipo de Norma | Concentración |
|--|------------------|---------------|
| NOM-201-SSA1-2002 | agua embotellada | 0.7 mg/L |
| NOM-127-SSA1-1994 NOM-179-SSA1-1998 | agua potable | 1.5 mg/L |

2.7 Efectos de la Exposición al Flúor.

El flúor que se ingiere por conducto de agua potable un 80% aproximadamente es adsorbido en el estómago e intestino delgado principalmente y el resto es eliminado a través de las deposiciones. El flúor adsorbido pasa al plasma sanguíneo y luego es distribuido a los diferentes tejidos, donde se mantiene en proporciones establecidas respecto a la concentración plasmática. Este equilibrio dinámico es posible ya que el flúor no se encuentra unido a proteínas en el plasma y su difusión a través de las diferentes membranas es dependiente de gradientes de pH y no necesita ayuda para moverse. La acumulación persistente de flúor en el hueso favorece la actividad osteoblástica, lo que en algún momento se consideró como beneficioso en el tratamiento de la osteoporosis. El tejido óseo neoformado no mantiene la estructura del tejido óseo normal, siendo un hueso más denso pero menos elástico, lo que lo hace más susceptible de fracturarse (Diesendorf, 1990; Hiller *et al.*, 1998; Piñón *et al.*, 2002).

La exposición a fluoruro se relaciona principalmente con los siguientes padecimientos: fluorosis-dental, fluorosis-esquelética, efectos reproductivos, neurológicos y alteraciones endócrinas.

2.7.1 Fluorosis Dental y Esquelética

En 1936 se demostró que el aumento de fluoruro en agua 1.5 - 2 mg/L produce fluorosis dental. Los resultados sugieren que el efecto del flúor es sobre la formación del esmalte haciéndolo poroso. La fluorosis esquelética se presenta con un consumo de fluoruros de 3 - 6 mg/L 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, 2006; WHO, 2008; Jiménez-Becerril *et al.*, 2012).

2.7.2 Efectos Neurotóxicos del Flúor

Estudios realizados en los últimos años sugieren que el flúor es un agente neurotóxico. Diversas investigaciones realizadas en poblaciones expuestas al fluoruro (F⁻) (concentraciones en agua mayores a 3 mg/L) apoyan la hipótesis de que el F⁻ disminuye el coeficiente intelectual (CI) en niños. Se ha propuesto que la distribución del CI en los niños expuestos al F⁻ se ha modificado, es decir, la proporción de niños con bajas puntuaciones en el CI menores de 89 ha incrementado y por otro lado, la proporción de niños con puntuaciones mayores de 110 ha disminuido (Muñiz, 2006).

2.7.3 Efectos Reproductivos

Diversos 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. Estudios realizados en humanos, reportan que en poblaciones con sistemas de fluoración en el agua, de al menos 3 mg/L existe una

asociación negativa entre la tasa de fertilidad total (TFR) y la exposición al fluoruro. La TFR es la suma de los nacimientos por cada 1000 mujeres de acuerdo a la edad específica de cada mujer. Estos datos se relacionan con los patrones de toxicidad observados en animales (Muñiz, 2006).

La toxicidad del fluoruro (F^-) está relacionada con la biodisponibilidad y las características de diversos receptores vivos. El medio ambiente, los entornos especiales y grados de alteraciones de los substratos, afectan la calidad de vida del hombre, miembro terminal de la cadena trófica, aún en cantidades muy pequeñas, consumidos en plazos muy largos (Weinert, 2005).

2.8 Fluoruro en Agua en Michoacán

En Michoacán la distribución de flúor se encuentra en 7 municipios que son; La Piedad, Tanhuato, Chucandiro, Numarán, Penjamillo, Cuitzeo y Zinapécuaro. En la Figura 4 se muestra la ubicación de los municipios en el Estado donde se han reportado altos niveles de fluoruros en agua.

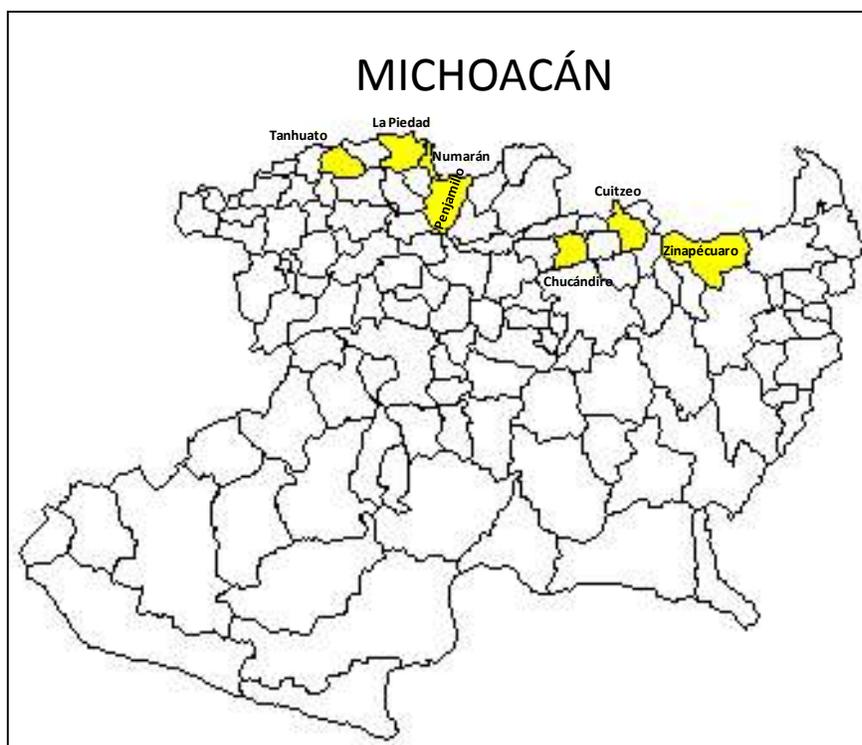


Figura 4. Distribución de flúor en el Estado de Michoacán de acuerdo con SSA, 2009

Estudios recientes han demostrado la presencia de fluoruro en aguas subterráneas hidrotermales del Estado de Michoacán, en comunidades pertenecientes 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 4.1 mg/L de fluoruros, siendo los sitios El Salitre y Los Baños los que exceden los límites permitidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (Alfaro *et al.*, 2002), así como los sitios Huingo y el Hervidero que presentan una concentración promedio de 4.1 mg/L de F⁻ (Alfaro *et al.*, 2009).

2.9 Métodos para la remoción de fluoruros

Los métodos convencionales de eliminación de fluoruro incluyen: ablandamiento con cal, coagulación, alúmina activada, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción, entre otros. El intercambio iónico y ósmosis inversa son relativamente caros. Por lo tanto, la adsorción suele ser un método viable para la remoción de fluoruros.

2.9.1 Ablandamiento con cal

El ablandamiento con cal remueve el flúor del agua formando un precipitado insoluble y por coprecipitación con hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂). La relativamente alta solubilidad del fluoruro de calcio limita la reducción del flúor por ablandamiento solo; pero igualmente puede reducir altos niveles de flúor a niveles más aceptables. La desventaja de este proceso es la gran cantidad de lodos producidos (Aliota *et al.*, 2008).

2.9.2 Coagulación con sulfato de aluminio y otros coagulantes aluminizados

La coagulación con sulfato de aluminio reduce los niveles de flúor a valores aceptables para agua potable, pero requiere grandes cantidades de sulfato de aluminio 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 (PAC) ofrece ventajas respecto del sulfato de 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 (250 mg/L en el primero y 50 mg/L en el segundo) (Aliota *et al.*, 2008).

2.9.3 Alúmina activada

En este proceso se hace pasar el agua que contiene el contaminante a través de un cilindro o contenedor de alúmina activada, ésta 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).

2.9.4 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).

2.9.5 Ósmosis 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 a 100 %) pero

su rédito 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 (cambio cada 4 años aproximadamente) (Aliota *et al.*, 2008).

2.10 Procesos de sorción

La sorción es uno de los procesos más usados para eliminar contaminantes presentes en una solución acuosa. Cuando un medio poroso está saturado con agua conteniendo materia disuelta, sucede frecuentemente que ciertos solutos son removidos de la solución e inmovilizados en o sobre la matriz sólida del medio poroso por fuerzas químicas o electrostáticas. Este proceso involucra adsorción, biosorción, absorción e intercambio iónico, es una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve de una fase para ser acumulado en otra, particularmente si esta otra fase es sólida.

2.10.1 Biosorción

La biosorción es un tema de investigación con muchos aportes a la comunidad industrial, por brindar una alternativa técnica y económicamente viable y por ser considerada una tecnología “limpia” en la eliminación de contaminantes tóxicos de aguas residuales o de desecho de actividades productivas (Vieira y Volesky, 2000; Navarro *et al.*, 2006).

La biosorción se trata de un proceso biológico de control ambiental el cual consiste en la remoción de contaminantes basado en la propiedad de ciertos tipos de biomasa viva o muerta, a través de fenómenos físicos como adsorción, intercambio iónico o procesos metabólicos, por lo que puede ser un método preciso y selectivo que requiere de pocos minutos de tratamiento; además este proceso resulta ser altamente efectivo para la eliminación de especies metálicas (Obelholser y McGarrity, 1992).

Este proceso involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente) que contiene las especies disueltas que van a ser bioadsorbidas (sorbato) debido a la gran afinidad del biosorbente por las especies del sorbato; este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del biosorbente por el sorbato determinará su distribución entre las fases sólida y líquida (Tenorio, 2006).

2.11 Factores que afectan la biosorción

Debido a que la remoción de metales contaminantes por biomasa se da por diferentes tipos de procesos de biosorción, ésta se afecta por varios factores físicos y químicos. Dentro de los factores de interés se encuentra el efecto del pH. La solubilidad de metales traza en las aguas superficiales está controlada predominantemente por el pH, por el tipo de concentración de los ligandos en los cuales el metal puede adsorberse, y por el estado de oxidación de los componentes minerales (ambiente redox del sistema) (Anaya y Encinas, 2006). La temperatura, el tiempo de equilibrio, la concentración de metal y la presencia de otros iones en disolución son factores que influyen también en el proceso de biosorción (Patterson, 1991).

2.11.1 pH

Los elementos en solución acuosa se encuentran en forma de diferentes especies químicas en función del pH de la solución, de aquí la fuerte dependencia que existe entre el pH de la solución y la posibilidad de extracción del contaminante, ya que según la especie química los mecanismos de biosorción varían (Castro, 1998).

El mecanismo de biosorción de fluoruro, señalan en su estudio Rao y Karthikeyan (2012), que el pH de biosorción 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 biosorbidas 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 biosorbidos.

2.11.2 Temperatura

Es bien conocido que la temperatura es uno de los factores que más influyen en los procesos de biosorción (Morales y Ruiz, 2008). El efecto de la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción (cambio de entalpía). La adsorción es un proceso exotérmico y se produce, por tanto, de manera espontánea si el biosorbente no se encuentra saturado. La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie y la tasa a la cual se puede liberar, y que normalmente dependen de forma importante de la temperatura (Carrera, 2008).

La biomasa contiene usualmente más de un tipo de sitios activos para la unión del contaminante. El efecto de la temperatura para cada sitio puede ser diferente y contribuir de forma distinta a la unión del contaminante. Para la mayoría de los elementos el calor de reacción es constante e independiente del grado de ocupación de los sitios activos del biosorbente (Tenorio, 2006).

Soumen *et al.* (2004), indican que el efecto de pre-secado del biosorbente a una temperaturas fijas (50-250 °C) durante 1 hora, antes de realizar experimentos demuestran un ligero aumento en la biosorción 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 biosorción.

2.11.3 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, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, y fosfodiéster (Tenorio, 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 sorbato (fuerza de unión). Sin embargo, en biosorción, la mayoría de los sitios de unión son ácidos.

2.11.4 Concentración inicial del metal

Para determinar la efectividad de un material biosorbente hay que conocer cuál es la concentración 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 biosorción a bajas y altas concentraciones, además de permitir una interpretación física del mecanismo de biosorción (Morales y Ruiz, 2008).

Se ha reportado que la eficiencia del metal removido es mayor a concentraciones bajas del metal en solución. El corto tiempo de contacto con la biomasa sugiere que la adsorción en la superficie externa del biosorbente es el principal mecanismo de retención. Cuando la concentración del ion metálico se incrementa, el porcentaje del metal retenido se reduce (Modak y Natarajan, 1995).

2.11.5 Competencia aniónica

El carácter selectivo del fluoruro por el sorbente depende del tamaño, la carga, la diferencia de electronegatividad y la polaridad (Alagumuthu *et al.*, 2010). La presencia de aniones, en general, tiene un efecto negativo en la influencia sobre la biosorción de fluoruro unido a un óxido. Los aniones, con carga similar 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).

2.12 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).

2.13 Separación magnética

La separación magnética ha sido considerada como un método eficaz para la separación de fases sólido-líquido y se ha aplicado a tratamiento de aguas residuales y en el control de la contaminación ambiental (Peng Wang *et al.*, 2015).

2.14 Modificación con surfactantes catiónicos

Los cationes presentes en la superficie externa de materiales naturales (principalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) pueden ser reemplazados por surfactantes catiónicos, tales como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br). Estos surfactantes catiónicos, o sales cuaternarias de amonio, se intercambian cuantitativamente con los cationes inorgánicos de las superficies externas de los materiales, pero son demasiado grandes para penetrar en la estructura interna del material. Debido a esto, los sitios internos de intercambio, permanecen potencialmente disponibles para cationes inorgánicos más pequeños. El intercambio superficial de los surfactantes catiónicos altera la química de la superficie externa del material, ya que ésta incrementa su cantidad de carbono orgánico, adquiere una carga positiva y presenta propiedades de intercambio aniónico, así como afinidad por compuestos orgánicos no polares (Bowman *et al.*, 2000).

En la figura 5 se muestra la estructura química del hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) consiste en un ion amonio tetrasustituido con nitrógeno pentavalente y una larga cadena alquílica (C_{16}) que le proporciona un alto grado de hidrofobicidad.

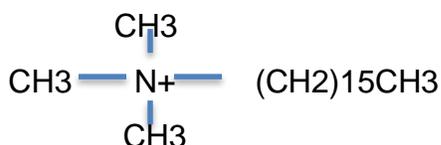


Figura 5. Estructura química del HDTMA+

Un modelo general de sorción de surfactantes catiónicos en una superficie sólida se explica mediante la formación de una monocapa o hemimicela en la interfase sólido-líquido vía enlace iónico, en concentraciones de surfactante igual o por debajo de su concentración crítica de micela (CMC). A concentraciones más altas de la solución,

las moléculas de surfactante se pueden sorber por interacciones con la cadena alquílica, formando una bicapa o admicela, Figura 6 (Sullivan *et al.*, 1998; Haggerty y Bowman, 1994).

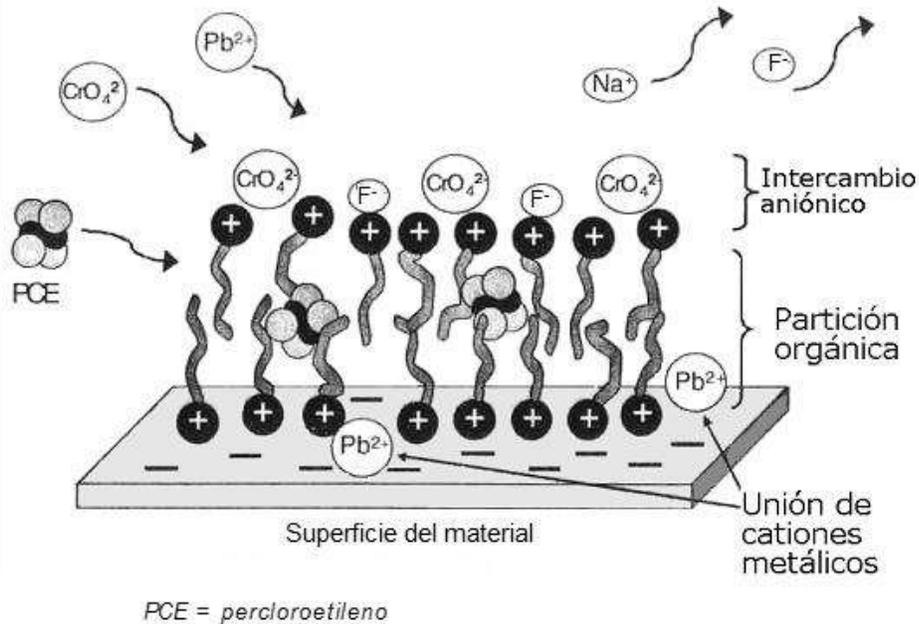


Figura 6. Formación de una bicapa debido a la sorción de un surfactante catiónico sobre la superficie del material y mecanismos de retención de cationes, oxianiones y compuestos orgánicos (Bowman *et al.*, 2000).

2.15 Cinética de biosorción

En el proceso de biosorción, las moléculas o iones de adsorbato se difunden sobre las partículas del biosorbente, para ocupar completamente los sitios activos de biosorción. Esto es debido a la estructura del biosorbente, a la capacidad de biosorción en equilibrio (basado en un tiempo de contacto), es decir, a la velocidad con la cual la molécula específica pasa de la fase líquida a la fase sólida (López, 2009).

La cinética de biosorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interfase sólido-disolución y, además, su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso (Pinzón-Bedoya y Vera, 2009).

La biosorción de un adsorbato se efectúa según una sucesión de cuatro etapas cinéticas como se muestra en la figura 7 (Weber y Smith, 1987; Cortés-Martínez, 2007; López-Leal, 2009).

1. El primero de ellos es el transporte del adsorbato, o soluto, en la fase líquida. Usualmente es rápido debido a la agitación.
2. El transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del biosorbente (*difusión de película*).
3. La difusión en el poro puede llevarse a cabo de dos maneras: difusión en el líquido dentro del poro y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (*difusión superficial*).
4. Finalmente la biosorción del soluto en la superficie interna del biosorbente.

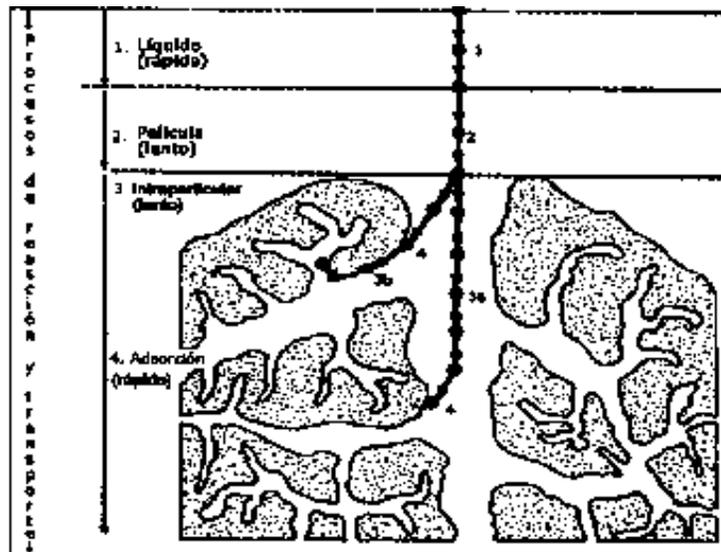


Figura. 7 Procesos de transporte en adsorción mediante adsorbentes microporosos (Weber y Smith, 1987).

2.15.1 Modelos que describen la cinética de biosorción

2.15.1.1 Modelo cinético de primer orden (Lagergren)

La ecuación de primer orden de Lagergren, la cual se basa principalmente en la capacidad de biosorción del sólido, donde cada ion metálico se le asigna un sitio de biosorción del material biosorbente es:

$$q_t = q_e(1 - e^{(-K_L t)})$$

Donde:

q_t = concentración de metal removido en tiempo por cantidad del biosorbente (mg/g).

q_e = concentración de metal removido en el equilibrio por cantidad del biosorbente (mg/g).

K_L = constante de velocidad en el equilibrio de una biosorción de pseudo primer orden (min^{-1}).

t = tiempo (min).

2.15.1.2 Modelo de Elovich

El modelo de Elovich se utiliza para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, pero también se utiliza para describir la biosorción de contaminantes en soluciones acuosas, se expresa de la siguiente manera:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$$

Donde:

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

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

b = Constante de desorción (g/mg).

t = tiempo (min).

2.15.1.3 Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999, para describir el comportamiento de reacciones químicas de sorción entre el suelo y metales. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del biosorbente.

La expresión de velocidad para la biosorción esta descrita por la siguiente ecuación de forma lineal:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(Kq_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

Donde:

q_t = concentración del metal adsorbido (mg/g).

t = tiempo (min).

q_e = concentración capacidad de biosorción en equilibrio (mg/g).

K = constante de la ecuación (g/mg min).

2.16 Equilibrio de biosorción

El proceso de biosorción es el resultado de la remoción de un adsorbato de una solución y su concentración en la superficie de un adsorbente; cuando el adsorbente está en contacto con la molécula específica adsorbida se alcanza, luego de un tiempo, un estado de equilibrio entre la solución y el material adsorbente. En este punto de equilibrio, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida (Weber y Smith, 1987; Freeman, 1989; Suzuki, 1990).

El coeficiente de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser función de la concentración de soluto, la concentración y naturaleza de otros solutos presentes, la naturaleza de la solución y algunos otros factores. La forma más usual de representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente, q_e , como función de la concentración del soluto remanente en la solución en el equilibrio, C_e , a una temperatura fija. Esto se conoce como *isoterma de adsorción*. Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido, q_e , se incrementa al aumentar la concentración de la solución, aunque no siempre en proporción directa o en forma lineal.

Pueden presentarse diferentes tipos de isotermas de adsorción (Figura 8). Las más comunes se obtienen para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la deposición de una capa simple de moléculas de soluto en la superficie del sólido. Ocasionalmente se forman capas multimoleculares en la superficie del sólido. Por lo tanto, deben utilizarse modelos de adsorción más complejos para una adecuada descripción del fenómeno.

2.16.1 Modelos que describen las isotermas de adsorción

Los dos modelos de isotermas de adsorción más extensamente utilizados para la recuperación de un único componente, son los correspondientes a las ecuaciones de *Langmuir* y *Freundlich*. Ambos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las

interrelaciones entre una sustancia adsorbida (sorbato) y una fase que adsorbe (adsorbente).

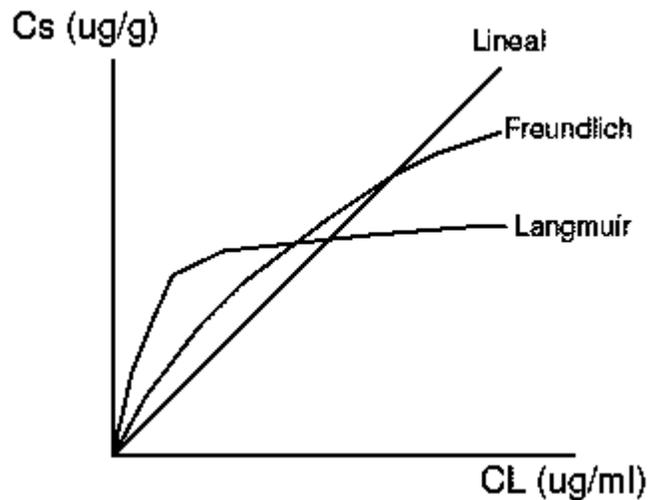


Figura 8. Modelos de isoterma de sorción más comunes

2.16.1.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir describe cuantitativamente el depósito de una gran 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 entre las moléculas retenidas (Slejko, 1985).

La fórmula que describe este modelo es:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde:

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

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

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

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

2.16.1.2 Modelo de Freundlich

Es el modelo más ampliamente utilizado como modelo de isoterma no lineal. Relaciona la concentración de un soluto 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 sorción en superficies heterogéneas.

La ecuación de Freundlich se rige por la fórmula general:

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

Donde:

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 = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

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

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

2.16.1.3 Modelo de Langmuir-Freundlich

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

La ecuación de Langmuir-Freundlich puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a_{LF} C_e^{1/n}}$$

Donde:

q_e = es la cantidad de metal retenido en el biosorbente (mg/g).

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

K_{LF} y a_{LF} son constantes empíricas.

n = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

2.17 Procesos termodinámicos

2.17.1 Energía libre de Gibbs

Permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de ΔG° implican un proceso termodinámicamente factible y espontáneo, mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo. Se calcula a partir de la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ$$

Esta ecuación se utiliza en primera instancia a nivel de sistemas de gases ideales, pero su uso puede ser extendido a adsorción en interfases sólido líquido muy diluido, ya que ello implica que la distancia intermolecular es lo suficientemente grande para garantizar un comportamiento del tipo gas ideal. La ecuación de Van't Hoff permite obtener de manera gráfica los valores ΔH° y ΔS° . Esta ecuación nace de la ecuación de la energía libre de Gibbs de la siguiente manera:

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_c$$

Donde:

R = constante universal de los gases (8.314 J/mol·K.)

T = temperatura (K)

K_c = constante de equilibrio.

La constante de equilibrio (K_c) fue evaluada para cada temperatura, siguiendo la siguiente relación:

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_{Se}}$$

Donde:

C_{Ae} = concentración en el equilibrio en el adsorbente

C_{Se} = concentración en solución en el equilibrio.

La entalpía de biosorción (ΔH°) y entropía (ΔS°) estándar fueron determinadas de la ecuación de la recta obtenida de graficar el $\ln K_c$ en el eje de las abscisas y $1/T$ en el eje de las ordenadas debería ser lineal y el intercepto equivaldría a $\Delta S^\circ/R$ mientras que la pendiente sería numéricamente igual a $\Delta H^\circ/R$.

2.17.2 Entalpía de adsorción

Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede también estimar la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía biosorción física (valores bajos) o química (valores altos). El valor positivo de ΔH° refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico

2.17.3 Entropía de biosorción

Permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos en la misma se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de biosorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad. El valor ΔS° , indica que hay un incremento de la aleatoriedad en la interfase sólido-líquido:

$$\ln Kc = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

2.18 Semillas de guayaba como biosorbente.

La guayaba (*Psidium guajava L.*), una fruta importante cultivada en varios países tropicales y subtropicales, se enfrenta a varios problemas agronómicos y hortícolas, tales como la susceptibilidad a muchos agentes patógenos, en particular al marchitamiento de la guayaba causada por *Fusarium oxysporium psidii*, el crecimiento insuficiente de los frutos, corta vida de los anaqueles, el contenido alto de semillas y sensibilidad al estrés hídrico (Rai *et al.*, 2009).

Opute (1978) informó que las semillas de la guayaba contienen 9.4% de lípidos. Aly (1981) encontró que las semillas de la guayaba contienen 8.9% de aceite. Habib (1986) analizó semillas de la guayaba y reportó que los lípidos ascendieron a un 9.1% en peso seco. El análisis de cromatografía de gas-líquido de los ésteres metílicos de los ácidos grasos del aceite reveló la presencia de doce ácidos grasos. El contenido de proteína de las semillas de la guayaba fue 9.73% en peso seco. El

análisis cualitativo y cuantitativo reveló la presencia de quince aminoácidos importantes, los cuales constituían alrededor del 67% del porcentaje total de aminoácidos en las proteínas de las semillas de la guayaba. Recientemente, Marquina y colaboradores (2008) indicaron que la guayaba (*Psidium guajava L.*) es una fruta tropical, de amplio consumo en estado fresco y procesada (bebidas, jarabes, helados y mermeladas). Fracciones de la pulpa y la cáscara mostraron alto contenido de fibra dietética (48.55 a 49.42%) y polifenoles totales extraíbles (2.62 a 7.79%). Estos resultados indican que la guayaba podría ser una fuente adecuada de antioxidantes naturales. La cáscara y la pulpa también se podría utilizar para obtener la fibra dietética antioxidante (El-Deek *et al.*, 2009).

La semilla de la guayaba es un producto de desecho producido a partir de su procesamiento no tiene valor económico. Las semillas representan aproximadamente el 5% de la fruta fresca (Rahman y Saad, 2003) y consisten en 31.4% de celulosa, 14.3% hemicelulosa, 40.2% de lignina, 6.96% de compuestos solubles, 6.51% de humedad y una cantidad insignificante de cenizas (Bourgeois, *et al.*, 1988)

Tabla 5 Composición química de la semilla de guayaba.

| COMPONENTES | CANTIDAD |
|---|----------|
| Fibra dietética total (FDT) ¹ (corresponde a la suma de la FI y FS) | 95.38 |
| Fibra Insoluble (FI) ¹ | 93.9458 |
| Lignina | 69.7863 |
| Celulosa | 11.04 |
| Hemicelulosa | 12.96 |
| Otros | 0.1595 |
| Fibra soluble (FS) ¹ | 1.4342 |
| Pectina | 1.3295 |
| Otros | 0.1047 |
| Extracto libre de Nitrogeno ² | 0.4327 |
| Proteína ¹ | 0.0192 |
| Cenizas ¹ | 0.3907 |
| Extracto etéreo ¹ | 3.7774 |

Obtenida de Sánchez- Sánchez 2014

¹ Valores representados en porcentajes (%).

² Se obtuvo mediante la siguiente fórmula: 100 – (FDT + cenizas + proteínas + extracto etéreo).

3 ANTECEDENTES

En Chihuahua, el Laboratorio de la Junta Municipal de Aguas y Saneamiento con muestras de agua de un pozo localizado en el municipio de Delicias, se utilizó el sulfato de aluminio y un polímero aniónico para disminuir la presencia de flúor. Este sistema para disminuir la presencia de flúor y arsénico tiene una capacidad de tratamiento de 5 L/s, obteniendo porcentajes de remoción de hasta 77% para el flúor y de un 99% para el arsénico. A medida que se aumenta la concentración de sulfato de aluminio, disminuye la presencia de flúor y arsénico, siendo la concentración de 450 mg/L de sulfato de aluminio la que disminuye la concentración de flúor de 5.9 a 1.2 mg/L, cumpliendo con la Norma Oficial Mexicana (Piñón *et al.*, 2002).

El método convencional de eliminación de fluoruros incluye intercambio iónico, ósmosis inversa y la adsorción. El intercambio iónico y ósmosis inversa son relativamente caros. Por lo tanto, la adsorción es un método viable para la remoción de flúor. Los materiales de origen vegetal se ha reportado que acumulan flúor y por lo tanto, se ha sugerido la aplicación de éstos como agentes defluorizantes. Ejemplos de tales biosorbentes son tamarindo en gel, *Hydrilla verticillata* (Sinha *et al.*, 2000) *Aloe vera* (Murugan y Subramanian, 2002 y 2006).

Se ha usado el pasto vetiver (*Vetiveria zizanioides L.*) manejado bajo el concepto de cultivo hidropónico, por su alta capacidad de absorber diversos elementos químicos, y permite el desarrollo de un sistema eficiente de tratamiento de agua para la remoción de flúor, en la comunidad de Guarataro, estado Yuracuy, Venezuela. El vetiver ejerció un efecto positivo en la reducción del flúor en el agua de consumo. Los análisis químicos realizados al tejido de la planta, tanto al follaje como a las raíces, mostraron una absorción considerable de fluoruro (Ruiz *et al.*, 2006).

Por otro lado, los adsorbentes magnéticos han demostrado ser buenos adsorbentes debido a su facilidad en la separación. Después del tratamiento, se pueden separar usando imanes. Se han reportado distintos tipos de adsorbentes magnéticos, tales como perlas de celulosa magnéticas para la adsorción de un colorante orgánico (color azul y rojo) (Luo y Zhang, 2009), alginato magnético para el cobre y arsénico

orgánico (Lim y Zheng, 2008 y 2009) magnetización de nanotubos de carbono de paredes múltiples para la adsorción de europio (Chen y Wang, 2009) partículas de quitosano magnetizadas para la adsorción de cromo y una resina quelante magnética para la adsorción de iones metálicos pesados (Ye Tian *et al.*, 2011).

Se utilizó la zeolita sintetizada NaY de ceniza de cáscara de arroz (RHA) y la zeolita comercial NaY modificada con HDTMA en cantidades iguales al 50%, 100% y 200% de su capacidad de intercambio catiónico externo (ECEC) para eliminar los aniones cromato y arseniato de soluciones acuosas. Aunque la zeolita Y no modificada tenía poca o ninguna afinidad para las especies aniónicas Cr (VI) y As (V), la zeolita Y modificada con surfactante (SMZY) mostró una capacidad significativa para eliminar estos aniones de las soluciones acuosas (Yusof y Malek, 2009).

Se encontró que la arcilla roja natural absorbía cantidades considerables de Cr (VI) y fenol después de la modificación por bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). Las propiedades de adsorción de la arcilla roja natural modificada (HDTMA-arcilla) se investigaron mediante estudios por lotes. Los experimentos mostraron que los iones fenol y Cr (VI) pueden adsorberse simultáneamente en HDTMA-arcilla (Gładysz-Plaska *et al.*, 2012)

4 JUSTIFICACIÓN

Los derivados orgánicos del flúor, los fluorcarboxilatos, son formas muy importantes, que se encuentran ampliamente distribuidos como los fluoracetatos y fluorcitratos de elevada toxicidad, la cual provoca los siguientes padecimientos: fluorosis-dental, fluorosis-esquelética, efectos reproductivos, neurológicos y alteraciones endócrinas.

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.

La importancia de 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 agroindustriales es de gran importancia debido a sus compuestos lignocelulósicos y por su alta capacidad de retención en sus grupos funcionales. El uso de biosorbentes naturales es una alternativa, debido a su alta resistencia, gran área superficial, bajo coeficiente de expansión y beneficios al ambiente, al combatir la necesidad de eliminar los fluoruros provenientes de efluentes naturales. Existen diferentes métodos para la separación o eliminación de diferentes moléculas o contaminantes en solución acuosa pero la mayoría de ellos son costosos y requieren de un gasto energético alto, en cambio la biosorción es de bajo costo, ya que emplea biomateriales sin aplicación industrial.

En este trabajo es importante resaltar el aprovechamiento de la semilla guayaba, ya que es considerada como un producto sin valor económico industrial, para su uso como biosorbente de contaminantes en agua, debido a su bajo costo de producción y gran efectividad en la remoción de diversos contaminantes; es por eso que se comprobará su gran valor en el área ambiental y para el tratamiento de aguas contaminadas con fluoruros.

5 HIPÓTESIS

Las micropartículas de las semillas de guayaba presentan una capacidad de biosorción de fluoruros, la cual se aumenta al magnetizar y funcionalizar su superficie.

6 OBJETIVOS

6.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la remoción de fluoruros de soluciones acuosas utilizando micropartículas de las semillas de guayaba magnetizadas y funcionalizadas mediante el proceso de biosorción.

6.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener las micropartículas de las semillas de guayaba magnétizadas y funcionalizadas en su superficie.
- Caracterizar la estructura y propiedades superficiales de las micropartículas, mediante técnicas espectroscópicas y microscópicas.
- Determinar la cinética de biosorción de fluoruros con las micropartículas de las semillas de guayaba.
- Determinar los parámetros de equilibrio en la biosorción de fluoruros para el biosorbente bajo estudio.
- Evaluar la influencia del pH en el proceso de remoción de fluoruros.

7 METODOLOGÍA

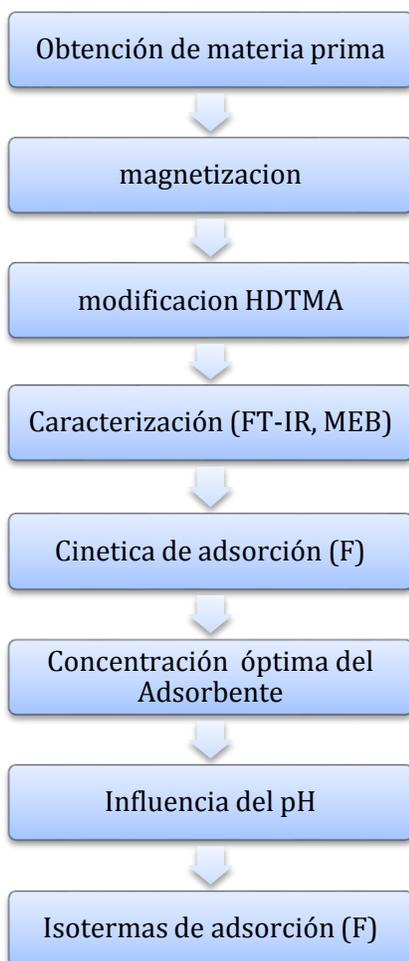


Figura 9. Diagrama de experimentación

7.1 Preparación del biosorbente

Se realizó la recolección de biosorbente, la semilla de guayaba se obtuvo de una fábrica de ates, una empresa de elaboración de dulces regionales “endulzate” ubicado en la calle Morelos Sur, Morelia, Mich.

Posteriormente se sometió a un lavado para desprender la pulpa, se secó a la estufa a 60 °C por 24 horas. Se molió la semilla debido a su dureza, se le hicieron distintas moliendas utilizando equipos comerciales, como molino para granos y luego en un molino para granos más pequeños y finalmente se tamizó para la selección del tamaño de las micropartículas 200 a 500 micrómetros.

7.2 Magnetización de las micropartículas de las semillas de guayaba (S-Mag).

7.2.1 Micropartículas de Óxido de Hierro.

Se siguió la técnica descrita por Ivo Safarik y Mirka Safarikova en 2014.

Se preparó una solución de 1g FeSO₄ 7H₂O en 100 mL de agua desionizada, se agregó gota a gota NaOH 1M hasta ajustar a un pH de 10 a 12, y se aforo a 200 mL con agua desionizada.

Se colocó la solución en un vaso de precipitado de 800 mL y se introdujo en el horno de microondas (convencional) de cocina de (600 w, 2450 MHz) x 10 minutos.

Las micropartículas de óxido de hierro se lavaron varias veces con agua desionizada.

7.2.2 Magnetización de las micropartículas de semilla de guayaba.

Se pesó 1g de micropartículas de semilla de guayaba con 2 mL de suspensión de micropartículas de óxido de hierro (1 parte de partículas y 4 partes de agua), se mezcló con la espátula y se secó a una temperatura de 60 °C.

7.3 Modificación con HDTMA

Las micropartículas de semilla de guayaba magnetizada se colocaron en una solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) a concentraciones de 50 mmol, llevándose a cabo contacto en un baño de agua con parámetros regulados como temperatura de 30°C y 100 rpm durante 48 horas. Una vez finalizado este proceso, con el propósito de eliminar el exceso de surfactante se realizó un lavado de las S-Mag con agua desionizada a 20 °C (Apreutese, 2008; Swarnakar, 2011; Dávila, 2016).

7.4 Espectroscopía Infrarojo (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se utiliza para determinar los principales grupos funcionales en el material biosorbente, 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 evaluaron los siguientes materiales: las micropartículas de las semillas de guayaba: S-Nat y S-MH en contacto con fluoruro, este análisis se realizó con el fin de localizar los grupos funcionales más representativos presentes en los materiales mencionados y su posible interacción con el adsorbato a remover.

7.4.1 Preparación de pastillas para el análisis de FT-IR

Para la lectura en el espectrofotómetro, se prepararon pastillas de 0.3 g de KBr seco y 0.003 g de las S-Nat y S-MH en contacto con fluoruro; después se comprimieron con una fuerza en tonelada durante un minuto. Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro FTIR marca Bruker® Modelo Tensor 27. El rango de longitud de onda empleado fue el comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} .

7.5 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) está orientada principalmente a la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, suministrando información principalmente acerca de la textura, tamaño y forma del material analizado. Las muestras se analizaron en el microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSMIT300LV del Laboratorio de Microscopia de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia

7.6 Determinación del Potencial Zeta (ζ).

El potencial zeta se evalúa 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

(milivoltios), se utilizó el equipo Nanobrook 90 plus Zeta. Las soluciones a diferentes rangos de pH 3 a 10, a 100 ppm en una solución tampón o buffer de pH 7, para evitar la degradación de la muestra orgánica. Los ajustes se llevaron a cabo con ácido clorhídrico (HCl) al 0.01 M y con Hidróxido de Potasio (KOH) al 0.01 M. (Dayananda Desagani *et al.*, 2014)

7.7 Experimentos de biosorción

7.7.1 Cinética de biosorción.

Para determinar la cinética de adsorción de fluoruros se realizaron experimentos de contacto, del S-Nat y S-MH con una solución de fluoruro, a diferentes tiempos de contacto. Esto permitirá determinar el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio.

7.7.2 Efecto de la concentración de biosorbente

Para determinar el efecto de la dosis de biosorbente S-Nat y S-MH se realizaron experimentos de contacto, con una solución a diferentes concentraciones S-Nat y S-MH. Esto permitió determinar la dosis óptima para el proceso de adsorción.

Para determinar el efecto de la dosis de biosorbente (de las micropartículas de semillas de guayaba) se realizaron experimentos de contacto, con una solución de fluoruro de sodio (NaF) a 10 mg/L y diferentes dosis de semillas (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 y 1 g). Esto permitió determinar la cantidad óptima para el proceso de biosorción, dicho procedimiento se realizó de la siguiente manera:

Se pesaron las diferentes dosis de las micropartículas de semillas guayaba y se colocaron en un frasco de plástico, a continuación se les agregaron 20 mL de la solución de fluoruro de sodio a 10 mg/L, se colocó el frasco en el termobañero con agitación a una velocidad de 170 rpm a temperatura ambiente (25 °C) por el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio que es de 160 minutos. Con el fluorómetro se determinaron las concentraciones de las soluciones de fluoruros para ver en cuál dosis se obtiene una mejor remoción del F⁻. Los experimentos se realizaron por triplicado para determinar su reproducibilidad.

7.7.3 Influencia del pH

Se realizó un experimento de biosorción con soluciones de fluoruros a diferentes valores de pH, con el propósito de saber a qué valor de pH se tiene mayor remoción de contaminante y determinar también la influencia de este parámetro sobre el material biosorbente. Lo anterior se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:

Se pesaron 0.8 g de S-Nat y 0.6 g S-MH, se colocaron en frascos de plástico, se agregaron 20 mL de la solución de fluoruros de 10 mg/L a diferentes valores de pH (3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9). Se agitaron los frascos en el termobañó a una velocidad de 170 rpm a temperatura ambiente (25 °C). Al término del tiempo de contacto filtró la solución y se midió a una agitación de 60 rpm. Los experimentos se realizaron por triplicado para determinar su reproducibilidad.

El valor de pH se ajustó con ácido clorhídrico (HCl) 1M y con hidróxido de sodio (NaOH) 1M.

7.7.4 Isotermas de biosorción

Para obtener las isotermas de biosorción, se realizaron experimentos de contacto S-Nat y S-MH con soluciones de fluoruros, a diferentes concentraciones, de 10, 20, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 al mismo tiempo de contacto (tiempo de equilibrio).

8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Cinética de biosorción de fluoruros

En la Figura 10 se muestran los resultados obtenidos de la cinética de biosorción a una temperatura de 25 °C y diferentes tiempos de contacto. Se observó que el punto de equilibrio aproximadamente se alcanza a los 160 minutos con una remoción de 19.3%, a una concentración de 10 ppm y para la concentración de 5 ppm se alcanzó un 20% de remoción a un tiempo de 120 minutos en el contacto con la solución de F⁻.

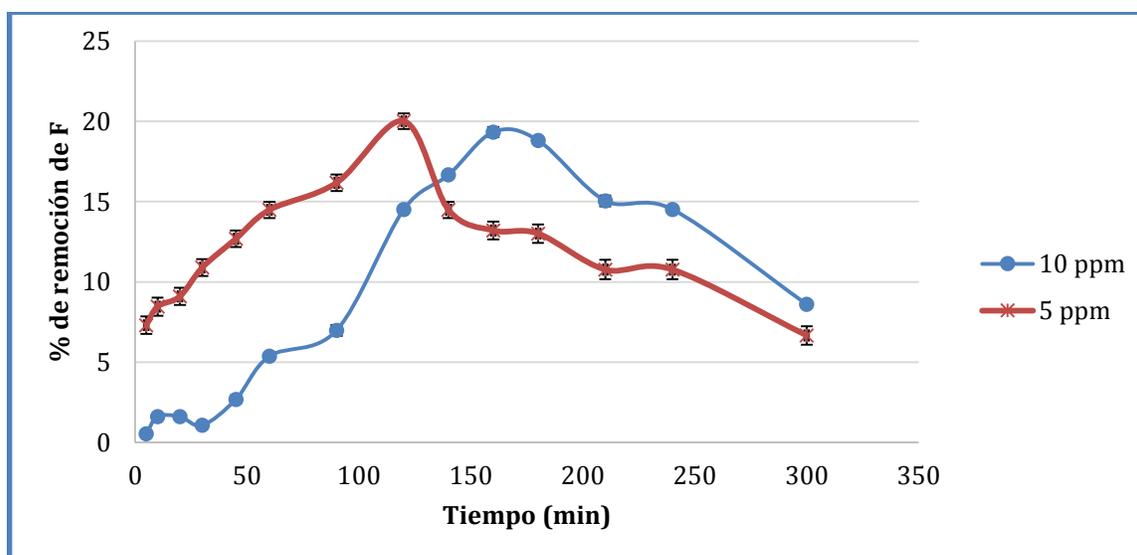


Figura 10. Cinética de biosorción de F⁻ con micropartículas semillas de guayaba a 25°C.

8.2 Efecto de la concentración de biosorbente.

En la Figura 11 se puede observar la concentración óptima de biosorbente que es de 40 g/L. Con la que se trabajara para los experimentos siguientes. El porcentaje de remoción de F⁻ se incrementa cuando la dosificación cambia, debido a que a mayor dosis de biosorbente provee una mayor cantidad de sitios activos. A una dosis mayor de 40 g/L se puede presentar una saturación por lo cual no sigue incrementando el porcentaje de remoción.

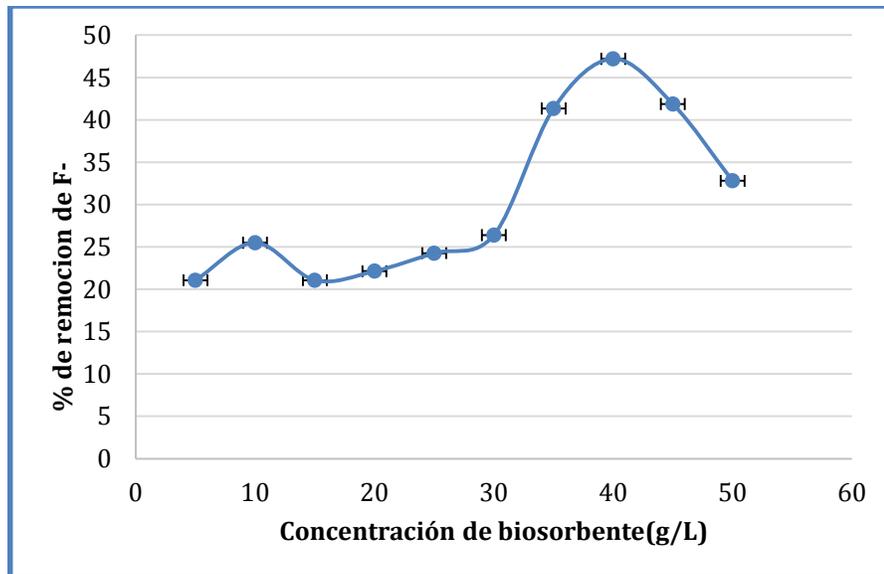


Figura 11. Concentración óptima de biosorbente.

8.3 Cinética de biosorción con concentración óptima de biosorbente

La Figura 12 muestra los resultados obtenidos de la cinética de biosorción a una temperatura de 25 °C, con dosis óptima a diferentes tiempos de contacto. Se observó que el punto de equilibrio aproximadamente se alcanza a los 120 minutos con una remoción de 14.7%, a una concentración de 10 ppm de la solución de F⁻.

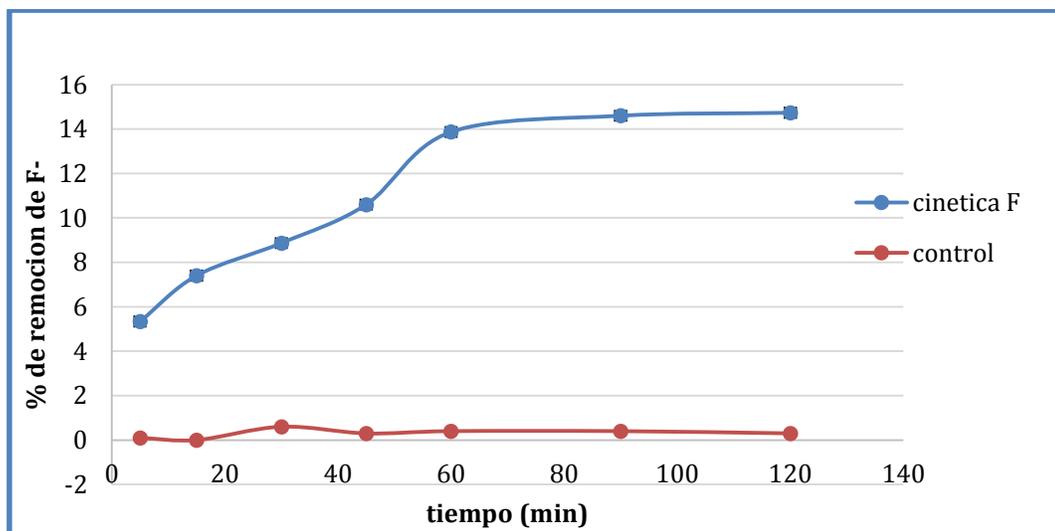


Figura 12. Cinética de biosorción de F⁻ con dosis óptima de micropartículas semillas de guayaba a 25°C.

8.4 Modelos que describen la cinética del proceso de biosorción

El estudio de la cinética de biosorción permite determinar la velocidad a la que los contaminantes son retirados del medio acuoso. Sirve de base para conocer el mecanismo que controla el proceso y es fundamental para seleccionar la condiciones óptimas de operación en el diseño para el tratamiento de efluentes (Ho *et al.*, 2001; King *et al.*, 2007).

Los resultados experimentales obtenidos en la cinética de biosorción son presentados en la Figura 13. A partir de dichos datos se procedió al análisis matemático de los mismos a fin de identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de biosorción utilizando los modelos mencionados anteriormente: pseudo-primer orden (Lagergren), Elovich y pseudo-segundo orden, mediante un análisis por regresión no lineal utilizando el programa STATISTICA 7.0. Los resultados se muestran a continuación.

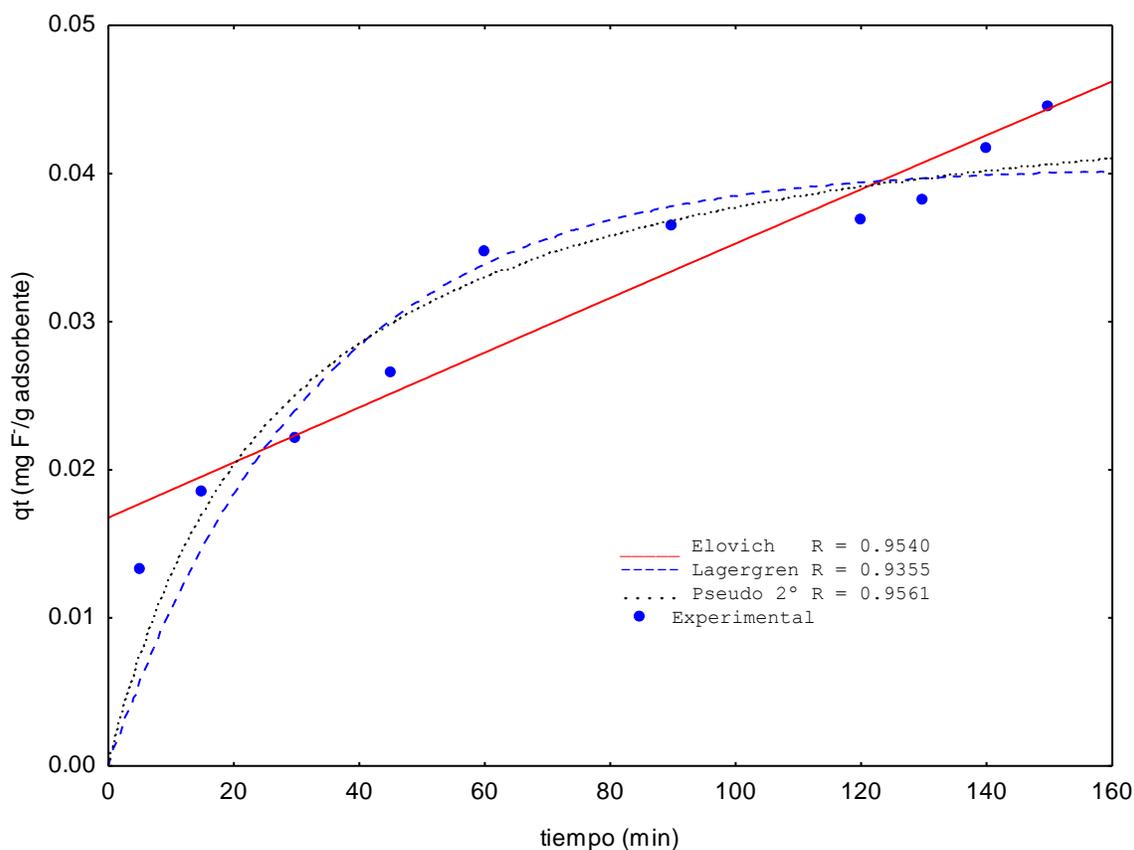


Figura. 13 Modelos cinéticos para biosorción de fluoruros con S-Nat.

En la Tabla 6 se observan los parámetros de la cinética de biosorción, obtenidos de los ajustes a los modelos de cinética probados en este estudio, los cuales muestran un ajuste de datos en los tres modelos. El modelo de Pseudo-segundo orden el que más se ajustó con un coeficiente de correlación $R = 0.9561$.

Tabla 6. Capacidad de retención al equilibrio (q_e), constante de velocidad de adsorción (K) y coeficiente de correlación (R) de fluoruros con las S-Nat.

| Pseudo primer orden (Lagergren) | | | Pseudo-segundo orden | | | Elovich | | |
|---------------------------------|-----------------|--------|----------------------|-----------------|--------|----------------------------------|-------------------|--------|
| K_L (g/mg.min) | q_e (mg/g) | R | K_2 (g/mg.min) | q_e (mg/g) | R | α (min ⁻¹) | β (mg/g) | R |
| 0.0302 | 0.0404 | 0.9355 | 0.7621 | 0.0480 | 0.9561 | 0.00019 | 1.0084 | 0.9540 |

El valor de $K_L=0.0302$ g/mg.min, lo que indica la velocidad de biosorción de flúor. LA constante de pseudo segundo orden $K_2 =0.7621$ g/mg.min, (los coeficientes de correlación fluctuaron entre 0.9355 y 0.9561); y el modelo de Lagergren fue el modelo que menos se ajustó a los datos experimentales.

8.5 Influencia del pH en la biosorción de fluoruros

El pH de la solución es uno de los parámetros más importantes a controlar en el proceso de biosorción. El efecto del pH de la solución sobre la remoción de fluoruros con semillas de guayaba, en un rango de pH de 3 a 9, se muestra en la Figura 14. Donde el qt son mg de F^- adsorbidos por g de semillas, la remoción de fluoruros se encuentra en un rango de pH de 5 a 7.

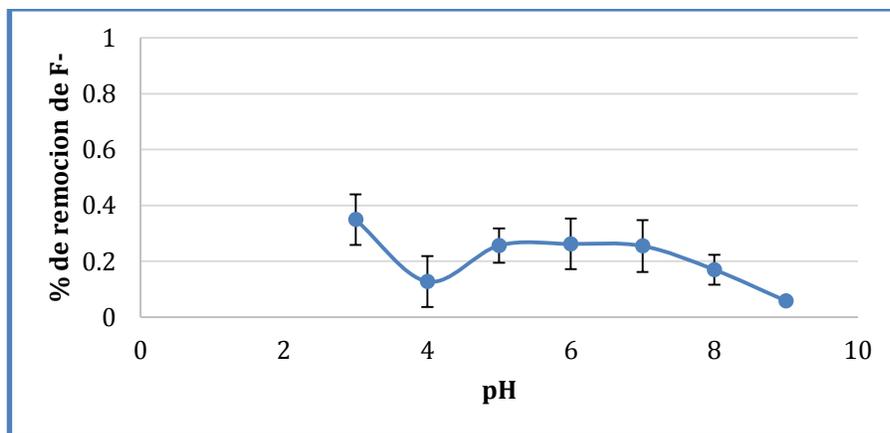


Figura 14. Efecto del pH sobre la biosorción de iones de F^- con S-Nat.

El pH influye de manera directa en la química superficial de un biosorbente. Cuando los grupos de unión del material son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad de los sitios libres depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos; mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del sorbente (Martin, 2008.).

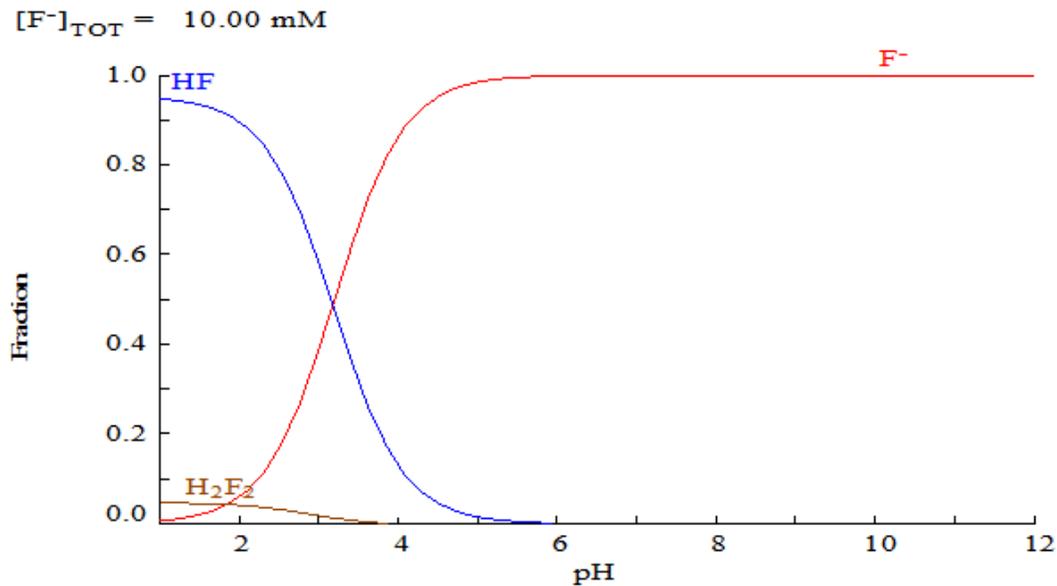


Figura 15. Diagrama de distribución de especies de flúor en solución acuosa.

El pH de la solución acuosa es una de las variables más importantes en el control del proceso de biosorción. Según numerosos autores, el pH puede influir tanto en las formas iónicas del metal que se encuentran en disoluciones, como el estado de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del sólido. La biosorción de los iones de fluoruro se ve afectado debido a la fuerte afinidad por H⁺ e iones OH⁻ en los sitios de adsorción. Debido a la mayor concentración de iones H⁺ cuando se modificó para bajar el pH, las cargas negativas de la superficie del adsorbente se neutralizaron. Esto a su vez reduce el obstáculo a la difusión de iones fluoruro cargados negativamente y da lugar a una superficie más activa para la adsorción. Sin embargo, un aumento apreciable en la eliminación de fluoruro se observó a pH por debajo de 4. Puede atribuirse al hecho de que a pH bajos, la formación de ácido fluorhídrico débil tiene lugar y que retarda la velocidad de la biosorción de fluoruro, como se muestra en la Figura 15. A medida que se eleva el

pH de la solución, los grupos funcionales quedan cargados negativamente, lo cual impide la remoción de fluoruros a un pH mayor de 8 como se muestra en la Figura 14. (Yetis *et al.*, 2000; Nasruddin, 2002; Saeed *et al.*, 2005; Gong *et al.*, 2005; Tenorio, 2006; Martin, 2008; Dutta *et al.*, 2012).

8.6 Isotermas de biosorción de fluoruros

Las isotermas de biosorción de fluoruros con micropartículas semillas de guayaba se presentan en la Figura 16 donde q_e es la concentración de fluoruros retenido en el biosorbente (mg/g); y C_e es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L). Ésta se presenta como una curva de datos experimentales obtenidos directamente de los procesos tipo lote.

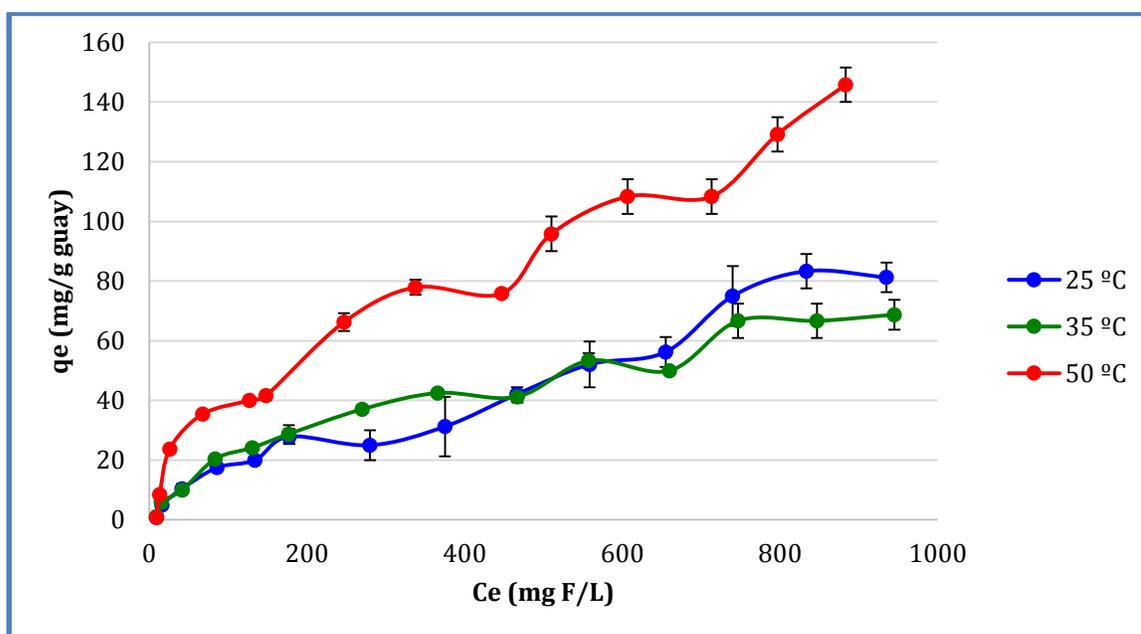


Figura 16. Capacidad de biosorción de F^- con S-Nat a diferentes temperaturas.

El estudio del efecto de la temperatura sobre la biosorción de fluoruro, se observa que la capacidad de biosorción de las muestras aumenta a medida que la temperatura de la solución crece. Esto se puede atribuir al hecho de que la temperatura provoca un aumento de la energía cinética del movimiento de los iones de flúor. La interacción química entre los iones de flúor y de los centros de la superficie puede aumentar a medida que la temperatura de la solución crece, ya que

las interacciones electrostáticas pueden contribuir (Flores Rojas, 2015). Geethamani *et al.*, en 2013 señalan que al aumentar la temperatura, la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato aumenta a través de las capas límite externas y los poros internos de las partículas adsorbentes. El aumento en la eficiencia de remoción con el aumento de la temperatura sugiere que el proceso está cinéticamente controlado por un proceso endotérmico.

8.7 Modelos que describen la isoterma de biosorción

De acuerdo con los resultados obtenidos las isotermas, se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para describir el equilibrio de biosorción de los fluoruros con micropartículas de semillas de guayaba.

La Figura 17 presenta la gráfica ajustada a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich en el sistema de fluoruros con las micropartículas de semillas de guayaba (S-Nat) a una temperatura de 25 °C. Se observa que los modelos que mejor se ajustan son Freundlich y Langmuir-Freundlich, con un factor de correlación de $R = 0.981$. Lo anterior indica que el biosorbente presenta una superficie con sitios heterogéneos en los cuales se lleva a cabo el proceso de biosorción.

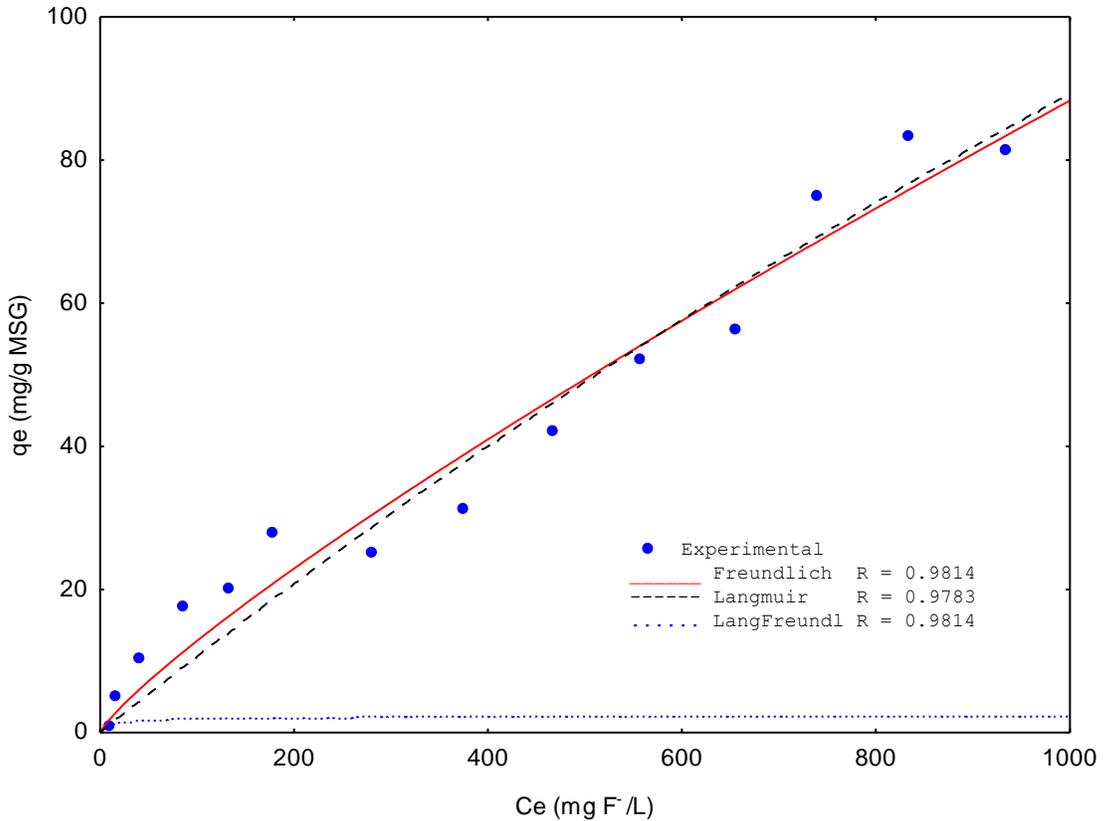


Figura 17. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F⁻ con S-Nat, a 25 °C.

La Figura 18 representa la forma ajustada de la isoterma de biosorción del sistema de fluoruros con micropartículas de semillas de guayaba a una temperatura de 35°C. Se puede observar que ésta se ajusta mejor a los modelos empíricos de Freundlich y Langmuir-Freundlich con un factor de correlación de R= 0.988, presentándose una biosorción heterogéneos.

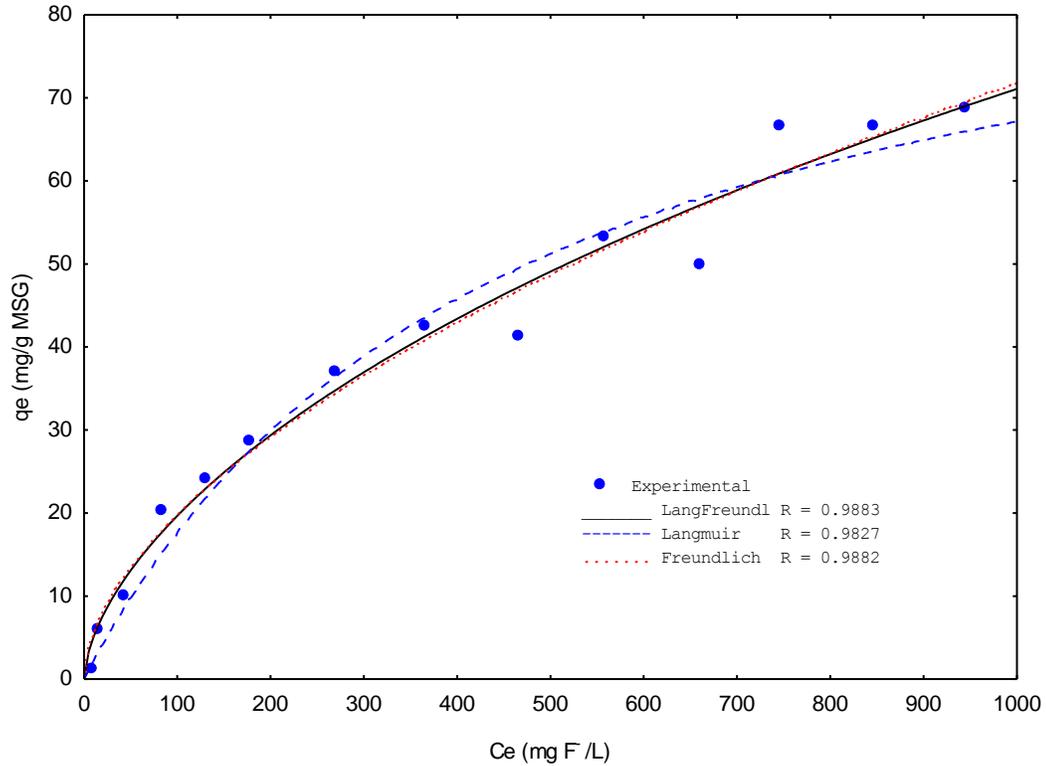


Figura 18. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F^- con S-Nat, a 35 °C.

La Figura 19 muestra los datos de la isoterma de biosorción del sistema de fluoruros con micropartículas de semillas de guayaba a una temperatura de 50°C. Se observa un buen ajuste de los datos en los tres modelos isotérmicos, siendo el modelo de Freundlich y Langmuir-Freundlich los que presentan un mejor factor de correlación con un valor de $R= 0.988$, lo que nos indica que el biosorbente presenta una biosorción heterogénea.

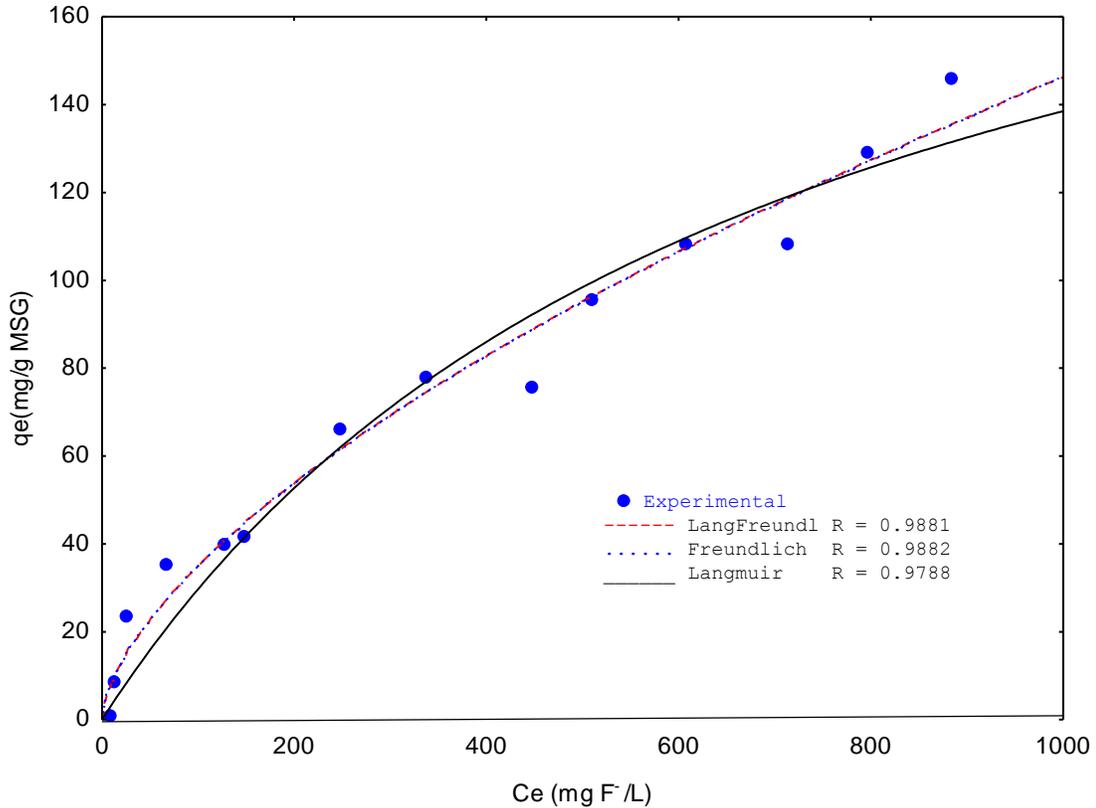


Figura 19. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F⁻ con S-Nat a 50 °C.

Tabla 7. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para fluoruros con S-Nat.

| Temperatura (°C) | Langmuir | | | Freundlich | | | Langmuir-Freundlich | | | |
|------------------|-----------------------|----------|--------|----------------|--------|--------|---------------------|-----------------|----------|--------|
| | Q ₀ (mg/g) | b (L/mg) | R | K _F | n | R | K _{LF} | a _{LF} | N | R |
| 25 | 81.25 | 0.00021 | 0.9783 | 0.27014 | 1.1931 | 0.9814 | 0.2684 | 0.000000 | 0.839123 | 0.9814 |
| 35 | 97.5605 | 0.0022 | 0.9827 | 1.50136 | 1.7859 | 0.9882 | 1.2474 | 0.000053 | 0.607703 | 0.9883 |
| 50 | 233.579 | 0.0014 | 0.9788 | 2.00564 | 1.6101 | 0.9882 | 1.9942 | 0.000000 | 0.622555 | 0.9881 |

En la Tabla 7 se muestran los parámetros obtenidos por los diferentes modelos isotérmicos, se observa que para el sistema de fluoruros con las micropartículas de semillas de guayaba a tres temperaturas (25, 35 y 50 °C) los modelos que mejor se ajustaron a los resultados experimentales de las tres temperaturas fue el de Freundlich y Langmuir-Freundlich. Este hecho indica que la superficie es de tipo heterogénea es decir que las semillas de guayaba tienen diversos sitios de unión

para los fluoruros. Se observa también que la capacidad máxima de adsorción aumenta con el incremento de la temperatura. El coeficiente de correlación fluctúa entre 0.9783 y 0.9883.

8.8 Cinética de biosorción de fluoruros con S Mag

La Figura 20 muestra los resultados obtenidos de la cinética de biosorción a una temperatura de 25 °C y diferentes tiempos de contacto. Se observó que el porcentaje de remoción es muy bajo a comparación de la semilla natural.

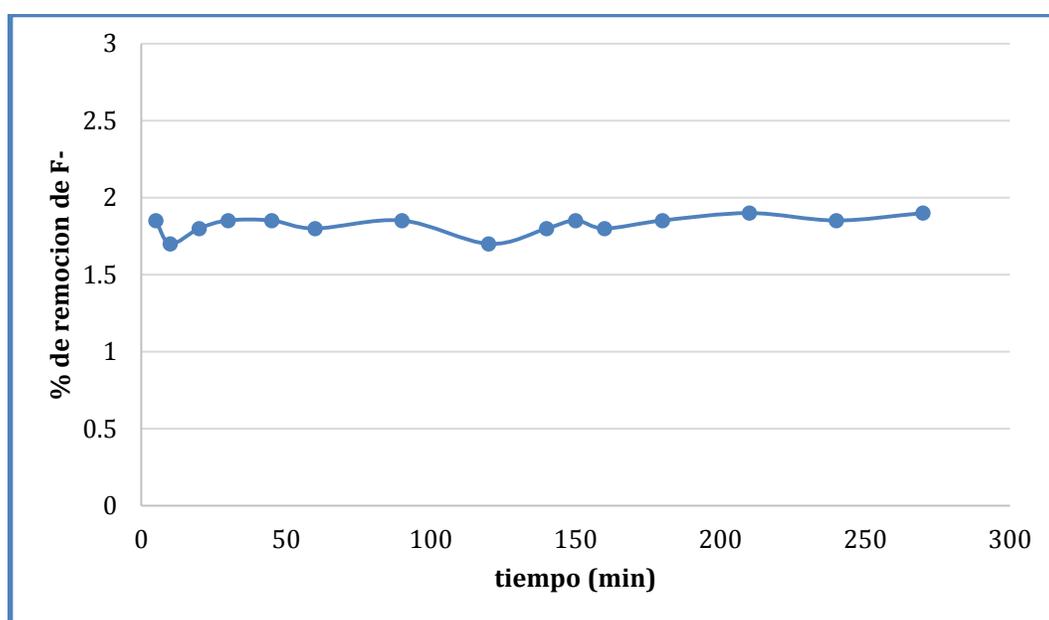


Figura 20. Cinética de biosorción de F⁻ con micropartículas semillas de guayaba magnetizadas a 25°C.

8.9 Cinética de biosorción de fluoruros con S MH

La Figura 21 muestra los resultados obtenidos de la cinética de biosorción a una temperatura de 25 °C y diferentes tiempos de contacto. Se observó que el punto de equilibrio aproximadamente se alcanza a los 180 minutos con una remoción de 39.8% de la solución de F⁻.

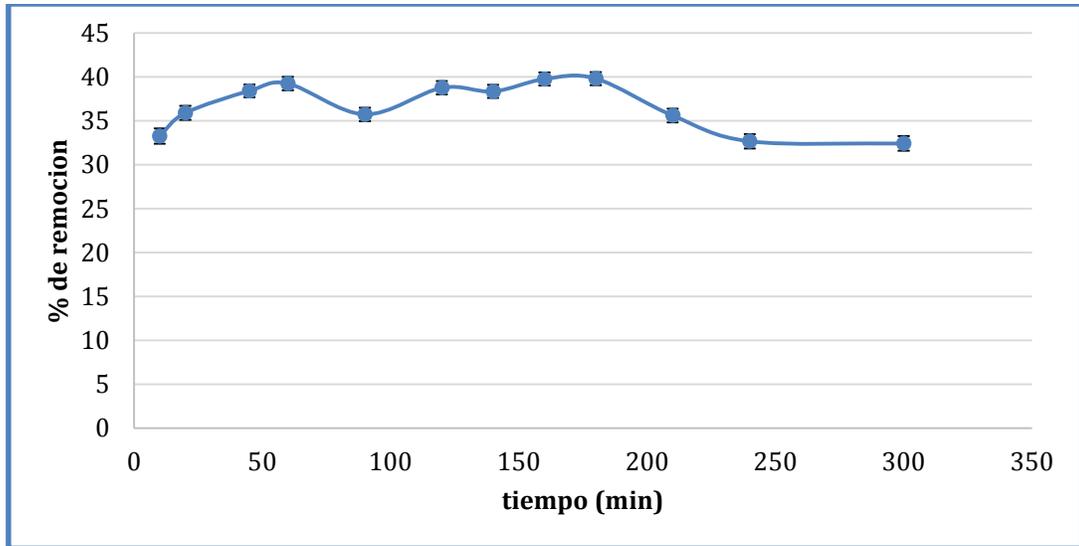


Figura 21. Cinética de biosorción de F^- con micropartículas semillas de guayaba magnetizadas y modificada a 25°C.

8.10 Modelos que describen la cinética del proceso de biosorción

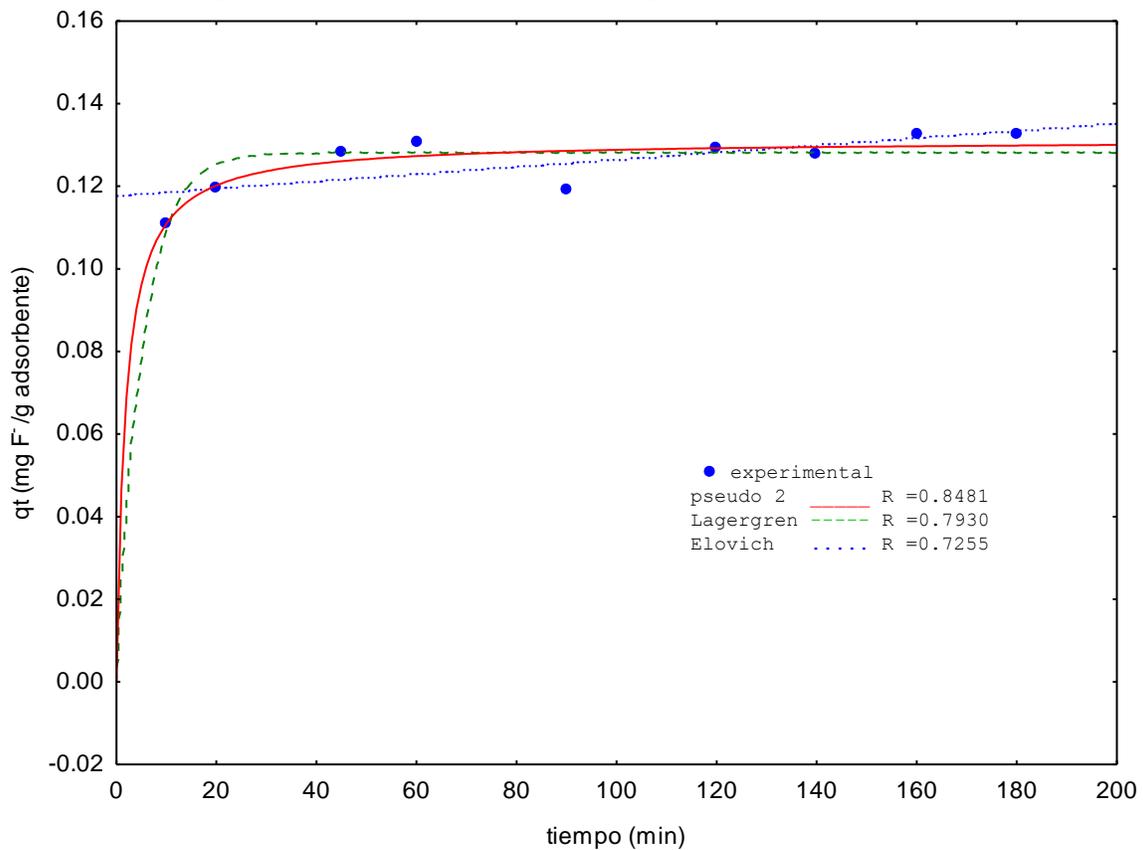


Figura. 22 Modelos cinéticos para biosorción de fluoruros con S-MH.

En la Tabla 8 se observan los parámetros de la cinética de biosorción, obtenidos de los ajustes a los modelos de cinética probados en este estudio, los cuales muestran un ajuste de los datos en los tres modelos. Siendo el modelo de Pseudo-segundo orden el que más se ajustó con un R de 0.8481.

Tabla 8. Capacidad de retención al equilibrio (q_e), constante de velocidad de adsorción (K) y coeficiente de correlación (R) de fluoruros con las S-MH.

| Pseudo primer orden (Lagergren) | | | Pseudo-segundo orden | | | Elovich | | |
|------------------------------------|-----------------|--------|----------------------|-----------------|--------|----------------------------------|-------------|--------|
| K_L (g/mg·min) | Q_e (mg/g) | R | K_2 (g/mg·min) | q_e (mg/g) | R | α (min ⁻¹) | B (mg/g) | R |
| 0.1917 | 0.1280 | 0.7930 | 4.1716 | 0.1311 | 0.8481 | 0.00010 | 1.0646 | 0.7255 |

El parámetro K_L presenta un valor mayor de $K_L=0.1917$ g/mg.min, lo que indica que la velocidad de biosorción de flúor. El parámetro K_2 es de $K_2=4.1716$ g/mg.min, siendo el modelo de Elovich el que menos se ajustó (los coeficientes de correlación fluctuaron entre 0.7255 y 0.8481).

8.11 Efecto de la concentración de biosorbente.

En la Figura 23 se puede observar la dosis óptima de biosorbente que es de 30 g/L. Con la que se trabajó en los experimentos siguientes. El porcentaje de remoción de F^- se incrementa cuando la dosificación cambia, debido a que a mayor dosis de biosorbente provee una mayor cantidad de sitios activos. A una dosis mayor de 30 g/L se puede presentar una saturación por lo cual no sigue incrementando el porcentaje de remoción.

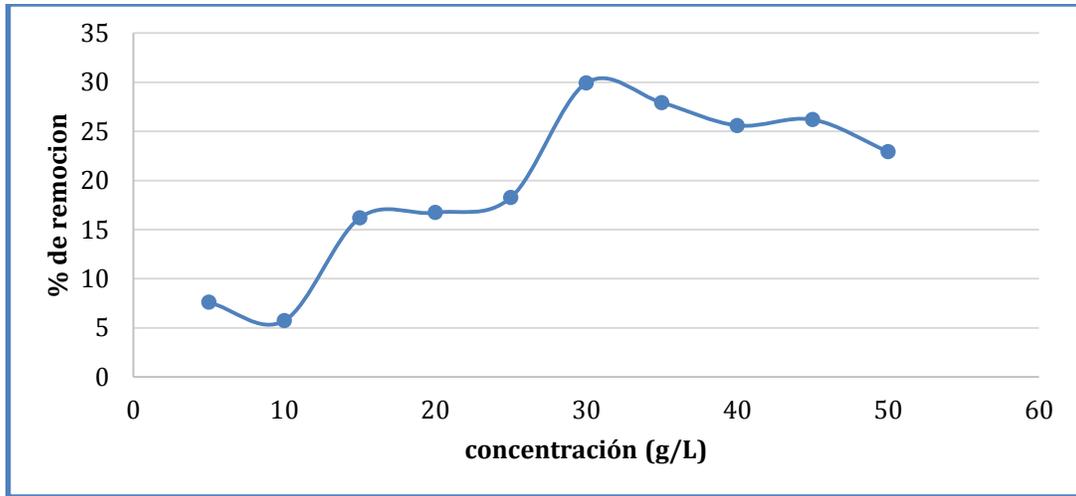


Figura 23. Concentración óptima de biosorbente S-HM.

8.12 Influencia del pH con S MH

El pH de la solución es uno de los parámetros más importantes a controlar en el proceso de biosorción. El efecto del pH de la solución sobre la remoción de fluoruros con semillas de guayaba magnetizada y modificada, en un rango de pH de 3 a 9, se muestra en la Figura 24. Donde el q_t son mg de F^- adsorbidos por g de semillas, la remoción de fluoruros se encuentra en un rango de pH de 5 y 6.

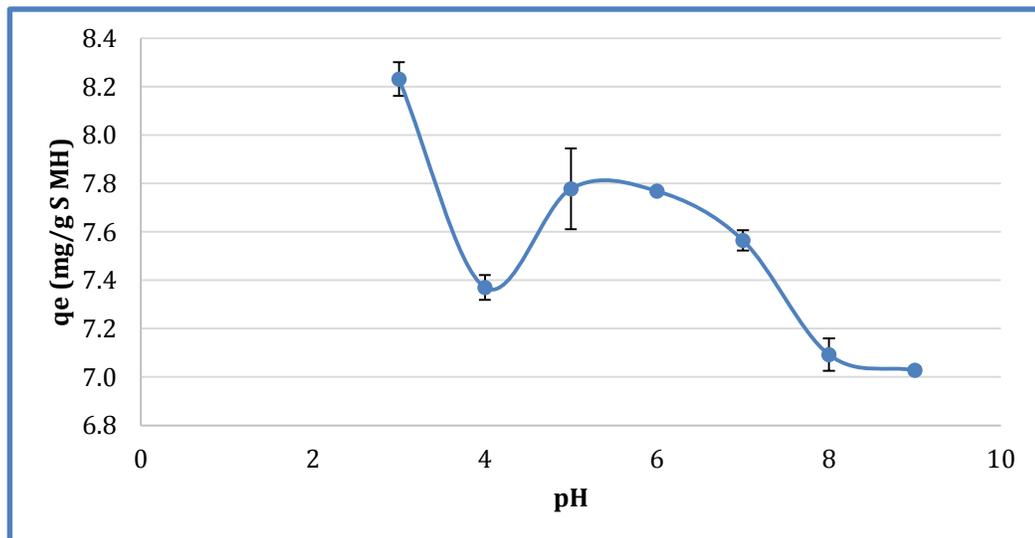


Figura 24. Efecto del pH sobre la biosorción de iones de F^- con S-MH.

8.13 Isotermas de biosorción de fluoruros

Las isotermas de biosorción de fluoruros con micropartículas de semillas de guayaba se presentan en la Figura 25 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). Ésta se presenta como una curva de datos experimentales obtenidos directamente de los procesos tipo lote.

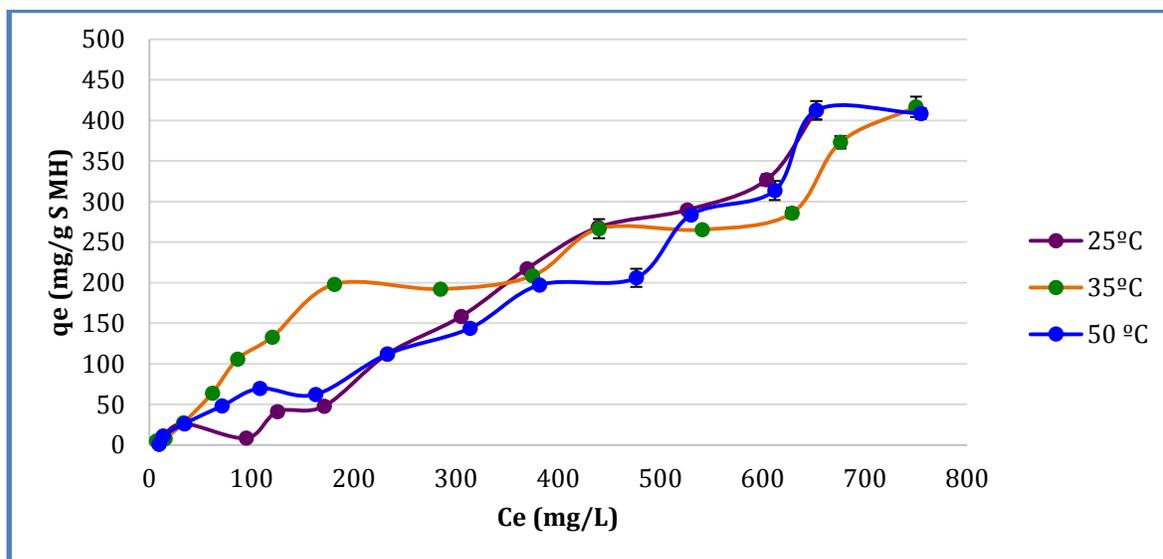


Figura 25. Capacidad de biosorción de F^- con S-MH a diferentes temperaturas.

8.14 Modelos que describen la isoterma de biosorción

De acuerdo con los resultados obtenidos en isotermas, se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para describir el equilibrio de biosorción de los fluoruros con micropartículas de semillas de guayaba magnetizada y modificada.

La Figura 26 presenta la gráfica ajustada a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich en el sistema de fluoruros con las micropartículas de semillas de guayaba magnetizada y modificada a una temperatura de 25 °C. Se observa que el modelo que mejor se ajustan es Langmuir-Freundlich, con un factor de correlación de $R = 0.9127$. Lo anterior indica que el biosorbente presenta una superficie con sitios heterogéneos en los cuales se lleva a cabo el proceso de biosorción.

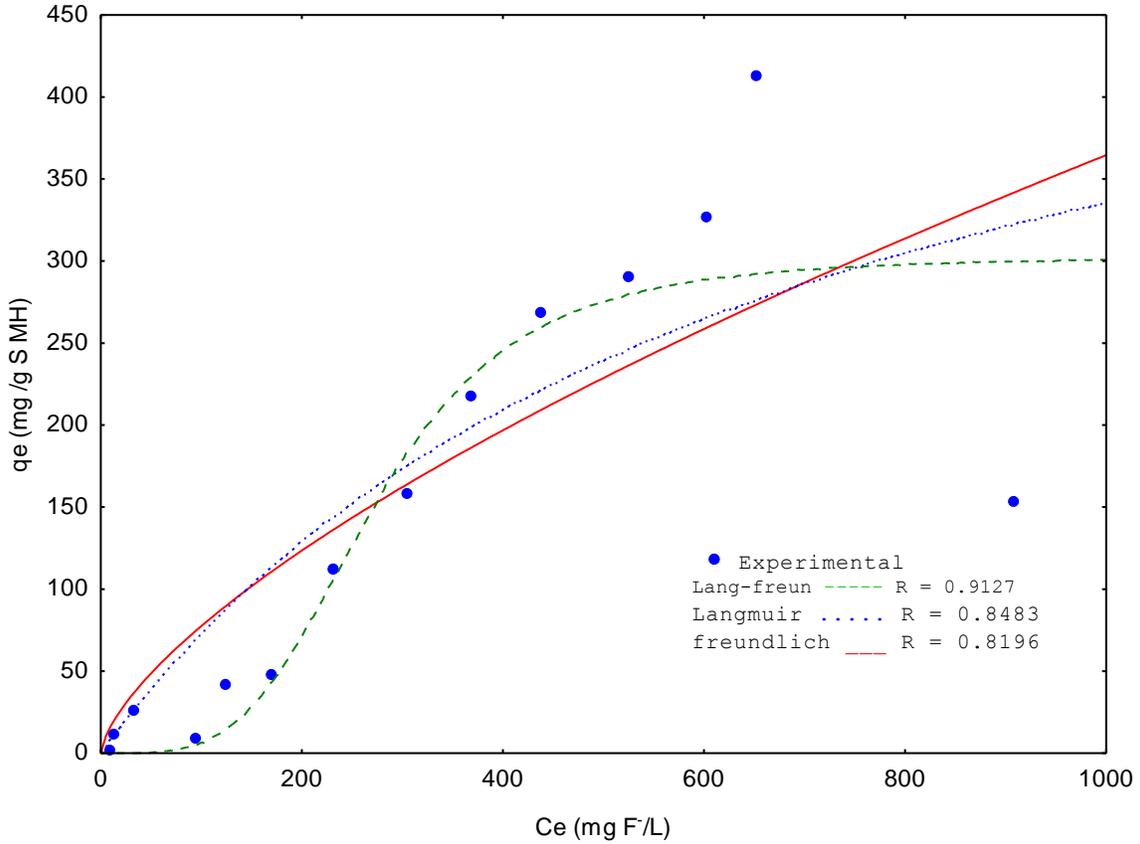


Figura 26. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F⁻ con S-MH, a 25 °C.

La Figura 27 representa la forma ajustada de la isoterma de biosorción del sistema de fluoruros con micropartículas de semillas de guayaba magnetizada y modificada a una temperatura de 35°C. Se puede observar que se ajusta mejor al modelo empírico de Freundlich con un factor de correlación de $R = 0.9748$, presentándose una biosorción de tipo heterogénea en la superficie con diversos tipos de sitios activos.

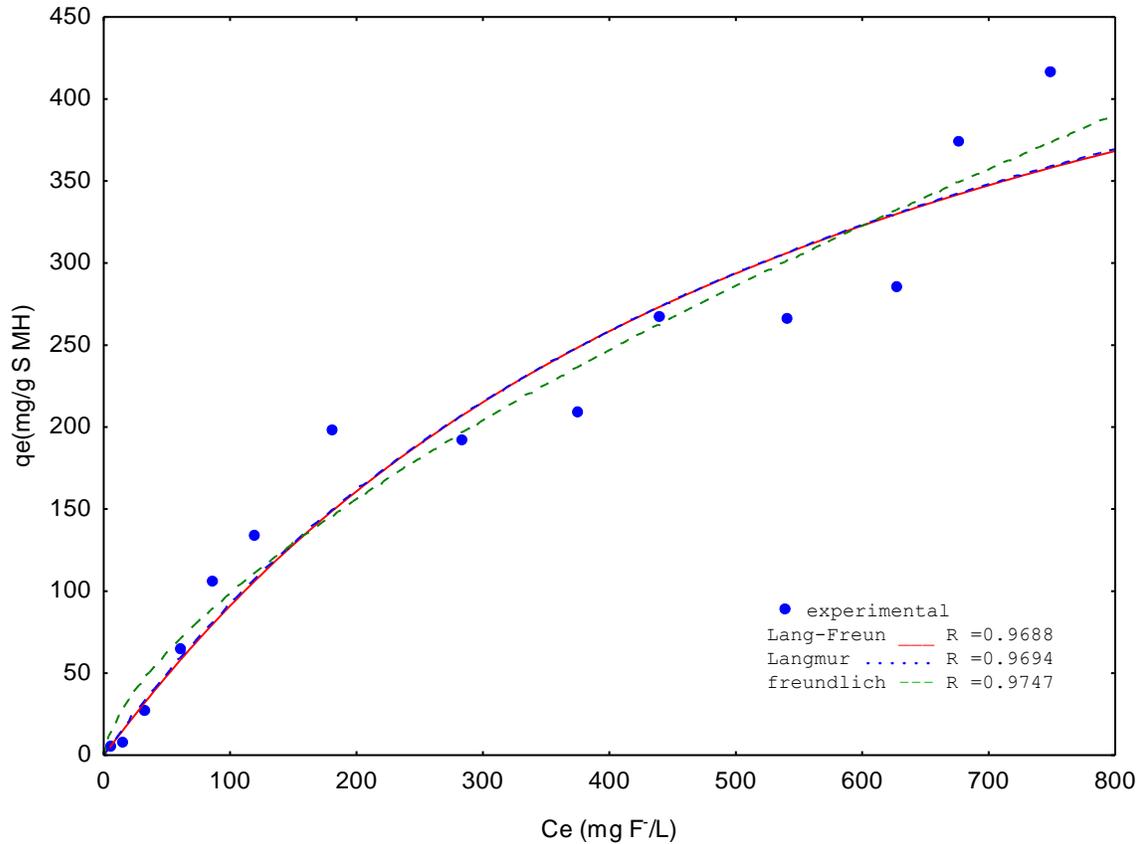


Figura 27. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F⁻ con S-MH, a 35 °C.

La Figura 28 muestra los datos de la isoterma de biosorción del sistema de fluoruros con micropartículas de semillas de guayaba magnetizada y modificada a una temperatura de 50°C. Se observa un buen ajuste de los datos en los tres modelos isotérmicos, siendo el modelo de Freundlich que presenta un mejor factor de correlación con un valor de R= 0.986, lo que nos indica que el biosorbente presenta una biosorción heterogénea.

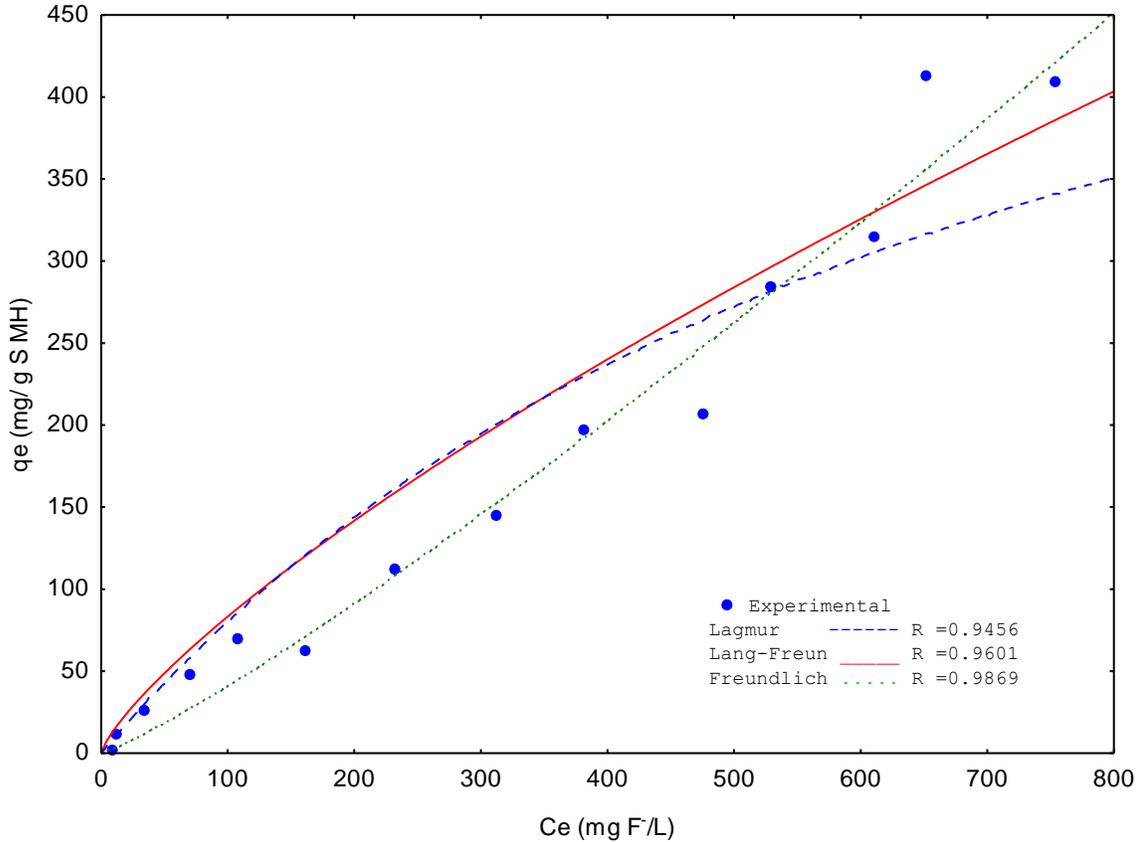


Figura 28. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de F^- con S-MH a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 9. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para fluoruros con S-MH.

| Temperatura ($^\circ\text{C}$) | Langmuir | | | Freundlich | | | Langmuir-Freundlich | | | |
|-------------------------------------|-----------------|---------------|--------|------------|--------|--------|---------------------|----------|--------|--------|
| | Q_0 (mg/g) | b (L/mg) | R | K_F | n | R | K_{LF} | a_{LF} | N | R |
| 25 | 559.9298 | 0.00149 | 0.8483 | 3.4965 | 1.4864 | 0.8196 | 0.0000 | 0.0036 | 3.8017 | 0.9128 |
| 35 | 646.5918 | 0.00166 | 0.9694 | 4.7168 | 1.5137 | 0.9748 | 0.9583 | 0.00177 | 1.0230 | 0.9688 |
| 50 | 675.0081 | 0.001353 | 0.9456 | 0.2031 | 0.8674 | 0.9869 | 2.3439 | 0.000026 | 0.7773 | 0.9601 |

En la Tabla 9 se muestran los parámetros obtenidos por los diferentes modelos isotérmicos, se observa que para el sistema de fluoruros con las micropartículas de semillas de guayaba a tres temperaturas (25 , 35 y $50\text{ }^\circ\text{C}$) los modelos que mejor se ajustaron a los resultados experimentales de las tres temperaturas fue el de Freundlich y Langmuir-Freundlich. Este hecho indica que la superficie del materia es

de tipo heterogenia con diferentes sitios con afinidad para remover los fluoruros y por lo tanto es una biosorción es de tipo heterogénea. Se observa también que la capacidad máxima de adsorción incrementa con la temperatura. El coeficiente de correlación fluctúa entre 0.8196 y 0.9869.

8.15 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo Transformada de Fourier (FTIR)

El espectro de FTIR de las semillas de guayaba indica que este material está dominado por grupos funcionales presentes en compuestos de hidratos de carbono, lo que refleja la estructura orgánica compleja. Debido a que el material es de origen vegetal contiene principalmente celulosa, hemicelulosas, lignina y extractivos (grasas, ceras, etc.), los principales grupos funcionales son: carboxílico (presente en hemicelulosa, pectina y lignina), aminas (grasas y extractos) y en cierta medida hidroxílicos (celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina) y los grupos carbonilo (lignina, pectina) (Wahab y *et al.*, 2010; Tandy y *et al.*, 2010; Alvarado-Jiménez, 2010; Contreras *et al.*, 2010).

En la Figura 29 Las bandas encontradas en semilla natural muestran las longitudes de onda 2926.92 cm^{-1} corresponde a CH, esteres (C-O-C) 1170.14 cm^{-1} , cetonas (C=O) 2307.2 , 1740.3 y 1657.58 cm^{-1} , grupos carboxilo en 2856.26 cm^{-1} , en la longitud de onda 3030.05 cm^{-1} se presentan bandas características del grupo amino (-NH). En la Tabla 10 se muestran los diversos grupos funcionales presentes en el biosorbente correspondientes de acuerdo a la longitud de onda en cm^{-1} y transmitancia del FTIR.

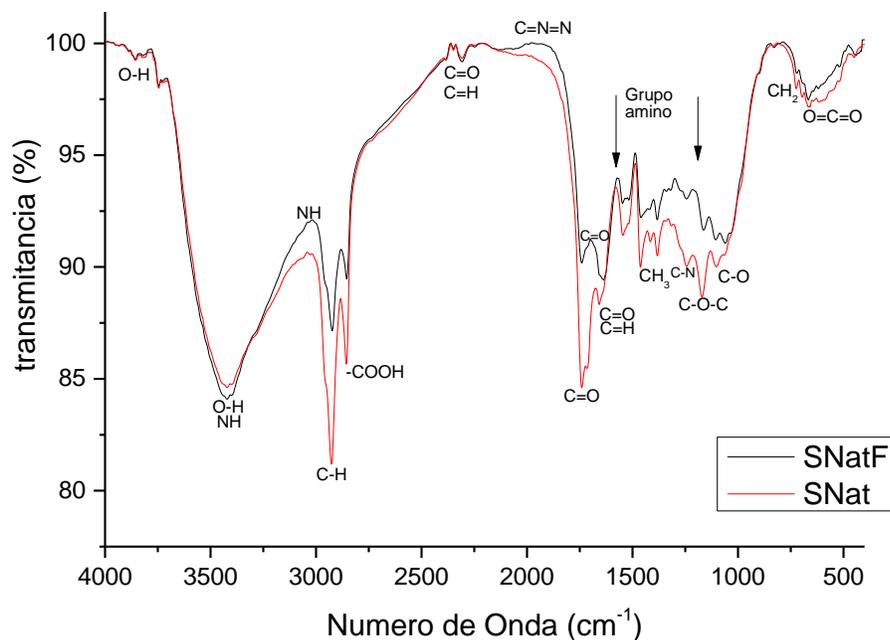


Figura 29. Espectrograma de IR de la muestra S-Nat y S-NatF

Tabla 10. Longitudes de onda en FTIR para la semilla de guayaba y sus grupos funcionales.

| Número de onda cm ⁻¹ | Rango de onda cm ⁻¹ | Enlace | Grupo (funcional) | Compuestos Químicos | Presencia en la semilla |
|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|--|
| 3746.00 3422.28 3020- 3039 | 3748-2947 | O-H N-H | Hidroxilo Amino | H ₂ O (presencia de puentes de H) | - |
| 2926.92 2856.26 | 2935- 2850 | C-H y - COOH | C-H y Carboxilo | Aromáticos y alifáticos | Celulosa. |
| 2307.20 | | C=O y C=H | Carbonilo de aldehídos | cetona | Lipido |
| 2073 2000 | 2075-2000 | N=C C=N=N | Nitrilo | | Lingnina y Celulosa |
| 1740.30 1676.00 1657.58 | 1765-1615 | C=O | Carbonilo de aldehídos | cetona | Lípidos, Hemicelulosa y Lignina |
| 1546.37 | 1600-1300 | NO ₂ | | Compuestos heterocíclicos | Lignina y celulosa |
| 1460.1 1415.32 1382.40 | 1460-1340 | O-H, C-H y C-H ₃ | Alcanos, alcoholes y fenoles | Anillos aromáticos | Lignina |
| 1243.20 | 1340-1180 | C-O, -NH ₃ y O-H | Aldehídos Ésteres | Alifáticos | Lingnina y Celulosa |
| 1243.20 | 1210-1360 | C-O-H O-H | - | Aldehídos fenólicos | Pectina y celulosa |
| 1170.14 | 1160-1080 | C-O-C, C-H y C-OH | Éter o éster y Alcohol terciario | Aromáticos | Celulosa, Polisacáridos y Carbohidratos simples. |
| 1102.05 | 1103 | C-H y C-F | - | Fluoroalcanos | Lignina |
| 723.51 | 730-710 | CH ₂ | | | |
| 666.07 | 667 | O=C=O | ~ | Bióxido de Carbono | - |

En la Figura 30 Las bandas encontradas en semilla magnetizada y modificada (S-MH) muestran las longitudes de onda 2926.97 a 2301.69 cm^{-1} corresponde a CH, cetonas (C=O) 1712.3 y 1099.58 cm^{-1} , en la longitud de onda 3423.82, 1646 a 1383, 1168 y 1058 cm^{-1} se presentan bandas características del grupo amino (-NH). En la Tabla 11 se muestran los grupos funcionales correspondientes de acuerdo a la longitud de onda en cm^{-1} y transmitancia del FTIR.

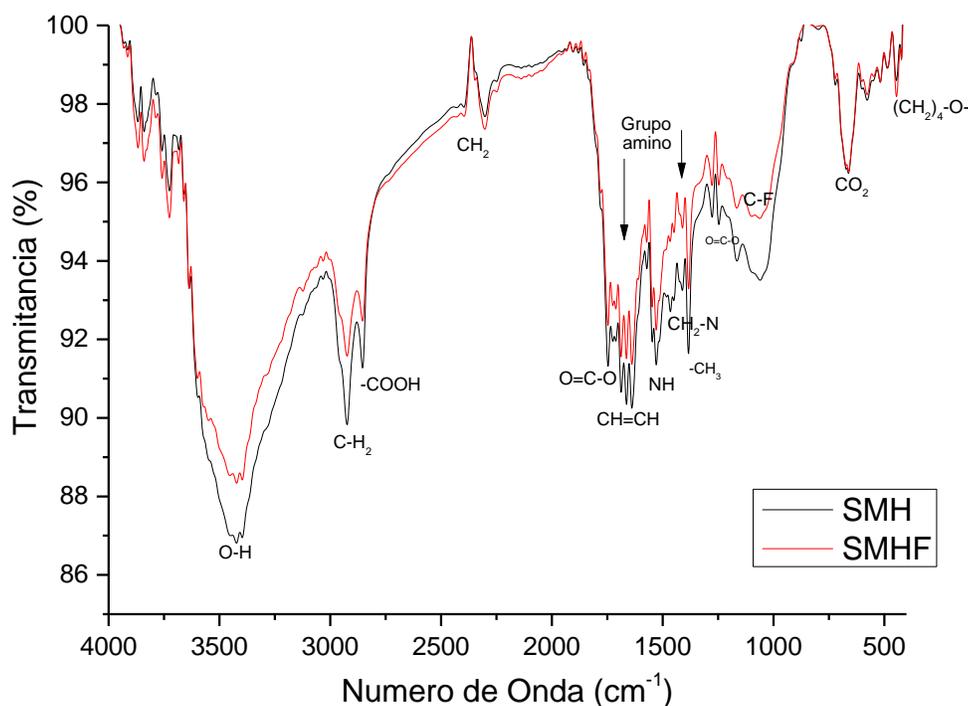


Figura 30 Espectrograma de IR de la muestra S-MH y S-MHF

Tabla 11. Longitudes de onda en FTIR para la semilla de guayaba MH y sus grupos funcionales.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Rango de onda cm ⁻¹ | Enlace | Grupo (funcional) | Compuestos químicos | Presencia en la semilla |
|--|--------------------------------|---|----------------------------------|--|--|
| 3759.66 3725.03 3683.34 3423.82 | 3748-2947 | O-H N-H | Hidroxilo Amino | H ₂ O (presencia de puentes de H) | - |
| 2926.97 2856.40 | 2935- 2850 | C-H ₂ | C-H ₂ | Aromáticos y alifáticos | Celulosa. |
| 2399 2301.69 | | C=O y C-H | Carbonilo de aldehídos | cetona | Lipido |
| 1745 1712 1688 1663 1638 | 1765-1615 | C=O y O=C-O | Carbonilo de aldehídos | Cetona y Esteres | Lípidos, Hemicelulosa y Lignina |
| 1571 1547 1529 | 1646-1500 | C=N | Amino | Compuestos heterocíclicos | Lignina y celulosa |
| 1436 1409.32 1383.40 | 1460-1340 | O-H, C-H, C-H ₃ y CH ₂ -N | Alcanos, alcoholes y fenoles | Anillos aromáticos Aminas | Lignina |
| 1276.20 1246 | 1340-1180 | O=C-O | Ésteres | Alifáticos | Lignina y Celulosa |
| 1168.67 | 1170-1080 | C-O-C, C-H, C-OH y NH ₂ | Éter o éster y Alcohol terciario | Aromáticos | Celulosa, Polisacáridos y Carbohidratos simples. |
| 1091 | 1090 | -N=C | - | | Lignina |
| 1058.56 | 1075-1025 | N-O y C-F | | Fluoroalcanos | |
| 661.07 | 661 | O=C=O | ~ | Bióxido de Carbono | - |

La presencia de nitrógeno en el material, se refiere a las sustancias extraíbles presentes, como las grasas, que están conformados por lípidos complejos, los cuales incluyen compuestos nitrogenados representados por aminas y amidas con el grupo funcional amino (-NH₂ o ±NH) (Barroso-Casillas, 2010).

En la Figura 31 se muestra el posible proceso de unión de los fluoruros que consiste en el intercambio de iones en los sitios de superficie positivos de la semilla de guayaba (grupos amino), esto puede comprobarse en los espectros de infrarrojo de nuestro material.

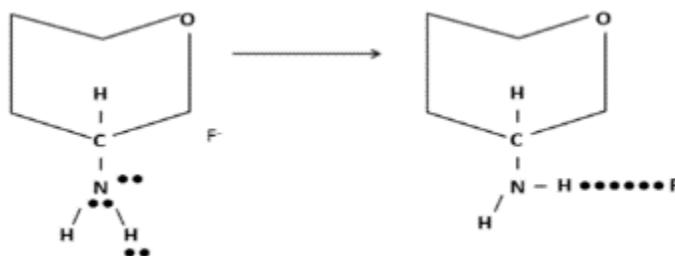


Figura 31. Posible interacción de intercambio iónico de fluoruro en los sitios positivos de la superficie de la guayaba (grupo amino).

Por lo tanto los resultados obtenidos en el FTIR para S Nat concuerdan con los estudios de caracterización reportados en la literatura por Miretzky y Fernandez-Cirelli, 2010 quedando demostrado que la semilla de guayaba se encuentra conformada por grasas y aceites lignina, hemicelulosa y celulosa, además de cenizas.

En 2013 Tomar y Kumar realizaron estudios relacionados con de la eficiencia que presentan diferentes materiales en la remoción de fluoruros en solución, señalando que el F⁻ tiene una preferencia sobre grupos (OH) y Murugan y Subramania reportaron en 2006 que la remoción de F⁻ por semilla de tamarindo es debida a la unión de F⁻ con los hidrógenos de los grupos carboxilos presentes en la semilla de tamarindo.

8.16 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El estudio realizado por el microscopio electrónico de barrido 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 las semillas de guayaba.

Con la finalidad de conocer la morfología del material se analizaron dos muestras de semilla natural (S-Nat), semilla magnetizada (S-Mag) y la modificada con HDTMA (S-MH), Figura 32, para determinar diferencias en su estructura. En el caso de la S-Nat, se puede observar que en la muestra tiene superficie lisa, laminar y rugosa, en el inciso b) se puede observar la estructura de una glandula de aceite como lo señalan

García-Fajardo y colaboradores en 1999 y Cardinali y colaboradores en 2010. En las muestras de S-Mag y S-MH, se observa una superficie rugosa y en la Figura 33. Se muestra la micrografía de una muestra S-Nat con Fluoruros (a 500x y d 1800x).

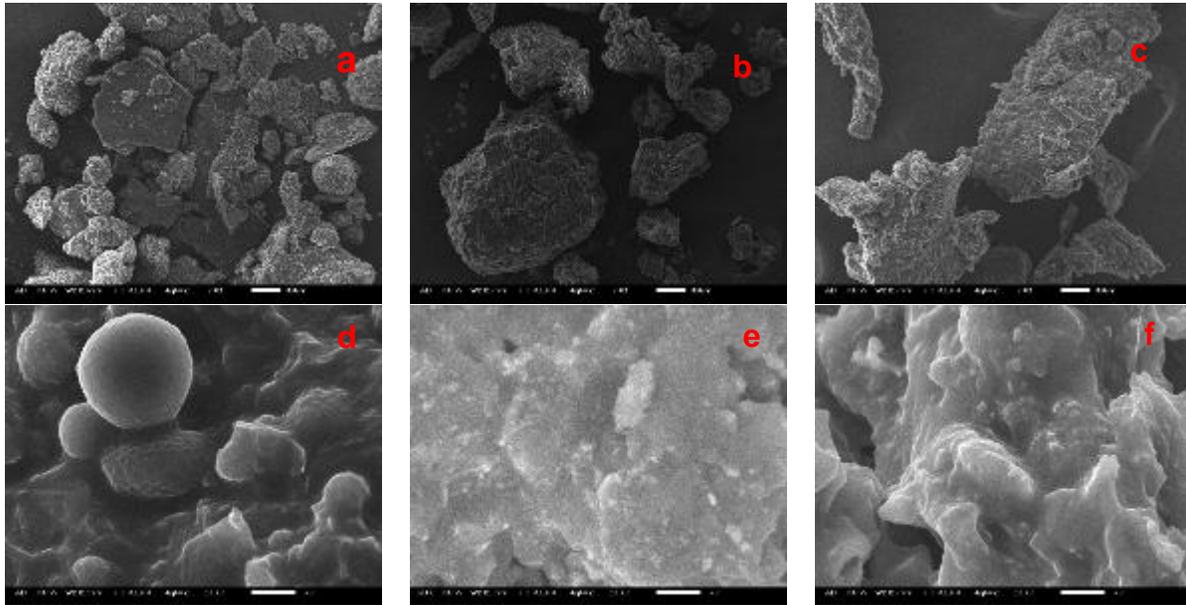


Figura 32. Micrografía de una muestra S-Nat (a y d), S-Mag (b y e) y S-MH (c y f). (a, b y c) a 100x y (d, e y f) a 3000x.

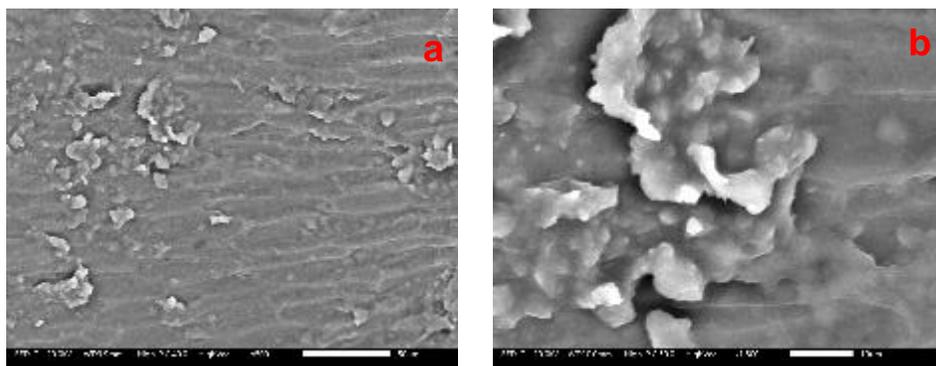


Figura 33. Micrografía de una muestra S-Nat con Fluoruros (a 500x y d 1800x).

Se realizó un mapeo elemental a la muestra de la semilla natural en contacto con fluoruros (S-NatF) a una resolución de 1800x, se localizan las moléculas de carbono (verde), oxígeno (verde), fluoruro en (azul) y sodio (morado), como se muestra en la Figura 34, inciso b y c se encuentra el análisis de los dos elementos mayoritarios,

donde se destacó la alta concentración del carbono y oxígeno, en el inciso d se muestra nuestro elemento bajo estudio.

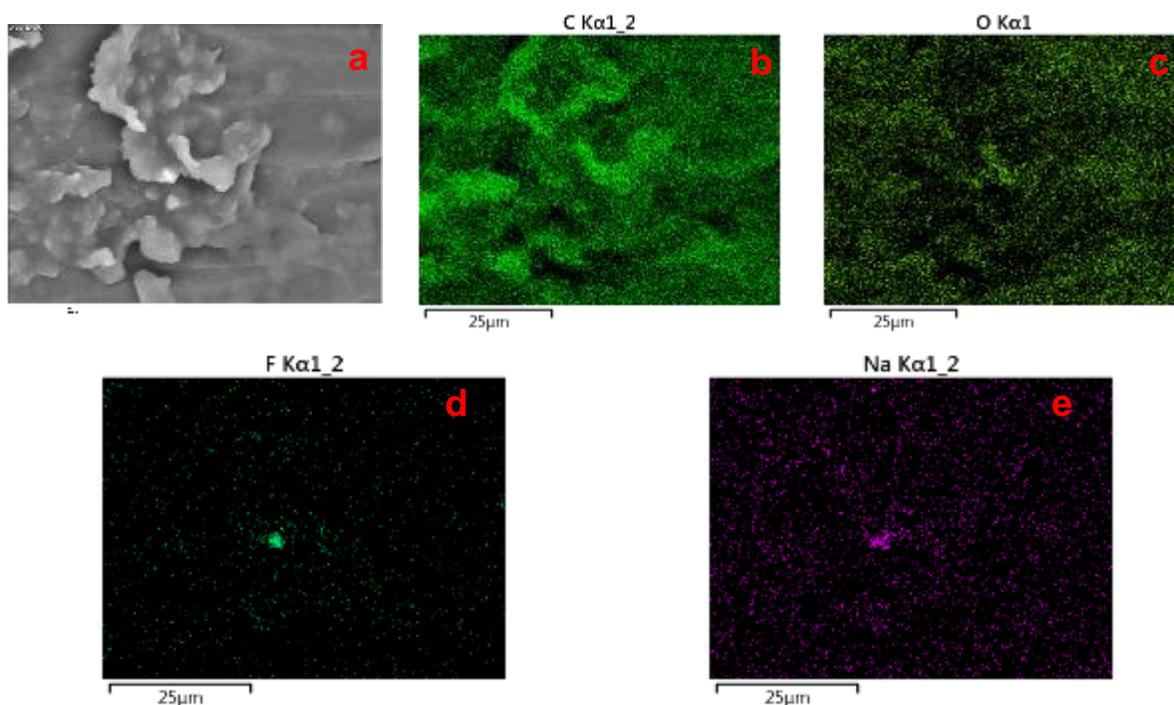


Figura 34. Mapeo de elementos mayoritarios presentes en la semilla natural después del contacto con fluoruro (S-Nat F): a) Mapeo de elementos a 1800x, b) Mapeo de elemento de Carbono c) Mapeo de elemento Oxígeno, d) Mapeo de elemento de Fluoruro y e) Mapeo de elemento Sodio.

Con el fin de conocer la presencia de elementos en el biosorbente se realizó el análisis puntual a S-NatF, en la Figura 35. Donde se aprecia los elementos principales presentes en la superficie del material son carbono y oxígeno. En la muestra se detecta la presencia de carbono, fluoruro, oxígeno y sodio, como elementos mayoritarios. La presencia abundante de oro 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.

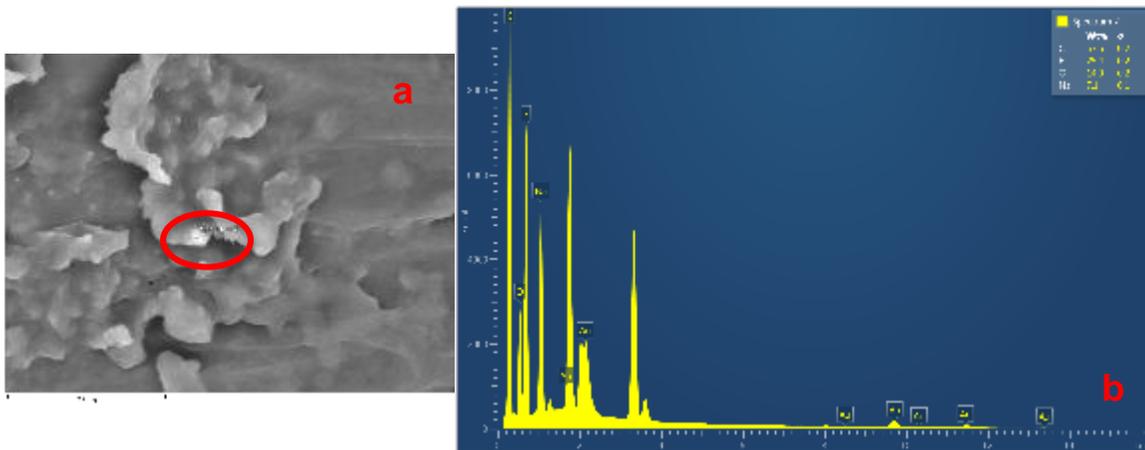


Figura 35. Análisis puntual de S-Nat F. a) Microscopía puntual a 1800x, b) análisis puntual (EDS)

Tabla 12. Resultados del análisis puntual.

| Element | Line Type | Wt% | Wt% Sigma | Atomic % |
|----------|-----------------|--------------|-------------|--------------|
| C | K series | 53.55 | 0.22 | 63.90 |
| O | K series | 14.02 | 0.17 | 12.56 |
| F | K series | 25.36 | 0.17 | 19.13 |
| Na | K series | 7.06 | 0.06 | 4.40 |
| Total: | | 100.00 | | 100.00 |

En la Figura 36 se muestra la micrografía de una muestra S-MH con Fluoruros (a 250x y b 500x). Presenta una superficie rugosa, el tamaño de partícula se encuentra rango 200 y 500 micrómetros, en el inciso c) se realizó medición de tamaño de partícula obteniendo una medición de 299 μm .

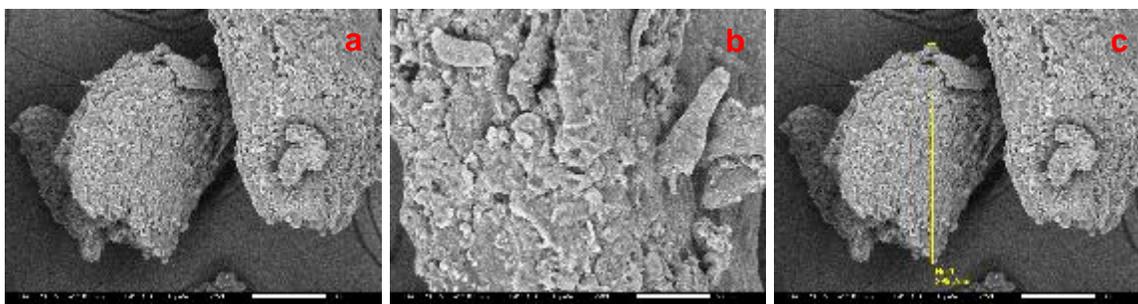


Figura 36. Micrografía de una muestra S-MH con Fluoruros

Se realizó un mapeo de elementos a la muestra de S-MHF a una resolución de 500x, se localizan las moléculas de carbono (verde), oxígeno (verde), fluoruro (rojo), sodio (morado) y hierro (azul), como se muestra en la Figura 37, inciso b y c se encuentra un mapeo patrón donde se incluyen los análisis de los dos elementos mayoritarios, donde destacan alta concentración del carbono y oxígeno, en el d se muestra

nuestro elemento bajo estudio. En la Figura 38 se muestra el análisis puntal y el EDS para el material modificado.

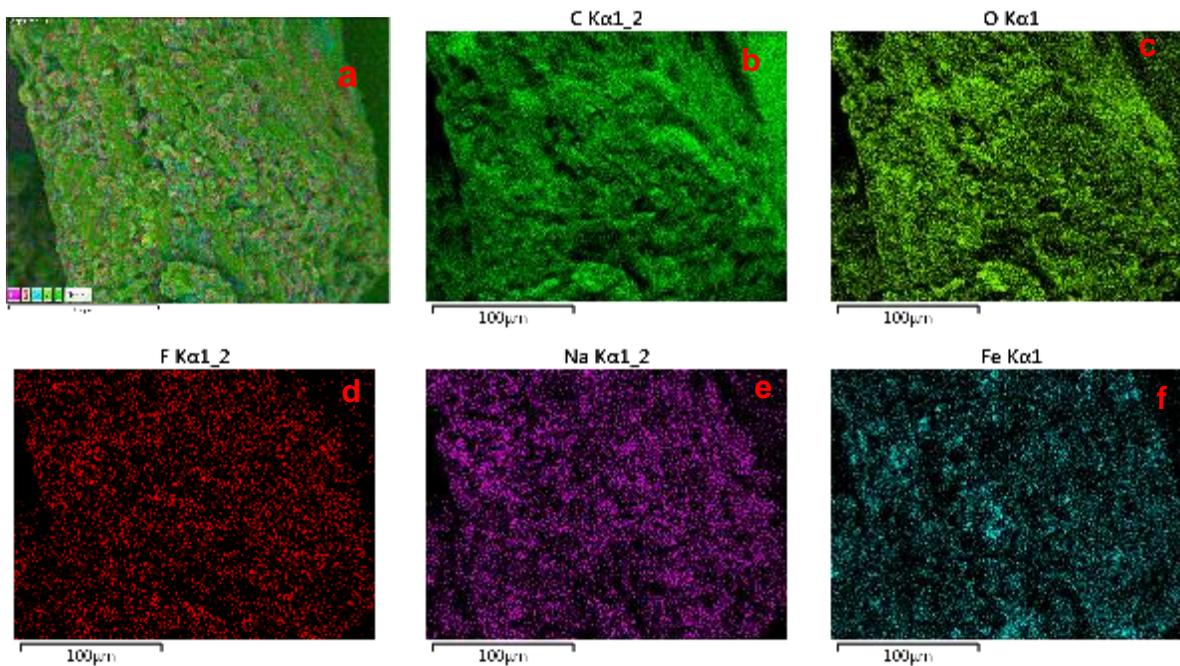


Figura 37. Mapeo de elementos mayoritarios presentes en la semilla magnetizada y modifica después del contacto con fluoruro (S-NatF): a) Mapeo de elementos a) 500x, b) Mapeo de elemento de Carbono c) Mapeo de elemento Oxígeno, d) Mapeo de elemento de Fluoruro, e) Mapeo de elemento Sodio y f) Mapeo de elemento Hierro.

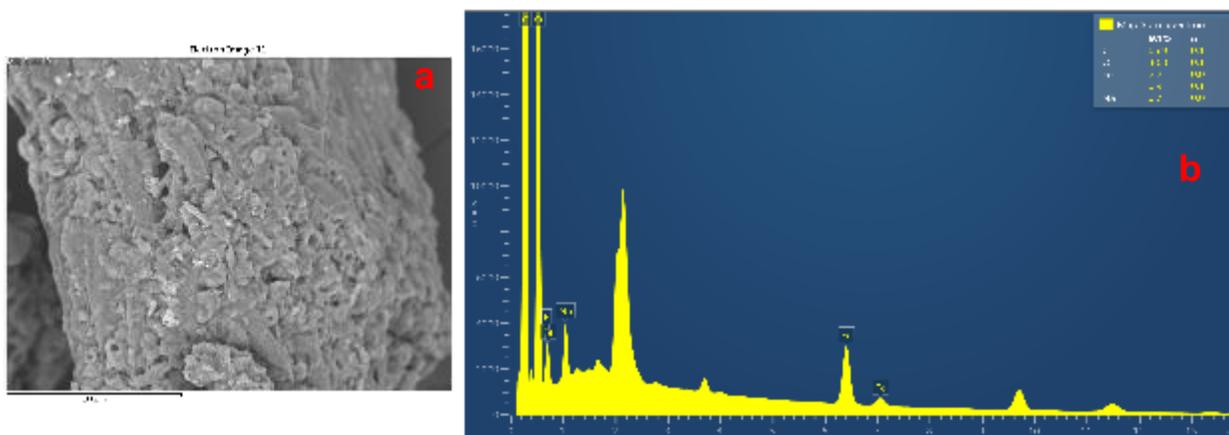


Figura 38. Análisis de micrografía de S-MHF. a) Microscopía puntal a 500x, b) análisis puntal (EDS)

Tabla 13. Resultados del análisis puntual.

| Element | Line Type | Wt% | Wt% Sigma | Atomic % |
|----------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| C | K series | 65.90 | 0.10 | 73.19 |
| O | K series | 30.28 | 0.09 | 25.25 |
| F | K series | 0.90 | 0.05 | 0.63 |
| Na | K series | 0.67 | 0.01 | 0.39 |
| Fe | K series | 2.24 | 0.02 | 0.54 |
| Total: | | 100.00 | | 100.00 |

8.17 Potencial Zeta (ζ).

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.

El valor de potencial zeta para la muestra S-Nat es 3.9 y para S-MH es de 4.4 indicando que a ese punto de pH tiene una carga superficial de cero (Figura 39). Los valores en S-Nat es de $\text{pH} < 3.9$ en la muestra natural 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 $\text{pH} > 3.9$, la carga de la superficie es negativa, evitando la remoción (Dayananda-Desagani y et al., 2014). Como se mostró en la Figura 14 la mejor remoción se obtiene en un rango de 5 a 8.

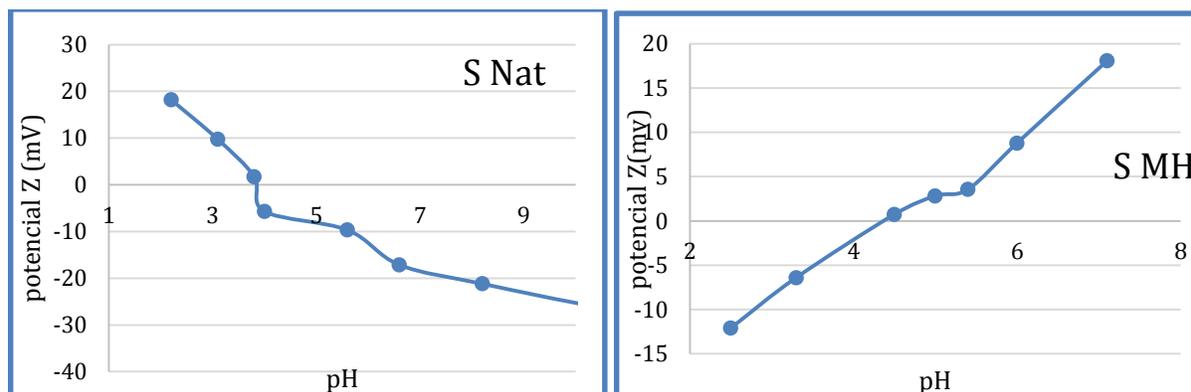


Figura 39. Potencial zeta, inciso a) S Nat y b) S MH

Los valores en S-MH es de pH > 3.9 en la muestra natural 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 pH < 3.9, la carga de la superficie es negativa, evitando la remoción y para la muestra S-MH la mayor remoción es a un pH de 5. Al utilizar un surfactante catiónico para modificar las semillas de guayaba, éste neutraliza y cambia las cargas negativas de la superficie.

8.18 Determinación de los parámetros termodinámicos

El análisis de estos parámetros permitieron estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos, en el caso de este trabajo se estimaron a 25, 35 y 50 °C: El cambio en la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°), la entalpía estándar (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°)

En la Figura 40 y 41 se graficó el $\ln K_c$ vs. $1/T$ con los resultados de las isotermas de la S-Nat y S-MH respectivamente para obtener la ecuación de la recta que nos ayudara a calcular los valores de ΔG° , ΔH° y ΔS° . Que se muestran en las Tablas 14 y 15.

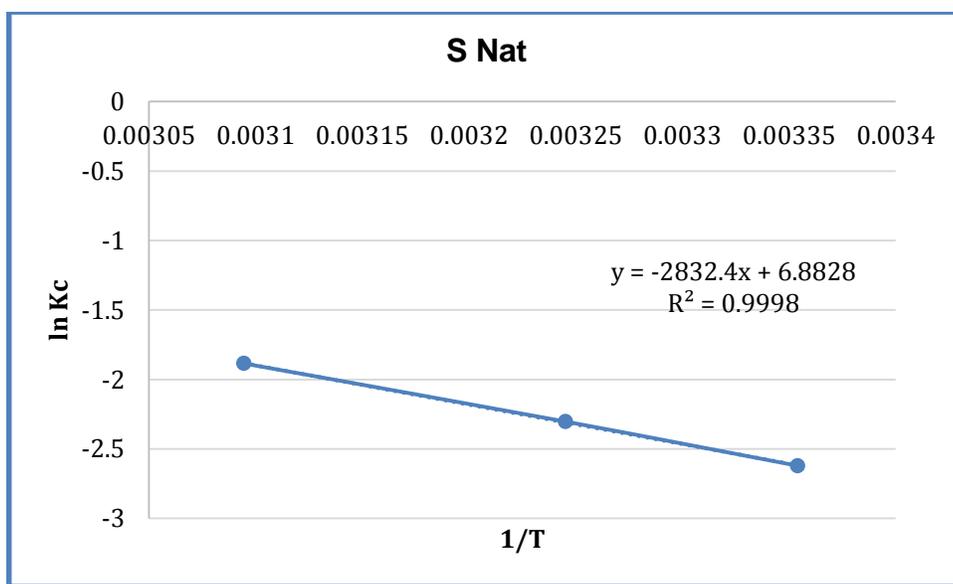


Figura 40. Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de F⁻ en S-Nat.

Tabla 14. Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de F⁻ en S-Nat.

| T (°C) | ΔG° (J/mol) | ΔH° (J/mol) | ΔS° (J/mol K) |
|--------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 25 | 21545.7476 | 23548.5736 | 57.2235992 |
| 35 | 22117.9836 | | |
| 50 | 20687.3936 | | |

Los valores positivos en ΔG° significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo

El valor positivo de ΔH° refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico y a valores altos nos indica biosorción de tipo químico

El valor ΔS° , indica una alta posibilidad de reversibilidad.

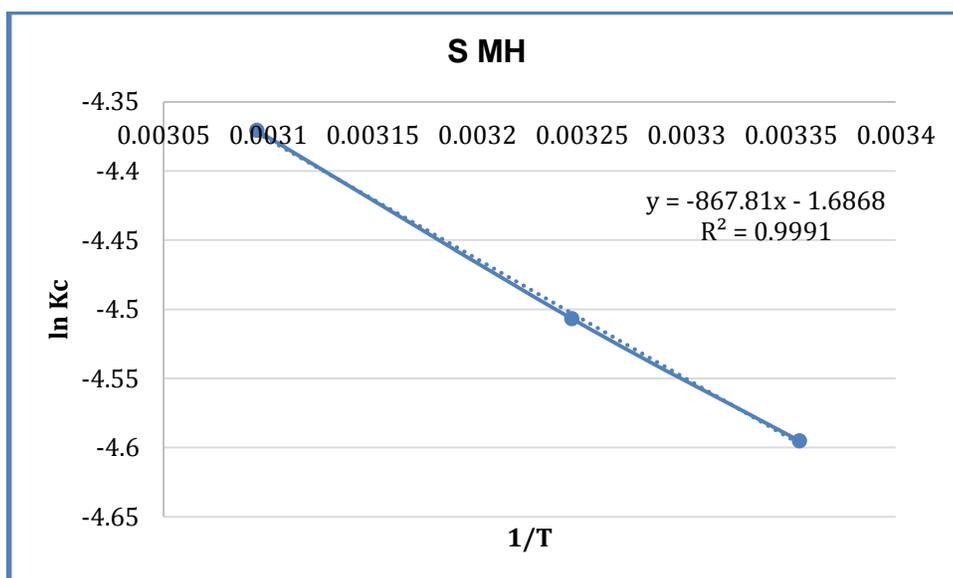


Figura 41. Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de F⁻ en S-MH.

Tabla 15. Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de F⁻ en S-MH.

| T (°C) | ΔG° (J/mol) | ΔH° (J/mol) | ΔS° (J/mol K) |
|--------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 25 | 11396.2444 | 7214.97234 | -14.024055 |
| 35 | 11536.4849 | | |
| 50 | 11746.8458 | | |

Los valores positivos en ΔG° significan que es necesario aportar energía al sistema para que pueda evolucionar

El valor positivo de ΔH° valores altos nos indica biosorción de tipo químico y refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico. El valor ΔS° , negativo indica una baja posibilidad de reversibilidad.

9 CONCLUSIONES

- Las micropartículas de semillas de guayaba presentan capacidad de biosorción de fluoruros, al modificarlas se incorporan grupos funcionales que incrementan dicha capacidad.
- En las cinéticas de biosorción para S-Nat el equilibrio se alcanza más rápido que S-MH. Ya que ocurre a un tiempo relativamente bajo, en comparación con otros biosorbentes utilizados para la disminución de fluoruros. El modelo matemático que mejor describe las cinéticas de remoción de fluoruros es el de pseudo segundo orden, lo cual en conjunto con la caracterización de IR indican un mecanismo de quimisorción en estos sistemas
- Respecto al efecto que tiene el pH en la biosorción, se observó que juega un papel importante, ya que ésta es mejor en valores ligeramente alcalinos, es una condición más común para el tratamiento de las aguas subterráneas.
- Los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich describen adecuadamente el proceso de biosorción de fluoruros para los dos materiales, lo cual indica que la biosorción es un fenómeno de superficie y se relaciona con la biosorción heterogénea, donde tiene sitios disponibles con diferentes energías de adsorción, relacionados con grupos funcionales.
- Con la caracterización de la superficies de las micropartículas, se determinó que los grupos funcionales involucrados en la remoción del fluoruros son los grupos hidroxilo, amino, carbonilo y carboxilo.

10 LITERATURA CITADA

- 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.
- Alfaro, R., Martínez, V, Segovia, N., Peña, P., López, M.B.E., Armienta, M.A, Rangel, J. y J.L. Seidel.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 L. Márquez. 2009. Arsenic and fluoride in thermal springs at the Eastern zone of Cuitzeo basin (Araró), Michoacán, México. *Memorias 10th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*. Julio 2009. Chihuahua, México.
- Aliota, P; Celis, M; Juarez, D; Merli, G; Ricciuti, N; Salinas, N; Siles, A; Stoklas, C; y C. Suquele. 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>(accesada en 16/03/2016)
- Alvarado Jiménez Montolla, Jesús. (2011). Structural modification of extracted lignin from low rank for manufacturing of synthetic Woods. *Revista Tecnura*, 15 (28):68-82
- Aly, A. M. 1981.Studies on the unsaponifiable matter of some vegetable oils. M. Sc. Thesis, Faculty of Agric., Minufia University, Egypt.
- Anaya M., Encinas. 2006. Determinación de metales pesados en agua residual en proceso de Galvanoplastia. Departamento de Ingeniería de Proyectos, CUCEI, Universidad de Guadalajara.
- Apreutese, R., Catrinescu, C., Teodosiu, C. 2008 Surfactant-modified natural zeolites for environmental applications in water purification, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol.7, No.2 , ISSN 149-161.
- Barbier, O., Arreola, L. and Del Razo, L. (2010). Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions*. 188:319–333.
- Bourgeois P., Aurore G.S., Jacqueline A., y H. Joseph. 1988. Processing Guava seeds: Kernel oil and abrasive shell powder. *Cahiers Agric.*, 7: 105–109

- Cañizares-Villanueva, R. O. 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*. 42:131-143.
- Cardinali, F. J., Thevenon, M. A., & Arias, M. E. (2010). Estudio morfoanatómico de la semilla y de las reservas proteicas y lipídicas en tejidos cotiledonales de *Cuphea glutinosa* (lythraceae). *Boletín de la Sociedad Argentina de Botánica*, 45(1-2), 47-55.
- Cardona A., J.J. Carrillo J.J. y. Armienta M.A (1993). "Elemento Traza: contaminación y Valores de Fondo en Aguas Subterráneas de San Luis Potosí, SLP, México." *Geofísica Internacional*, 32, No. 2, pp.277-286.
- Carrera A. 2008. Adsorción siguiendo el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir. <http://www.quimica.urv.es/~w3siiiq/DMAPLE/Alumnes02-03/Aalbertocarrera.html> (Accesada en mayo 2016).
- Carrillo, J., Cardona, A. and Edmunds, W. 2002. Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracte groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. *Journal of Hydrology*. 261:24-47.
- Casillas, M. B. (2010). Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería.
- Castro C.1998. Estudios de remoción da Cadmio y Plomo de aguas residuales industriales por adsorción empleando arcillas. Tesis licenciatura. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.
- Chen, C.L, Wang, X.K. y Nagatsu, M. 2009 Europium adsorption on multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composite in the presence of polyacrylic acid, *Environ. Sci. Technol.* 43 2362–2367.
- Contreras Q. Héctor J., Trujillo P. Hugo A. y e t a l. (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
- 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.

- Dávila M. 2016. Sorption of 17 α - Ethinylestradiol by Surfactant-Modified Zeolite-Rich Tuff from Aqueous Solutions. *Water, Air & Soil Pollution*, ISSN:1573-2932.
- 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. *Chemical Engineering Journal* 248: 430-439.
- Diesendorf M. 1990. The health hazards of fluoridation: a re-examination. *International Clinical Nutrition Review* 10. 304-321.
- Dutta, M., Ray, T., y J. K. Basu. 2012, Batch adsorption of fluoride ions onto microwave assisted activated carbon derived from *Acacia Auriculiformis* scrap *Wood Archives of Applied Science Research*, 4 (1):536-550
- El-Deek A. A., Asar M. A., Hamdy S. M., y A. A. Abdalla. 2009. Utilization of guava by products in broiler finisher diets. *Poult. Sci.*,29(1): 53-75.
- Espino Valdés, María Socorro; Précoma, Alba Yolanda; Humberto Silva, Adán Pinales; Villalba, María de Lourdes; y De la Garza, Rodrigo. 2015 X C ONGRESO NACIONAL DE AGUAS SUBTERRÁNEAS 14 – 16 Octubre de 2015. Ixtapa, Zihuatanejo, Gro. FLÚOR, AGUA SUBTERRÁNEA Y DEPÓSITOS MINERALES EN EL NORTE DE MÉXICO, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chihuahua F 18.9
- Flores Rojas, A. I. 2015. *Estudios de equilibrio de adsorción de fluoruros sobre compositos a base de quitosano* (Doctoral dissertation, Agenda Ambiental).
- Freeman H.M. 1989. *Estandar Handbook of Hazardous Water Treatment and Disposal*. 1^{ra} ed. *McGraw-Hill*. New York. 47pp.
- Galicia 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-Fajardo, J. A., Ramos-Godínez, M. D. R., & Mora-Galindo, J. (1999). Estructura de la semilla de aguacate y cuantificación de la grasa extraída por diferentes técnicas. *Revista Chapingo Serie Horticultura*, 5, 123-128.
- Geethamani, C. K., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., & Nidheesh, P. V. 2013. Fluoride sorption by treated fly ash: kinetic and isotherm studies. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15(3), 381-392.
- Gładysz-Płaska, A., Majdan, M., Pikus, S., & Sternik, D. (2012). Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*, 179, 140-150.
- Gong R., Y. Ding, H. Liu, Q. Chen y Z. Liu. 2005. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. *Chemosphere* 58(1): 125-130.
- Gosselin D. C., F. E. Harvey y C. D. Frost. 2001. Geochemical evolution of groundwater in the Great Plains (Dakota) aquifer of Nebraska: implications for the management of a regional aquifer system. *Groundwater Journal Information*. 39(1): 98-108.
- Günay A., E. Arslankaya y I. Toson. 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and petreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetic. *Journal of Hazardous Materials* 146(1-2): 362-371.
- Guo, Q., Wang, Y., Ma, T. and Ma, R. 2007. Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *Journal of Geochemical Exploration*. 93:1–12.
- Habib, M.A. 1986. Studies on the lipid and protein composition of guava seed (*Psidium guajava*). *Food Chemistry*, 22:7-16.
- Henry J.G. y G.W. Heinke. 1999. Ingeniería Ambiental. 2ª edición. *Editorial Prentice Hall*. México. 778pp
- Hiller K.A., Wilfart. G. and Schmalz, G. 1998 Developmental enamel defects in children with different fluoride supplementation: a follow-up study. *Caries Research*, 32, 405-411.

- Ho Y-S., J. C. Ng y G. Mckay. 2001. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second- orden kinetics. *Separation Science and Technology* 36(2): 241-261.
- Iruretagoyena Marcelo Alberto. 2012. Salud Dental, para todos. El fluoruro en el agua: una apreciación global BuenosAires, Argentina.
http://www.sdpt.net/SAP/fluoruro_en_el_agua.htm. Consulta Junio 2016.
- Jiménez-Becerril, J., Solache-Ríos, M. and García-Sosa, I. (2012). Fluoride removal from aqueous solutions by boehmite, *Water Air Soil Pollut.*, vol. 223, pp. 1073-1078, March 2012.
- King P., N. Rakesh, S. Beenclahari, K. Prasanna y V. S. R. K. Prasad. 2007. Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium Cumini* L: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials* 142(1-2): 340-347.
- Lim, S.F., Zheng, Y.M. y Chen, J.P. 2009 Organic arsenic adsorption onto a magnetic sorbent, *Langmuir* 25 4973–4978.
- Lim, S.F., Zheng, Y.M., Zou, S.W. y Chen, J.P. 2008 Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FT-IR, XPS and mathematical modeling study, *Environ. Sci. Technol.* 42 2551– 2556.
- 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. *Water Air Soil Pollution*, DOI 10.1007/s11270-012-1346-7.
- 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 de licenciatura Facultad de Biología, U.M.S.N.H, Morelia, Mich, Mexico.19pp
- Luo, X.G., Zhang, L.N. 2009 High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 171 340–347.
- M. Murugan and E. Subramanian 2006 Studies on defluoridation of water by Tamarind seed, an unconventional biosorbente Q IWA Publishing 2006 *Journal of Water and Health* | 04.4 | 2006 p.454
- Manahan, S.E. (1994). *Fundamentals of Environmental Chemistry*. 1ª ed., Lewis publishers. USA.
- 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.

- Marquina V, Araujo L, Ruíz J, Rodríguez-Malaver A, y P. Vit. 2008. Composition and antioxidant capacity of the guava (Psidium guajava L.) fruit, pulp and jam *Arch Latinoam Nutr.* 58(1):98-102.
- 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.
- Miretzky, P. y Fernandez-Cirelli, A. (2010). Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lingo cellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180 (2010): 1–19.
- Modak J. M. y K. A. Natarajan. 1995. Biosorption of metals using nonliving biomass. *Minerals and Metallurgical Processing*. pp. 189-196.
- Mohapatra, M., Anand , S. , Mishra., B., Giles, E. and Singh, P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*. 91:67–77.
- Morales F. D. y T. K. Ruiz. 2008. Determinación de la capacidad de remoción de cadmio y plomo y níquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados. Tesis Licenciatura. Facultad de Ciencias. Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia. 122pp.
- 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
- Murugan and Sbramania 2006 Studies on defluoradation of water by tamarind seed, on uncoventional biosorbent. *Journal of water amd Health* (04.4) 20
- Nasruddin A. 2002. Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using temperature, pH. D. Thesis. Departament of Chemical engineering. University of

Sains Malaysia.Malaysia. 290pp.

- Navarro A. E., K. P. Ramos, R. Agapito y N. A. Cuizano. 2006. Propiedades ácido-básicas de *Lentinusedodesy* cinética de biosorción de Cadmio (II). *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 2 (2): 47-54.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- NORMA Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias.
- Oberholser K. y J. McGarrity. 1992. Interaction of metals and protons with algae. III: Marine algae, with emphasis on lead and aluminum. *Environmental Science and Technology*. 26(3): 496-502.
- Opute FI. 1978. The component fatty acids of *Psidium guajava* seed fats. *Journal of Scientific and Food Agriculture*, 29: 737-738.
- Ortega-Guerrero M. Adrián 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*, v. 26, núm. 1, 2009, p. 143-161
- Patterson J. W. 1991. Industrial Wastewater Treatment Technology. Stoneham, Butterworth Publishers. p. 37-49.
- Peavy, H. S., Rowe, D.R. y Tchobanoglous, G. 1985. *Environmental engineering*. 1ª ed., McGraw-Hill. EUA.
- Peng Wang, Qianyun Ma, Dongying Hu, Lijuan Wang. 2015 Removal of Reactive Blue 21 onto magnetic chitosan microparticles functionalized with polyamidoamine dendrimers. *El sevier Reactive & Functional Polymers* 91–92 43–50
- Pérez Carrera, A. y Fernández Cirelli, A. 2004. InVet 6(1) niveles de arsénico y flúor en agua de bebida animal en establecimientos de producción lechera (*pcia. de córdoba, argentina*) Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua. Fac. de Cs. Vet., Universidad de Buenos Aires, Argentina.

- Pinzón-Bedoya M. L. y V. L. Vera. 2009. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. Universidad de Pamplona. p.106.
- Piñón Miramontes Manuel; Pérez Hernández Antonino; Bautista Margulis Raúl; 2002 Disminución de flúor y arsénico utilizando sulfato de aluminio y polímero aniónico en agua subterránea XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún, México, 27 al 31 de octubre, 2002
- Qiong Liu, Huaming. Guo y Yue Shan. (2010). Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry*, 131: 635-641.
- Rahman, I. A. B. Saad. 2003. Utilization of guava seeds as a source of activated carbon for removal of methylene blue from aqueous solution. *Malaysian J. Chem.*, 5: 8–14
- Rai Manoj K., Pooja Asthana, V. S. Jaiswal, U. Jaiswal 2009. Biotechnological advances in guava (*Psidium guajava* L.): recent developments and prospects for further research. *Trees: Structure and function*, 24:1-12
- Rao C. R. Nagendra y Karthikeyan Janakiraman. (2012). Removal of Fluoride from Water by Adsorption onto Lanthanum Oxide. *Water Air Soil Pollution*, 223:1101-1114.
- Reddy, D., Nagabhushanam, P., Sukhija, B., Reddy, A. and Smedley, P. (2010). Fluoride dynamics in the granitic aquifer of the Wailapally watershed, Nalgonda District, India. *Chemical Geology*. 269:278-279.
- Rodier J. 1998. Analisis de las Aguas: aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar. 3ª edición. *Editorial Omega S.A.* pp. 803-812.
- Ruiz C, Luque O., Rodríguez O y Alarcón M. 2006 “Desarrollo de un sistema de tratamiento para la remoción de flúor del agua mediante el uso de vetiver *Vetiveria zizanioides* L., IV Conferencia Internacional sobre Vetiver (ICV-4), Guarataro, Yaracuy, Venezuela, 22 al 26 de octubre de 2006.
- Saeed A., M. Iqbal y K. Wahedd. 2005. Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn). Solutions by crop milling waste (black gram husk). *Journal of Hazardous Materials* 117(1): 65-73.
- Safarik, I., & Safarikova, M. (2014). One-step magnetic modification of non-

magnetic solid materials. *International Journal of Materials Research*, 105(1), 104-107.

- Sánchez-Sánchez Hugo Alberto, Raúl Cortes Martínez, Ruth Alfaro Cuevas Villanueva. (2013). Fluoride Removal from Aqueous Solutions by Mechanically Modified Guava Seeds. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)* Volume 11, No 1, pp 159-172
- Secretaría de Salud /Dirección General de Información en Salud, Estimaciones con base en las Proyecciones de la Población de México 2009.
- Singh G 2005.Strategies for improved production in guava. In: Kishun R, Mishra AK, Singh G, Chandra R (eds) *Proceeding of 1st international guava symposium*. CISH, Lucknow, India, pp 26–39
- Sinha, S., Saxena, R., & Singh, S. (2000). Fluoride removal from water by *Hydrilla verticillata* (Lf) Royle and its toxic effects. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 65(5), 683-690.
- Slejko, F.L. 1985. *Adsorption Technology: A step-step approach to process evaluation and application*. Marcel Dekker inc. New York and Basel.
- Soumen Dey, Saswati Goswami y Uday Chand Ghosh. (2004). Hydrous ferric oxide (HFO) - a scavenger for fluoride from contaminatedwater. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158: 311-323.
- Susheela, A. K. 1999 Fluorosis management programme in India. *Current Sci.* 77, 1250–1256. en M. Murugan and E. Subramanian 2006 *Studies on defluoridation of water by Tamarind seed, an unconventional biosorbente* Q IWA Publishing 2006 *Journal of Water and Health* | 04.4 | 2006 p.453
- Suzuki M. 1990. *Adsorption Engineering*. 1^{ra} ed. Editoriales Kodansha y Elseiver. Tokio. p.p. 121-127
- Swarnakar V. 2011. Sorption of Cr (VI) & As (V) on HDTMA-Modified Zeolites, *International Journal of Scientific & Engineering Research* Volume 2, Issue 5, May-2011 ISSN 2229-5518.
- Tandy Susan, Healey John R., Nason Mark A., y et al. (2010). FT-IR as an alternative method for measuring chemical properties during composting. *Bioresource Technology*, 101: 5431-5436.

- Tenorio R. G. 2006. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis de doctoral. Fac. De ciencias. Universidad de granada.
- Tomar, V., & Kumar, D. (2013). A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. *Chemistry Central Journal*, 7(1), 51.
- Varela, G., García, A., Huizar, R. and Irigoyen, ME. (2013). Fluorosis and Dental Caries in the Hydrogeological Environments of Southeastern Communities in the State of Morelos, Mexico. *Journal of Environmental Protection*. 4: 994-1001.
- Vázquez Guerrero. Adriana. 2014. Efecto de iones competitivos en la biosorción de fluoruros con aserrín de pino (*Pinus Michoacana*) modificado con cloruro de aluminio. Tesis de maestría en ciencias en ingeniería ambiental, U.M.S.N.H, Morelia, Mich, Mexico.
- Vieira R. y B. Volesky.2000. *Biosorption: a solution to pollution. International Microbiology*, 3: 17-24.
- Wahab Mohamed Ali, Jellali Salah y Jedidi Naceur. (2010). Amonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresource Technology*, 101: 5070-5075.
- Wang, S.X., Wang, Z.H., Cheng, X.T., Li, J., Sang, Z.P., Zhang, X.D., Han, L.L., Qiao, S.Y., Wu, Z.M., y Z.Q. Wang. 2007. Arsenic and fluoride exposure in drinking water: children's IQ and growth in Shanyin County, Shanxi province, China: *Environmental Health Perspectives* 115(4):643-7.
- Weber, W.J. Jr. y E.H. Smith. 1987. Simulation and Design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology*, 21(11), 1040-1050.
- Weinert Seyfarth Otto R. 2005 un elemento ecosistemico, el flúor ciencia...ahora, N° 15, año 8, marzo – abril 2005
- World Health Organization (WHO), (2008). Guidelines for Drinking-Water Quality, 3rd ed., vol. 3, Geneva: WHO.
- World Health Organization (WHO), 2004, Fluoride in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality: World Health Organization, 9 p. En Ortega-Guerrero M. Adrián 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*, v. 26, núm. 1, 2009, p. 143-161

- Ye Tian, Min Wu, Xiaobo Lin, Pei Huang, Yong Huang. 2011. Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 193 10–16
- Yetis U., A. Dolek, F. B. Dilek y G. Ozcengiz. 2000. The removal of Pb (II) by *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research* 34(16): 40-90
- Yusof, A. M., & Malek, N. A. N. N. (2009). Removal of Cr (VI) and As (V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2), 1019-1024.