



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPOSITO DE RAQUIS *Zea mays*/AL/PVA/ANHIDROL PARA LA ADSORCIÓN DE IONES FLUORURO”

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTA:
GABRIELA GIL SERRANO
No. CONTROL:
M23281642**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. NICOLAS FLORES ÁLAMO**

**CODIRECTOR:
DR. FREDY CUELLAR ROBLES**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, OCTUBRE DE 2025



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Toluca
Comunicación y Difusión

Metepec, Edo. de México, 06/Octubre/2025
DEPI-3200-511/2025

DR. JORGE SÁNCHEZ JAIME
ENCARGADO DE LA JEFATURA DE LA DIVISIÓN
DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPOSITO DE RAQUIS Zea mays/AL/PVA/ANHIDROL PARA LA ADSORCIÓN DE IONES FLUORURO"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de **MAESTRA** en **CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL** presenta el **C. GABRIELA GIL SERRANO** con número de control **M23281642** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E

DR. NICOLÁS FLORES ÁLAMO
DIRECTOR DE TESIS

DR. FREDY CUELLAR ROBLES
CODIRECTOR DE TESIS

DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE
LEÓN
REVISORA DE TESIS

DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS
REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo
JSJ/mcd



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México,
C.P. 52149, Tels. Dirección: 7222087205, Conmut.: 7222087200
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Toluca
Comunicación y Difusión

Metepec, Edo. de México, **07/Octubre/2025**
DEPI-3200-548/2025

GABRIELA GIL SERRANO
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTE

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado **"PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPOSITO DE RAQUIS Zea mays/AL/PVA/ANHIDROL PARA LA ADSORCIÓN DE IONES FLUORURO "**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda al envío del trabajo final vía correo Institucional.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
"Educación, integridad y ciencia"

JORGE SÁNCHEZ JAIME
ENCARGADO DE LA JEFATURA DE LA DIVISIÓN
DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
JSJ/mccl



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México,
C.P. 52149, Tels. Dirección: 7222087205, Conmut.: 7222087200
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a **DIOS** por brindarme salud, fortaleza, sabiduría y comprensión para continuar avanzando día tras día.

A mis **PADRES** que por sus sacrificios e impulsos firmes lograron encaminarme a que culminaran mis estudios, porque a través de sus consejos conseguí construir un camino, con todo su apoyo y consejos.

Gracias por los principios y valores que me inculcaron para poder pensar, razonar y actuar como un verdadero humano.

A mi **ESPOSO** por su gran ayuda, por ser mi apoyo ante las circunstancias difíciles y sobre todo por creer en mí.

A mi **HIJA LUCY** por su afecto y cariño que me han impulsado a buscar lo mejor para ella y me ha enseñado el lado dulce de la vida. Fue mi motivo más grande para concluir este proyecto.

A mi amiga peludita (**WERITA**), que, sin saberlo, me brindo su apoyo en silencio y su cariño incondicional. Tu compañía fue un bálsamo en momentos de estrés, un recordatorio constante de la alegría que siempre nos diste.

A mi compañera y amiga **JESSICA ZUBIETA** por siempre brindarme su apoyo en esta etapa.

Al **DR. NICOLÁS FLORES ÁLAMO Y DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN**, por depositar su confianza y creer en mí, por su tolerancia, por sus cátedras, por la atención y el tiempo que me brindaron, y por ser unas excelentes personas en todos los aspectos.

Al **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA** que me permitió realizar el desarrollo experimental en sus instalaciones.

A la **SECRETARÍA DE CIENCIA, HUMANIDADES, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (SECIHTI)** por la beca otorgada para realización del estudio de maestría.

RESUMEN

La contaminación del agua representa un desafío ecológico a escala global, siendo la calidad del agua la principal inquietud, a causa de los elevados niveles de fluoruro (F^-), principalmente de fuentes naturales y antropogénicas como la industrialización, el aumento de la población y la utilización de diferentes materiales y sustancias químicas que perjudican tanto la salud de las personas como el entorno. Este trabajo describe la adsorción de iones fluoruro de una solución acuosa utilizando un adsorbente a base de raquis de *Zea mays* (RZM) mezclado con alginato de sodio (AL), polivinil alcohol (PVA) y anhidrol (RZM/AL/PVA/ANHIDROL).

El material adsorbente fue caracterizado por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), determinándose la existencia de grupos funcionales tales como -OH y grupos carboxílicos (-COOH), que estarían beneficiando el proceso de adsorción. Se llevó a cabo el análisis SEM con el objetivo de observar la morfología del material. Además, se realizó el análisis EDS, en el que se pudo constatar que el material principalmente está constituido por carbono y oxígeno. Los resultados indicaron que a pH 3 existe un mayor porcentaje de remoción. Y de acuerdo con los resultados de BET el adsorbente fue clasificado como mesoporoso con un poro promedio de 7.178 nm.

Para determinar los parámetros cinéticos, se trabajó a tres temperaturas diferentes con el objetivo de establecer el tiempo de equilibrio y evaluar cómo la temperatura afecta la capacidad de adsorción. Los resultados cinéticos se ajustaron mejor al modelo de pseudo segundo orden. Los datos de equilibrio experimentales se trataron con los modelos: Freundlich y Langmuir; los datos se ajustaron al modelo de Langmuir.

El valor de ΔH (6.155 kJ/mol) fue positivo, lo que sugiere que la adsorción es un proceso endotérmico. El valor de entalpía indicó que el proceso de adsorción predominante fue fisisorción y los valores de ΔG (0.93, 0.75 y 0.58 kJ/mol) disminuyeron conforme aumentaba la temperatura, lo que indicó que el proceso tiende hacia la espontaneidad. Finalmente, el valor de ΔS (0.017 kJ/mol) indicó que el adsorbente tiene la capacidad de regeneración.

Los estudios de adsorción en continuo en agua natural mostraron un porcentaje de remoción del 49%, teniendo un buen ajusté a los modelos de Thomas y Yoon Nelson.

ABSTRACT

Water pollution represents a global ecological challenge, with water quality being the main concern due to elevated levels of fluoride (F^-), mainly from natural and anthropogenic sources such as industrialization, population growth, and the use of various materials and chemicals that harm both human health and the environment. This work describes the adsorption of fluoride ions from aqueous solution using a *Zea mays* rachis-based adsorbent (RZM) mixed with sodium alginate (AL), polyvinyl alcohol (PVA), and anhydrol (RZM/AL/PVA/ANHYDROL).

The adsorbent material was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), to determine the presence of functional groups such as -OH and carboxylic groups (-COOH), which would benefit the adsorption process. SEM analysis was performed to examine the morphology of the material. In addition, EDS analysis was performed, which confirmed that the material is primarily composed of carbon and oxygen. The results indicated a higher removal rate at pH 3. The BET results classified the adsorbent as mesoporous with an average pore size of 7,178 nm.

To determine the kinetic parameters, the work was carried out at three different temperatures to establish the equilibrium time and evaluate how temperature affects adsorption capacity; the data were best adjusted to the pseudo- second-order model. The experimental equilibrium data were treated with two models: Freundlich and Langmuir; the data were best fitted to the Langmuir model.

The ΔH value (6.155 kJ/mol) was positive, suggesting that the adsorption is an endothermic process. The enthalpy value indicated that the predominant adsorption process was physisorption, and the ΔG values (0.93, 0.75, and 0.58 kJ/mol) decreased with increasing temperature, indicating that the process tends toward spontaneity. Finally, the ΔS value (0.017 kJ/mol) indicated that the adsorbent has the capacity for regeneration.

Continuous adsorption studies in natural water showed a good removal percentage of 49%. Furthermore, it provided a good fit to the Thomas and Yoon Nelson models.

ÍNDICE

RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
ÍNDICE	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABLAS	xi
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS.....	2
1.1 ANTECEDENTES.....	2
1.1.1 Flúor	6
1.1.2 Fluoruro y el entorno	6
1.1.3 Contaminación por iones fluoruro en aguas	8
1.1.4 Impactos en la salud por F ⁻	8
1.1.5 Metabolismo del fluoruro en los humanos	9
1.1.6 Toxicología del fluoruro.....	9
1.1.7 Fluorosis esquelética	10
1.1.8 Fluorosis dental.....	10
1.2 TECNOLOGÍA PARA REMOCIÓN DE IONES FLUORUROS.....	11
1.2.1 Precipitación-Coagulación	11
1.2.2 Intercambio iónico	11
1.2.3 Procesos de filtración por membrana	11
1.2.4 Electrodiálisis	12
1.2.5 Método de adsorción.....	12
1.3 ADSORBENTES.....	14
1.3.1 Adsorbentes lignocelulósicos.....	14
1.3.2 Raquis de Zea mays	14
1.4 ALGINATO DE SODIO	15
1.5 POLIVINIL ALCOHOL	15

1.6 HIDROGELES	16
1.7 ENTRECruzAMIENTO	17
1.8 CINÉTICA DE ADSORCIÓN	17
1.8.1 Modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden	17
1.9 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	18
1.9.1 Modelo de la isoterma de Langmuir	18
1.9.2 Modelo de la isoterma de Freundlich	19
1.10 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS	19
1.11 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNA	20
1.11.1 Curva de ruptura	20
1.11.2 Modelo de Thomas	21
1.11.3 Modelo de Yoon-Nelson	22
1.12 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	22
1.12.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	23
1.12.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	23
1.12.3 Área superficial específica (BET)	24
1.12.4 Punto de carga cero (pH- ZPC)	24
2. MÉTODO	25
2.1 SUSTANCIAS QUÍMICAS Y REACTIVOS	26
2.2 OBTENCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO FÍSICO DEL RAQUIS DE Zea mays (RZM)	26
2.3 PREPARACIÓN DEL COMPOSITO RZM/AL/PVA/ANHIDROL	26
2.4 EFECTO DE LA RELACIÓN RZM/AL/PVA/ANHIDROL SOBRE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE IONES FLUORURO	27
2.5 CARACTERIZACIÓN DEL COMPOSITO CON MAYOR % DE ADSORCIÓN	28
2.5.1 Cinética de hinchamiento	28
2.5.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	29
2.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis EDS	29

2.5.4 Área superficial específica (BET).....	29
2.5.5 Estabilidad del RZM/AL/PVA/ANHIDROL en soluciones ácidas y básicas	29
2.5.6 Punto de carga cero (pH-ZPC)	30
2.6 PRUEBAS DE ADSORCIÓN.....	30
2.6.1 Efecto de pH de la solución de F^-	30
2.6.2 Cinética de adsorción del composito RZM/AL/PVA/ANHIDROL	31
2.6.3 Isotermas de adsorción del composito RZM/AL/PVA/ANHIDROL.....	31
2.7 TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE F^-	32
2.8 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNA REALIZADOS EN AGUA NATURAL	
.....	
.....	32
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
3.1 Efecto de la relación RZM/AL/PVA/ANHIDROL sobre la capacidad de adsorción de iones fluoruro	33
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL COMPOSITO RZM/AL/PVA/ANHIDROL	33
3.2.1 Cinética de hinchamiento.....	33
3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	34
3.2.3 Área superficial específica (BET).....	37
3.2.4 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	37
3.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	39
3.2.6 Estabilidad del RZM/AL/PVA/ANHIDROL en soluciones ácidas y básicas	40
3.2.7 Punto de carga cero (pH-ZPC)	42
3.3 PRUEBAS DE ADSORCIÓN.....	43
3.3. Efecto de pH de la solución de F^-	43
3.3.2 Cinéticas de adsorción del composito RZM/AL/PVA/ANHIDROL.....	45
3.3.3 Isotermas de adsorción del composito RZM/AL/PVA/ANHIDROL.....	48
3.4 TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE F^-	50

3.5 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNA EN AGUA NATURAL DE ZACATECAS	51
4. CONCLUSIONES.....	55
5. FUENTES DE CONSULTA.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Flúor en el ambiente	7
Figura 1.2 Hidrólisis de poli (vinil alcohol)	16
Figura 1.3 Curva de ruptura típica mostrando el recorrido de la zona de transferencia de masa.....	21
Figura 2.1 Diagrama de la metodología utilizada para el estudio de la adsorción de F ⁻	25
Figura 3.1 Porcentaje de hinchamiento de las diferentes proporciones	34
Figura 3.2 Micrografías de la perla RZM/AL/PVA/ANHIDROL proporción 1 (4/80/15/5), con magnificación de 55X y 500X, (a y b) antes de la adsorción y (c y d) después de la adsorción	35
Figura 3.3 Análisis por EDS antes y después de la adsorción de F ⁻	36
Figura 3.4 Espectro FTIR del adsorbente a) antes y b) después de la adsorción	38
Figura 3.5 Termograma RZM/AL/PVA/ANHIDROL proporción1 (4/80/15/5)	40
Figura 3.6 Estabilidad de las perlas a) pH 1, 2 y 3; b) pH 4 y 5 y c) pH 9 y 10.....	41
Figura 3.7 Punto cero de carga del compuesto del RZM/AL/PVA/ANHIDROL.....	42
Figura 3.8 Efecto de pH de sobre la adsorción de F ⁻ en RZM/AL/PVA/ANHIDROL ..	44
Figura 3.9 Diagrama de especiación del fluoruro (F ⁻) (Hydra Medusa,1998)	45
Figura 3.10 Cinética para la remoción de F ⁻	46
Figura 3.11 Ajuste al modelo de pseudo primer orden	46
Figura 3.12 Ajuste al modelo de pseudo segundo orden.....	47
Figura 3.13 Isotermas de la adsorción de F ⁻ en RZM/AL/PVA/ANHIDROL a) Langmuir, b) Freundlich	49
Figura 3.14 Ajuste a los modelos de a) Thomas y b) Yoon-Nelson.	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Clasificación de poros según la IUPAC.....	24
Tabla 3.1 Porcentaje de remoción de F^- en cada proporción.....	33
Tabla 3.2 Comparación de estudios relacionados con BET	37
Tabla 3.3 Estabilidad del compuesto RZM/AL/PVA/ANHIDROL en soluciones ácidas y básicas	41
Tabla 3.4 Influencia del pH sobre el % de remoción a diversas condiciones de pH..	43
Tabla 3.5 Parámetros cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden ..	48
Tabla 3.6 Datos de equilibrio.....	48
Tabla 3.7 Ajuste a modelos de Langmuir y Freundlich	50
Tabla 3.8 Parámetros termodinámicos de adsorción de F^-	51
Tabla 3.9 Parámetros de caracterización.....	51
Tabla 3.10 Parámetros de ajuste de los modelos de Thomas y Yoon-Nelson.	54

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso socioeconómico limitado y vital, importante para la subsistencia de todos los seres vivos. Además, contribuye al buen funcionamiento de los ecosistemas y a la extracción de recursos naturales. El aumento en la necesidad de agua tanto para fines domésticos como industriales pone en peligro la vitalidad de las aguas subterráneas. Es crucial que la gestión de los recursos hídricos se realice de manera consciente y sostenible (Jacque et al., 2024; P. Vázquez et al., 2016).

Estudios han evidenciado que, aunque el agua subterránea en ciertas regiones principalmente en zonas áridas se considera limpia, contiene contaminantes que pueden ser nocivos para la salud. Entre los que sobresalen son el fluoruro (Shaji et al., 2024). Concentraciones elevadas de fluoruro, que superan 1.5 mg/L, provoca enfermedades óseas como manchas en los dientes (fluorosis dental), fluorosis esquelética, artritis, osteoporosis e infertilidad y reducción del coeficiente intelectual (Kumari et al., 2021). Derivado a ello, se han desarrollado métodos para la remoción de fluoruro en el agua, como la ósmosis inversa, intercambio iónico, electrocoagulación, coagulación-floculación, precipitación química y adsorción. Sin embargo, la adsorción se ha considerado un método eficaz, económico y sostenible (He et al., 2020).

El propósito principal de esta investigación fue evaluar la capacidad de adsorción de iones de fluoruro utilizando un adsorbente preparado a partir de RZM/AL/PVA/ANHIDROL y los objetivos específicos incluyen la caracterización del adsorbente mediante FTIR, SEM, TGA, BET, pH-ZPC, cinética de hinchamiento, estabilidad en soluciones ácidas y básicas, pruebas de adsorción como: efecto de pH, comportamiento cinético y experimentos de equilibrio a diferentes temperaturas 25, 35 y 45 °C, así como los parámetros termodinámicos del proceso. Adicionalmente, se utilizó el material preparado en adsorción en continuo utilizando agua de pozo proveniente del estado de Zacatecas. En el capítulo 1 se establece la base teórica y se exploran los antecedentes más relevantes para esta investigación. El capítulo 2 explica el enfoque metodológico empleado para la realización del estudio. Por último, en el tercer capítulo presenta los resultados obtenidos, incluyendo una discusión de los resultados.

1. FUNDAMENTOS

1.1 ANTECEDENTES

La contaminación del agua por concentraciones elevadas por iones fluoruro no solo representa un desafío ambiental, sino que ha evolucionado al convertirse en un problema de salud pública. Esto se debe al consumo de agua con elevados niveles de iones fluoruro, causando fluorosis dental como esquelética, la cual se manifiesta con dolor de huesos y articulaciones (Soni et al., 2020).

El fluoruro surge de la disolución en el agua subterránea de rocas ricas en fluoruro que contienen minerales como anfíboles, biotita, rocas volcánicas y en especial aquellas de composición alcalina. La concentración de fluoruro en la mayoría de las aguas está regulada por la solubilidad del principal mineral portador de fluoruro, la fluorita (CaF_2); por lo que aguas ricas en cloruro (Cl^-), sodio (Na^+), potasio (K^+) y calcio (Ca^{2+}) tienden a tener altas concentraciones de fluoruro (Shaji et al., 2024).

La principal fuente de contaminación por fluoruro se manifiesta de manera natural en aguas subterráneas. Sin embargo, la industrialización y la urbanización también son fuentes de contaminación, especialmente las industrias como la metalurgia de hierro y acero, la electrólisis de aluminio, la fundición de plomo y zinc, la fundición de cobre y las baterías de litio (Wan et al., 2021).

El flúor es el decimotercer elemento presente en nuestro planeta. Está presente en minerales, en el suelo, en aguas dulces y en los océanos. El fluoruro aparece de manera natural en los suministros de agua de las redes públicas debido a la escorrentía originada por las descomposiciones de rocas y suelos que lo contienen, así como la lixiviación del terreno hacia las aguas subterráneas. Además, partículas que contiene fluoruro generadas por plantas de energía y otras industrias también suman niveles de concentración presentes en el agua, ya sea por deposición directa o por deposición en el suelo (Rao & Metre, 2014).

Las principales fuentes de fluoruro en las aguas subterráneas son las rocas que contienen fluoruro, como la fluorita y la criolita. La cantidad de fluoruro presente en las aguas subterráneas está determinada por diversos elementos, entre los cuales incluyen la solubilidad

y la disponibilidad de los minerales que contienen F^- , la velocidad del flujo, así como el pH, la temperatura y las concentraciones de iones calcio. El fluoruro antropogénico es el tipo más frecuente y su aparición se atribuye a los vertidos de residuos de varias industrias al medio ambiente. Siguiendo las especificaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS), países acordaron fijar el valor de 1.5 mg/L de fluoruro como límite máximo permisible en el agua potable (Sobeih et al., 2020).

Es importante la remoción de fluoruro por los efectos adversos que puede generar. Por esta razón, se han implementado diversas tecnologías para remover el fluoruro del agua subterránea, tales como la precipitación-coagulación, procesos basados en membranas, métodos de intercambio iónico y métodos de adsorción. La adsorción es la técnica preferida para la defluoración debido a su bajo costo y facilidad de funcionamiento. Además, es altamente eficiente, inofensivo para el medio ambiente y no requiere conocimientos operativos, es universal y tiene un bajo costo de mantenimiento. Además, los adsorbentes pueden reutilizarse (Akafu et al., 2019).

En el año 2025, Dey et al., trabajaron con un adsorbente a base de hojas de chirimoya para la remoción de sulfatos y fluoruros en el agua. La caracterización se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la regeneración del adsorbente. Los resultados mostraron que, a una dosis de 5.6 g del adsorbente, se logró una máxima remoción. Para el caso del F^- las condiciones óptimas se sitúan en un pH de 4-8, un tiempo de contacto de 60 min, una temperatura de 25 °C y a una velocidad de agitación de 100 rpm. Los datos experimentales se ajustaron a la isoterma de Langmuir, indicando una adsorción en monocapa y una cinética que se ajustó al modelo de pseudo segundo orden, lo que se puede relacionar con una interacción química en los sitios activos. Durante los tres primeros ciclos, la regeneración se mantuvo estable, pero en el cuarto ciclo, su capacidad de adsorción se redujo de un 97.38 a un 82.36 %.

En el 2025, Wang et al., trabajaron en la eficiencia de eliminación de los iones fluoruro a partir de un adsorbente de alginato de sodio y lodo rojo. La caracterización del adsorbente se realizó mediante SEM-EDS, BET, FTIR y XRD. Los experimentos mostraron un rendimiento óptimo con una dosificación de 15 g/L a un pH 5, alcanzando el equilibrio en 40 min. Los datos obtenidos de las cinéticas siguen el modelo de pseudo segundo orden, que se basa en la

hipótesis de que la adsorción puede controlarse mediante adsorción química o quimisorción. Mientras que los datos de las isothermas tuvieron un mejor ajuste al modelo de Langmuir, lo que indica que la adsorción ocurrió a través de una monocapa, con una capacidad máxima de adsorción de 0.73 mg/g. Los resultados de la caracterización de SEM-EDS, FTIR Y XPS reafirmaron que el mecanismo de adsorción se dio por un intercambio de F^- con $-OH$, así como un intercambio iónico entre F^- con Cl^- .

Amaibi et al., 2024, utilizaron un material adsorbente con carbón activado resultante de las cáscaras de limón, logrando una remoción del 94.90 % de iones fluoruro, y una capacidad de remoción del 0.02 mg/g en un tiempo de equilibrio de 100 minutos y pH 7. El proceso de adsorción se ajustó al modelo de Langmuir, lo que indicó que el proceso se produjo en monocapa, obteniendo un coeficiente de determinación de R^2 de 0.992. Además, mostró un comportamiento cinético de pseudo segundo orden, lo que nos sugiere que la quimisorción fue el proceso dominante.

Chang et al., 2024, estudiaron la capacidad de adsorción de un adsorbente a partir de espuma de alginato de aluminio para la remoción de iones fluoruro, la cual se caracterizó mediante microscopia electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X y el análisis Brunauer-Emmet-Teller, lo que pudieron confirmar que el adsorbente tenía una estructura amorfa y una superficie porosa lo que facilitó la adsorción. Los resultados mostraron que, a concentraciones bajas de F^- (20 mg/L), su capacidad máxima de remoción fue de 7.56 mg/g a una temperatura de 25 °C a un pH de 3. La adsorción se ajustó al modelo de Langmuir y la cinética se ajustó al modelo de pseudo segundo orden. Además, el proceso involucró un intercambio de iones entre los iones fluoruro y grupos hidroxilo y/o cloruro en la superficie del material adsorbente.

Russo et al., 2024, estudiaron la capacidad de remoción de F^- , utilizando un adsorbente a base de hidroxiapatita. Los resultados mostraron que la hidroxiapatita es eficiente para la remoción mediante intercambio iónico, donde el grupo funcional $-OH$ es remplazado por los iones fluoruro en su estructura del adsorbente. El pH óptimo fue en un intervalo de 5 a 7. La cinética de pseudo segundo orden y la isoterma de Langmuir describieron el proceso, lo que indicó una posible quimisorción y una adsorción monocapa. Además, se pudo observar que la temperatura promueve la eficiencia de adsorción.

Lee et al., 2023, trabajaron con un adsorbente a partir de los residuos de paneles de yeso, principalmente compuesto de sulfato de calcio (CaSO_4). El adsorbente fue sometido a un tratamiento térmico para mejorar su capacidad de remoción. Sin embargo, los resultados no mostraron diferencias significativas en la eficiencia de remoción. Por lo tanto, la caracterización se realizó utilizando el adsorbente sin tratamiento térmico. La caracterización se realizó mediante FE- SEM (microscopía electrónica de barrido por emisión de campo) y se realizaron mediciones de superficie, análisis elemental, difracción de rayos X (XRD) y pruebas de adsorción. Se utilizaron soluciones preparadas en el laboratorio, así como aguas subterráneas y residuales. Se encontró que, a un pH 3 se obtuvo la mayor remoción de fluoruro. Los resultados se ajustaron a modelos matemáticos y se determinó que se ajustó mejor al modelo de pseudo segundo orden y de Langmuir. Además, se logró obtener una capacidad de remoción de fluoruros del 288.90 mg/g y se obtuvo un 94% de remoción en aguas subterráneas y un 97 % para agua residual.

Por otra parte, Zare et al., 2022 realizaron la síntesis y caracterización de perlas de alginato de sodio reforzadas con partículas de sílice funcionalizadas para la remoción de fluoruro. La caracterización se realizó mediante análisis SEM, XRD, FTIR y potencial zeta. Los resultados del análisis mostraron que las perlas de alginato de sodio reforzadas tenían una resistencia notablemente buena. Se encontró que, a pH de 4.5 fue el valor óptimo para la eliminación de fluoruro. La capacidad máxima de remoción de fluoruro fue de 51.01 mg/g. El adsorbente se regeneró y se reutilizó durante 6 ciclos.

Ojok et al., 2022, trabajaron en la síntesis y caracterización de un adsorbente novedoso y efectivo a partir de óxido de hierro utilizando una plantilla de almidón de yuca para la remoción de fluoruro. Se logró una remoción del 85.26 % con una concentración de 55 mg/L a un pH 7.5 y un tiempo de contacto de 95 min. El modelo de Freundlich y la cinética de pseudo segundo orden demostraron ser los que mejor se ajustaron a los datos experimentales.

1.1.1 Flúor

En la tabla periódica, el flúor se representa con el símbolo F de número atómico 9 y se considera el más ligero y reactivo de los halógenos. También es el elemento químico con el mayor nivel de electronegatividad, por lo tanto, ocupa el puesto 13 entre los elementos naturales del planeta tierra y está ampliamente disperso en el medio ambiente (Shaji et al., 2024). El fluoruro se presenta como "F" no se encuentra como flúor en el ambiente, pero siempre está presente en estado combinado como fluoruro (Sahu, 2018). Principalmente, la mayor cantidad de fluoruros proviene de fuentes hídricas ubicadas en regiones montañosas o en lugares donde hay formaciones geológicas de origen oceánico (Valdez-Jiménez et al., 2011).

1.1.2 Fluoruro y el entorno

La relación del F⁻ en el entorno no se elimina si no simplemente se transforma. Los compuestos de fluoruro pueden encontrarse en el aire, la tierra y el agua. Puede ingresar en el suelo mediante la descomposición de las rocas, precipitaciones o el arrastre de los residuos (Meenakshi & Maheshwari, 2006).

El fluoruro producido de forma química para ser utilizado en la fluoración de agua potable, como productos para el cuidado dental y otros artículos, y las emisiones generadas por estas prácticas están incrementando las concentraciones de fluoruro en el entorno. La contaminación atmosférica se produce en forma de gases y partículas, estando ligada la toxicidad de las partículas a su solubilidad. Sin duda, la contaminación por fluoruro puede tener un impacto adverso en la fauna, y se ha demostrado que las emisiones industriales en el aire tienen el potencial de contaminar el suelo, los cuerpos de agua y las plantas, tanto en las cercanías como en regiones más lejanas (Kall & Cole, 2017).

La presencia del flúor en el aire se deposita en el agua y se incorpora a los sedimentos. Al caer en los suelos, el flúor se adhiere firmemente a las partículas del terreno. Por lo cual, la cantidad de flúor en el suelo puede ser absorbida por las plantas. La cantidad de flúor que las plantas asimilan varía según la especie de planta, la naturaleza del suelo y el tipo de flúor existentes en el suelo, incluso a concentraciones bajas puede causar daños en las hojas y reducir el crecimiento (Kall & Cole, 2017).

Los compuestos con el elemento flúor se utilizan ampliamente en casi todas las industrias biológicas, y la contaminación por el ion fluoruro (F^-) está muy extendida en el medio ambiente. Aunque el fluoruro tiene un efecto anti caries cuando se aplica tópicamente a los dientes, el flúor no es un oligoelemento esencial y no es necesario para el desarrollo de dientes y huesos sanos. El consumo excesivo de F^- puede afectar negativamente la salud de humanos, animales y plantas (Shahab et al., 2017).

Las causas de la contaminación originada por acciones humanas son la producción de aluminio y los fertilizantes a base de fosfatos; estos últimos suelen tener grandes cantidades de fluoruro y se liberan directamente al suelo (Han et al., 2021).

Los gases ricos en F^- impactan el medio ambiente en las regiones volcánicas, la principal preocupación con respecto al F^- volcanogénico es su impacto en las aguas potables y la deposición de cenizas que contienen F^- en vegetación y suelos en las proximidades de la erupción; el acceso primordial a la biosfera se realiza a través de las aguas y los cultivos afectados. El flúor presente en las cenizas volcánicas se solubiliza en el sistema digestivo de los animales de pastoreo, además de causar fluorosis, la fitotoxicidad extrema del HF causó la muerte de cultivos (Fuge, 2019). La figura 1.1 ilustra el flujo del flúor tanto en su forma natural como en la generada por el hombre en el entorno.

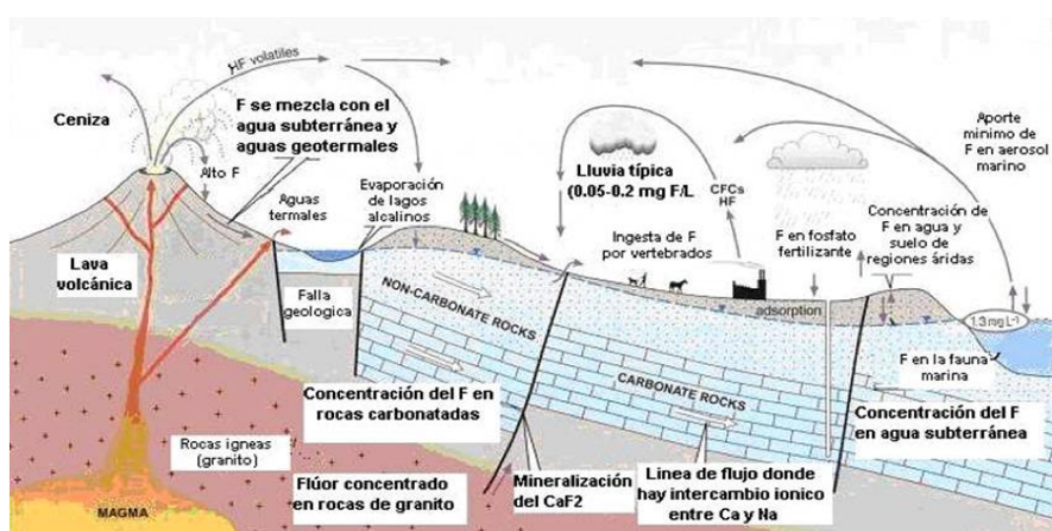


Figura 1.1 Flúor en el ambiente

Fuente: López, 2013

1.1.3 Contaminación por iones fluoruro en aguas

El agua que se encuentra debajo de la superficie del suelo, se le conoce como agua subterránea, donde el suelo presenta grietas incluso en las más compactas, permitiendo que el agua pluvial o de las escorrentías se infiltre a través de la precipitación y filtración. Su composición experimenta cambios significativos debido a las interacciones complejas de naturaleza física, química y biológica con el entorno. Debido a las necesidades de la población, el equilibrio del ciclo hidrológico ha sido alterado a causa de la sobre explotación de los mantos acuíferos, lo que afecta la calidad del agua al aumentar las concentraciones de compuestos disueltos, tales como magnesio, plomo, fluoruros, arsénico, cromo, por mencionar algunos (Vázquez et al., 2016).

1.1.4 Impactos en la salud por F⁻

El agua potable con contenido de fluoruros puede tener ventajas y desventajas dependiendo de su concentración. Por ejemplo, concentraciones de iones fluoruro en el agua entre 1 y 1.5 mg/L son benéficos para fortalecer el esmalte dental de los niños menores a 8 años. Sin embargo, concentraciones elevadas de fluoruro en el agua puede perjudicar el tejido muscular, alteración de la forma de los glóbulos rojos, dolor de cabeza, inflamación de la piel, trastornos digestivos, problemas neurológicos, ansiedad, náuseas, dolor abdominal y disminución de la inmunidad (Zare et al., 2022).

En el año 1984, la organización mundial de la salud (OMS) sugirió que la concentración de F⁻ en las aguas subterráneas debía ser menor a 1.5 mg/L considerando su adecuación para el consumo humano. Pero este valor de referencia de F⁻ que se estableció en 1984, fue posteriormente reevaluado por la OMS en 2006 y se concluyó que no había evidencia que sugiriera que debería modificarse. El valor de referencia de 1.5 mg/L de la OMS no es un valor “fijo”, sino que está destinado a adaptarse para tener en cuenta las condiciones locales (Sahu, 2018).

En México, se ha fijado un límite de concentración del 1.5 mg/L para fluoruros en agua y de 0.7 mg/L en agua envasada. Del mismo modo, se estableció un programa nacional para la fluoración de sal de mesa, como medida de preventiva contra las caries, mismo que se incluyó en la norma mexicana NMX-040-SSA1-1996. Esta regulación limita la comercialización de

productos con flúor en áreas donde la concentración de F^- en el agua destinada al consumo humano exceda los 0.7 mg/L (Vázquez et al., 2016).

1.1.5 Metabolismo del fluoruro en los humanos

Cerca del 90 % de los iones fluoruro son absorbidos en el sistema gastrointestinal después del consumo (hasta un 25 % en el estómago y alrededor del 77 % en la parte proximal del intestino delgado). El 10% restante se excreta en las heces. Después de la absorción, el fluoruro se transporta al torrente sanguíneo y se distribuye por el organismo. El tiempo medio de la concentración máxima es de 20 a 60 minutos después del consumo. En el plasma, los iones de fluoruro se unen a la proteína plasmática. La concentración rara vez supera los 0.06 mg/L. Por lo general, es de alrededor de 0.01 mg/L y no está regulada homeostáticamente en la sangre. Los adultos retienen alrededor del 36 % del flúor, mientras que los niños retienen aproximadamente el 50 % del flúor. El fluoruro que no se utiliza se elimina por los riñones mediante la orina; la eliminación por medio de la saliva y el sudor es mínima. Por lo tanto, los riñones son el único órgano humano que ayuda a mantener la concentración de flúor en nuestro cuerpo. Hay diferentes factores que pueden influir en el metabolismo del fluoruro. Los factores clave incluyen: desequilibrio ácido base, hematocrito, altura, ejercicio, ciclo circadiano, hormonas, salud renal, factores genéticos heredados y alimentación (Kanduti et al., 2016).

1.1.6 Toxicología del fluoruro

Si bien el fluoruro es un mineral fundamental para la prevención de caries dental y fortalecimiento de los huesos. Años atrás se detectó por primera vez su eficiencia notable, cuando se realizó un estudio en una comunidad sobre todo niños menores de ocho años que consumían agua con fluoruro, y otros que no la consumían, lo que se consideró como un efecto protector de la salud dental. El fluoruro fue incorporado en el campo de la odontología, además de ser añadido a varios productos de consumo. Después de la implementación de estas medidas de salud dental, se incrementó la ingesta de fluoruro en el organismo, lo que resultó efectos perjudiciales y daños para la salud. Estudios revelaron que ciertas enfermedades, como la fluorosis dental y esquelética, derivaban de la ingesta excesiva de fluoruro en concentraciones por arriba de los 1.5 mg/L (Vázquez et al., 2016).

Los peligros asociados al uso de fluoruro derivan de una ingesta alta, ya sea en periodos cortos o prolongados. La toxicidad aguda es una consecuencia grave del consumo excesivo de fluoruro, lo que puede resultar la muerte. Diversas investigaciones han mostrado que en algunos países se han registrado hospitalizaciones de menores a causa de la ingesta de fluoruro con altas concentraciones (Leache et al., 2005).

1.1.7 Fluorosis esquelética

Aspectos de riesgo como la condición nutricional, la edad, salud renal tiempo de ingesta de fluoruro bioacumulada en el tejido óseo, hábitos dietéticos, clima, exposición concurrente a otras sustancias, el uso de carbón en espacio cerrados, y la absorción de fluoruros provenientes de otras fuentes que no sea del agua subterráneas, pueden ser los causantes de provocar fluorosis esquelética. La ingesta prolongada al F^- podría incrementar la posibilidad de tener fracturas, se observa principalmente en comunidades que utilizan agua potable con más de 1.45 m/L y más de 4.32 mg/L, y lo que se ha demostrado que puede provocar osteoesclerosis. No obstante, en situaciones de osteoporosis, el F^- en cantidades reducidas puede favorecer el desarrollo óseo (Vázquez et al., 2016).

1.1.8 Fluorosis dental

La condición de la fluorosis dental es un trastorno que se inicia principalmente en la etapa de odontogénesis por la ingestión excesiva de flúor en el agua. Esta condición se manifiesta mediante la aparición de manchas blancas, opacas y carentes de brillo en el esmalte, que pueden presentar, manchas irregulares y defectos de desarrollo, o bien, marcas de color amarillo a marrón oscuro. Los dientes comprometidos pueden mostrar características aumentadas y, en situaciones severas, pueden presentar áreas discontinuas y zonas de hipoplasia en el esmalte, ocasionando que el diente pierda su forma original (Molina-Frechero et al., 2006).

En la ciencia de la odontología, el fluoruro se utiliza para la prevención de caries por su alta eficiencia. No obstante, una absorción excesiva de fluoruros durante el proceso de formación de esmalte puede ocasionar alteraciones en su desarrollo, conocidas como fluorosis dental, cuya manifestación varía por una mayor porosidad en el esmalte, en situaciones severas, estas áreas porosas pueden volverse de color marrón. Esta cantidad y duración de la exposición de

fluoruros produce efectos como en la matriz del esmalte, reduciendo la tasa de hidrólisis de las proteínas y alterando el proceso de eliminación de la matriz proteica, que lleva a una mineralización incompleta de los cristales de esmalte. Así, a medida que aumenta la gravedad de la fluorosis dental, se incrementa la porosidad en la superficie del esmalte (Villegas Salhuana & Roncal Espinoza, 2022).

1.2 TECNOLOGÍA PARA REMOCIÓN DE IONES FLUORUROS

Se han empleado diversas tecnologías para la eliminación de fluoruro del agua potable, destacando entre ellas las siguientes:

1.2.1 Precipitación-Coagulación

Los procedimientos de precipitación incluyen la introducción de compuestos químicos y la creación de precipitados de fluoruro. Entre estos se encuentran las precipitaciones con sales de aluminio y calcio. Los productos químicos de precipitación deben agregarse diariamente en lotes y las técnicas de precipitación producen una cierta cantidad de lodo (Feenstra et al., 2007).

1.2.2 Intercambio iónico

Es un proceso mediante el cual los iones de una solución se intercambian por otros iones de la misma carga a una matriz sólida. Además, se define como un proceso físico en el que los iones que se intercambian no sufren modificaciones químicas. Entre las principales ventajas del intercambio iónico se incluyen la recuperación del material valioso, la selectividad, la generación reducida de lodos y el cumplimiento de las estrictas especificaciones de carga (Zewail & Yousef, 2015).

1.2.3 Procesos de filtración por membrana

El método de separación por medio de membranas incluye esencialmente la ósmosis inversa y la nanofiltración (Feenstra et al., 2007). Esta técnica reconocida desde una perspectiva industrial para la remoción de fluoruro en aguas subterráneas, el tratamiento de aguas

residuales y la desalinización de agua marina. Es un método de separación basado en membranas. Las partículas son separadas, conforme a su tamaño y estructura molecular utilizando una membrana semipermeable altamente especializada. Esta membrana semipermeable es a menudo es una película polimérica, que puede ser porosa o no, un material cerámico, metálico, o incluso un líquido o gas. Esta membrana no debe disolverse, fragmentarse o romperse. Los métodos de separación por membranas más comunes utilizados para la remoción de fluoruro son la ósmosis inversa, la nanofiltración, la diálisis de Donna y la electrodiálisis (Waghmare & Arfin, 2015).

1.2.4 Electrodiálisis

Es un método de purificación que tiene la capacidad de eliminar componentes iónicos de soluciones acuosas usando membranas selectivas en un campo eléctrico constante (Machorro et al., 2013). La electrodiálisis es un proceso de electro membrana ampliamente utilizado, especialmente para la desalinización de agua salobre y de sodio (Kabay et al., 2008).

1.2.5 Método de adsorción

El método de adsorción consiste en el fenómeno en el que una molécula o ion, conocido como adsorbato, que se encuentra en una fase gaseosa o líquida, se adhiere a la superficie de un sólido al que se denomina adsorbente. Este proceso se considera superficial, lo que significa que afecta únicamente a la superficie del adsorbente y el adsorbato no se infiltra en la estructura del mismo. La acción opuesta, que implica la liberación de una molécula desde una superficie sólida, se conoce como la desorción (Artioli, 2008).

La adsorción presenta una remoción que implica una alta gama de contaminantes. Además, de poseer una notable capacidad de remoción en el equilibrio y puede ser selectiva dependiendo del tipo de adsorbente, lo que implica su eficiencia, principalmente por su estructura física. Algunos adsorbentes que se han utilizado incluyen las arcillas, biopolímeros, zeolitas, perlas de sílice, biomásas, que generalmente han sido modificados químicamente, y se emplean comúnmente para eliminar fluoruros, colorantes, metales, entre otros contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos generados por las actividades antropogénicas y naturales (Caviedes et al., 2015).

En la actualidad, la remoción de fluoruro a través del proceso de adsorción se ha convertido en uno de los campos más estudiados gracias a sus beneficios como su bajo costo, facilidad en su manejo, la elevada capacidad de remoción, así como un gran potencial para la reutilización y la opción de regeneración (Wan et al., 2021).

Existen dos clasificaciones de adsorción: la física, también conocida como fisisorción, ocurre cuando el adsorbato se une a la superficie a través de fuerzas físicas debido a las interacciones de Van Der Waals, que son fuerzas atractivas originadas por débiles interacciones electrostáticas entre las moléculas e impactan la superficie con baja energía, que puede ser liberada en forma de calor mediante la vibración de la estructura sólida permitiendo que queden atrapadas en la superficie. Por otro lado, si las moléculas golpean la superficie con demasiada energía, el adsorbente no puede disiparse y llega a rebotar. El cambio de entalpía bajo, con valores menores a 20 kJ mol^{-1} , el adsorbato como el adsorbente no sufren ningún cambio en su estado químico: no se forman nuevos enlaces y no se observa ningún cambio en el estado energético. Por otro lado, la adsorción química o quimisorción, que se refiere a la unión química del adsorbato con la superficie del adsorbente que implica enlaces más fuertes: de hecho, en este caso el adsorbato forma un enlace químico real (normalmente covalente) con la superficie del adsorbente. El cambio de entalpía es mayor (de 40 a 400 kJ mol^{-1} , siempre negativo al ser la adsorción un proceso espontáneo). La quimisorción puede considerarse un proceso que se activa, lo que significa que el material que se adsorbe necesita poseer una cantidad mínima de energía para ser incorporado (Artoli, 2008).

La adsorción normalmente implica un enlace covalente entre adsorbato y el adsorbente, que podría revertirse en determinadas condiciones. A pesar de la popularidad del carbón activado en la adsorción, tiene poca capacidad de regeneración, puede ser tóxico para muchos organismos vivos. Por lo tanto, para garantizar la sostenibilidad y los métodos de adsorción ecológicos, se estudian alternativas al carbón activado. Los desechos agrícolas y la biomasa celulósica brindan un gran potencial para la remediación de aguas residuales como sustitutos del carbón activado. Se ha demostrado que los biocompuestos preparados a partir de desechos agrícolas, son adsorbentes eficientes (Ali Alatabe & Hussein, 2021).

1.3 ADSORBENTES

1.3.1 Adsorbentes lignocelulósicos

En la actualidad, el interés por utilizar alternativas económicas ha aumentado significativamente sobre su viabilidad del potencial de la biosorción de materiales lignocelulósicos (ya sean sustancias naturales o desechos agroindustriales y subproductos) como opciones económicas y biodegradables (Abdolali et al., 2014).

Los materiales compuestos de lignocelulosa, que en su mayoría incluyen hemicelulosa, celulosa, y lignina, han sido objeto de estudio como agentes de adsorción debido a su alta disponibilidad, coste reducido y características fisicoquímicas que ayudan a la capacidad de remover contaminantes en el agua, además favorecen la adsorción de iones en la superficie y sitios activos de los adsorbentes. Por otra parte, el uso de biomasa vegetal inactiva en los métodos de adsorción hace que la técnica sea más efectiva y no se vea afectada por la toxicidad de los contaminantes, alcanzado equilibrio a niveles muchos más altos y también simplificando los procesos de desorción, recuperación y reusó de la biomasa (Parra -Reyes & Pérez, 2022).

1.3.2 Raquis de *Zea mays*

El maíz tiene su procedencia en el corazón de México, perteneciendo a la familia de las gramíneas, y su denominación científica es *Zea mays*. Es uno de los granos comestibles más antiguos que se conocen y, por tanto, depende completamente del cultivo humano, al mismo tiempo que juega un papel importante en la nutrición de las personas (Soto Velásquez et al., 2023).

Los estados que sobresalen en la producción de maíz blanco, abarcando el 80 % de la misma, son Sinaloa, Michoacán, México, Jalisco, Guanajuato, Guerrero, Veracruz, Chiapas y Puebla. En este sentido, Chihuahua, Jalisco, Tamaulipas y Chiapas representan más del 80 % de la producción de maíz amarillo. Es importante señalar que el maíz blanco se destina principalmente para el consumo humano, mientras que el amarillo se utiliza en la industria para producir alimentos balanceados dirigidos al sector pecuario (Reyes et al., 2022).

El olote de maíz, es un residuo de la cosecha que se genera en altas toneladas, según lo indicado por la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA). El olote está compuesto por un 45 % de celulosa, 35 % de hemicelulosa y 15 % de lignina. En México, el olote de maíz es utilizado como alimentos para los animales y como material para reducir la erosión en los suelos y los desechos de maíz también son quemados o dejados al aire libre, lo que ocasiona contaminación en el entorno (Cosme, 2016).

1.4 ALGINATO DE SODIO

El alginato es un copolímero compuesto por unidades de α -anurato y β -L-guluronato unidades por enlaces glucosídicos β -1,4 y α -1,4, con residuos presentes en diversas proporciones y secuencias. Se extrae principalmente de algas pardas o algas marinas. Este biopolímero ha atraído mucha atención debido a su propiedad biocompatible y biodegradable, además de su rápida capacidad de gelificación en muchos campos (Qiusheng et al., 2014).

Una propiedad notable del alginato es su capacidad hidrofílica, por lo que les confiere como superabsorbentes (Avendaño-Romero et al., 2013).

Este biopolímero ha sido objeto de varios estudios para la remoción de diversos contaminantes, se presenta en forma de polvo, conocido como alginato sódico y forma soluciones viscosas al ser disuelto en agua (Díaz De Apodaca et al., 2007).

1.5 POLIVINIL ALCOHOL

El alcohol polivinílico (PVA), es un polímero soluble en agua, ha sido considerado como materia prima para preparar otros polímeros (Jovana et al., 2018). Además, es un polímero sintético, biodegradable e hidrofílico conocido por sus diversos usos potenciales. El PVA se produce por hidrólisis del acetato de polivinilo obtenido por polimerización del acetato de vinilo. Sus propiedades generalmente dependen de su polímero original, es decir, el poli (acetato de vinilo), sus condiciones de polimerización y el grado de hidrólisis (Sau et al., 2021).

El PVA se hace reaccionar con butiraldehído y el formaldehído, respectivamente. Sin embargo, presenta reacciones de entrecruzamiento, el resultado es un polímero con propiedades

mecánicas más favorables. Las propiedades mecánicas que adquiere el PVA son la dureza y de fácil degradación (Jovana et al., 2018). En la figura 1.2 se muestra la hidrólisis del PVA (Chabala et al., 2018).

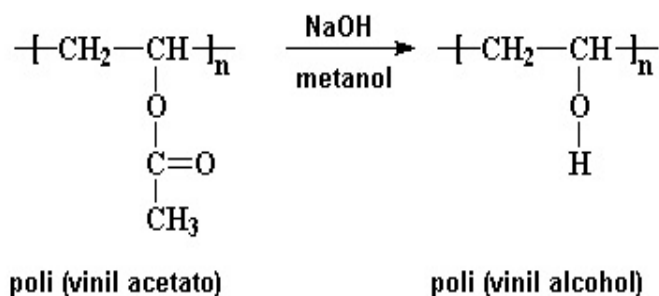


Figura 1.2 Hidrólisis de poli (vinil alcohol)

Fuente: Chabala et al., 2018

1.6 HIDROGELES

Los hidrogeles son geles compuestos por polímeros que atraen el agua, contruidos a partir de una estructura tridimensional que puede retener grandes volúmenes de líquido. Esto provoca que se expandan y aumente significativamente su tamaño sin perder su forma, hasta que llegan a su punto máximo de absorción de agua o nivel de hinchazón (Ramírez et al., 2016).

Los hidrogeles son elaborados a partir de polímeros naturales, en particular los derivados de polisacáridos, que han adquirido gran popularidad en tiempos recientes gracias a sus propiedades distintivas. En términos generales, los polisacáridos son seguros, se encuentran en gran cantidad y son compatibles con la adsorción (Soto & Oliva, 2012).

Los polímeros sintetizados elaborados mediante métodos convencionales pierden su eficiencia debido a su baja resistencia tanto a la tracción como a la ruptura cuando aumentan su capacidad de adsorción, lo que proporciona ventajas interesantes a las redes poliméricas (Laya et al., 2017).

1.7 ENTRECRUZAMIENTO

El entrecruzamiento involucra los enlaces covalentes entre cadenas y se puede realizar utilizando monómeros con múltiples funciones en bajas concentraciones o mediante la unión de radicales creados por exposición a radiación.

Los hidrogeles orgánicos se obtienen mediante la combinación química o física de estos polímeros. La combinación química de polisacáridos o de proteínas da como lugar una amplia gama de hidrogeles claramente definidos (Soto & Oliva, 2012). Las fuerzas que mantienen unidas las cadenas del polímero no son únicamente las covalentes; también influyen otros tipos de fuerzas, como las electrostáticas, las hidrofílicas, las interacciones entre dipolos y los enlaces de hidrógeno. Se ha demostrado que tanto la cantidad como el tipo de agente de entrecruzamiento, así como la disposición táctica y el nivel de cristalinidad del polímero, son factores que determinaron las propiedades observadas en el aumento del hidrogel (Katime et al., 2006).

1.8 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El método de adsorción, que está relacionado con el tiempo, es fundamental entender la velocidad para su desarrollo y análisis de los materiales adsorbentes. Los modelos cinéticos de adsorción emplean los criterios como la concentración de la solución y la cantidad de masa del adsorbente. Comúnmente, se han recurrido a los modelos de Lagergreen de pseudo primer orden y pseudo segundo orden de Ho y McKay (Figuerola et al., 2015).

1.8.1 Modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden

La representación linealizada del modelo de pseudo primer orden de Lagergreen, asume que la velocidad de adsorción en relación con el tiempo es directamente proporcional a la diferencia entre la capacidad de adsorción en el equilibrio, lo cual se puede expresar en la ecuación (1) (Hincapié Mejía et al., 2018). El modelo de la ecuación (2) fue desarrollado por Ho & McKay y fundamenta que mecanismo de adsorción es química o quimisorción, la cual involucra fuerzas de valencia mediante el intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato, lo que

resulta una mejor correlación con los datos experimentales (Ho & Mckay, 1999; Revellame et al., 2020).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ecuación (1)}$$

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

Donde q_t y q_e son la cantidad de sustancia adsorbida por el adsorbente en función del tiempo y en el equilibrio (mg/g), k_1 y k_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (1/min) y t es el tiempo (min).

1.9 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción ilustran la relación entre la máxima capacidad de remoción en el equilibrio q_e y la concentración del adsorbato en el equilibrio C_e . Los modelos más comunes son la isoterma de Langmuir y Freundlich (Wang et al., 2021).

En caso de que dicha relación sea directa en términos de proporcionalidad, se genera un gráfico denominado isoterma lineal. De lo contrario, se puede emplear aproximaciones no lineales para ilustrar esta relación entre el adsorbato y el adsorbente (Witek-Krowiak et al., 2011).

1.9.1 Modelo de la isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir representada en la ecuación (3), se aplica a la adsorción en superficies homogéneas. También supone que la adsorción está restringida a la formación de monocapa, en que la cada molécula del adsorbato tiene una energía de activación de adsorción que es igual sobre la superficie (Zhou et al., 2014).

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Dónde q_e y C_e son respectivamente las cantidades de adsorción de equilibrio (mg/g) y la concentración de equilibrio del adsorbato (mg/L), q_{max} es la capacidad máxima de adsorción del adsorbato (mg/g) y b es la constante de Langmuir que está reaccionada con la fuerza de adsorción.

1.9.2 Modelo de la isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich, representada en la ecuación (4), se fundamenta en superficies heterogéneas que sugieren que los sitios activos de enlaces no son equivalentes ni independientes, y tienden a formar multicapas en la superficie (Wang & Chen, 2009).

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Dónde q_e y C_e son respectivamente las cantidades de adsorción de equilibrio (mg/g) y la concentración de equilibrio del adsorbato (mg/L), y k_F , $\frac{1}{n}$ representan la constante de Freundlich que caracterizan la capacidad y la intensidad de adsorción (mg/g).

1.10 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS

Los parámetros termodinámicos reflejan la factibilidad y la naturaleza espontánea del proceso de adsorción; así, el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG), el cambio de entalpía y el cambio de entropía (ΔS) (Figuerola et al., 2015).

La ecuación (5) expresa la energía libre de Gibbs (ΔG), que permite determinar si un proceso ocurre de forma espontánea o no; valores negativos indican un proceso espontáneo, mientras que los valores positivos indican que el proceso no se lleva a cabo de forma espontánea (Pérez et al., 2011).

$$\Delta G = -RT \ln(k_c) \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde (ΔG) cambio de energía libre de Gibbs, T es la temperatura de adsorción en Kelvin, R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol*K), y K_c es la constante de equilibrio de adsorción calculada a partir del adsorbato.

Con la ecuación de Van't Hoff se pueden determinar los valores de ΔH y ΔS como se muestra en la ecuación (6) se obtuvieron a partir de la regresión lineal de $\ln(k_c)$ vs $1/T$ donde K_c se determina mediante la ecuación (7). Finalmente, se calculan los parámetros termodinámicos ecuación (8) (Olawale et al., 2022). Los valores de entalpía pueden indicar el tipo de adsorción; valores menores a 40 kJ/mol indican un proceso de fisisorción, mientras que los valores que se encuentran en el rango de 40 a 800 kJ/mol indican un proceso de quimisorción (Eren et al., 2010).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Ecuación (6)}$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Ecuación (7)}$$

$$\Delta G = -RT \ln(k_c) = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ecuación (8)}$$

1.11 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNA

La adsorción en una columna de lecho fijo en comparación de los experimentos en lotes, no funcionan bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente ingresa a la columna una disolución de alimentación, donde se establece un proceso de transferencia de masa permanente entre una fase móvil que contiene el adsorbente y la fase sólida del lecho adsorbente. A nivel industrial, generalmente se prefiere operar en condiciones continuas, lo que hace que este método sea más eficiente y práctico para el tratamiento de aguas residuales en contraste con la adsorción en lotes debido a la cantidad de adsorbente que se puede emplear (Ríos & Ortega, 2013).

1.11.1 Curva de ruptura

La curva de ruptura, muestra la concentración de adsorbato en la salida de una columna de adsorción frente al tiempo o volumen de efluente, es clave para evaluar la capacidad de retención de contaminantes en una columna de lecho fijo. Se expresa con la relación C/C_0 (

concentración en la salida entre la entrada) y su forma y tiempo de operación son fundamentales para determinar la respuesta en la columna (Castellán G, 1988).

La curva de ruptura es un espejo de la MTZ y, por lo tanto, se ve afectado por los mismos factores, en particular la velocidad de adsorción y la forma de la curva de equilibrio. La posición de la curva de ruptura en el eje del tiempo depende de la velocidad de desplazamiento de la MTZ, que a su vez depende de la velocidad del flujo y de la intensidad de la adsorción. Para una velocidad de flujo dada, se sostiene que cuanto el soluto es más a fin al material, más tarde se produce el avance de la MTZ (Taty-Costodes et al., 2005). La relación entre el desplazamiento de la MTZ y el desarrollo de la curva de ruptura se muestra esquemáticamente en la figura 1.3.

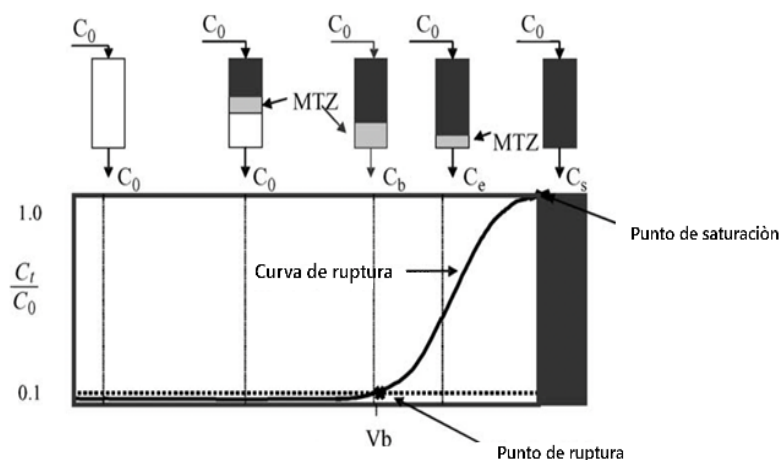


Figura 1.3 Curva de ruptura típica mostrando el recorrido de la zona de transferencia de masa

Fuente: Taty-Costodes et al., 2005

Las curvas de ruptura experimentales validan un modelo de adsorción para un sistema adsorbente/adsorbato y estiman coeficientes de transferencia de masa. El modelo y sus parámetros cinéticos predicen el comportamiento de adsorción en columnas de tamaño real (Audiffred, 2013).

1.11.2 Modelo de Thomas

El modelo de Thomas (ecuación (9)) es uno de los más utilizados en la representación de los datos experimentales obtenidos en los ensayos de columnas de lecho fijo. Se utiliza para

conocer la máxima capacidad de adsorción del adsorbente (Anaguano et al., 2014). Este modelo asume que la dispersión axial no ocurre en el lecho, la adsorción- desorción sigue la ecuación de Langmuir y el proceso de adsorción sigue una cinética de reacción reversible de segundo orden (Futalan & Wan, 2022).

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp \left(K_{TH} q_0 \frac{m}{v} - k_{TH} C_o t \right)} \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde K_{TH} es la constante de Thomas ($\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{mg})$); q_0 es la cantidad máxima en la fase sólida de contaminante por peso de adsorbente (mg/g), C_o es la concentración inicial del efluente (mg/L), C_t es la concentración del efluente en cualquier instante t , m es el peso del adsorbente (g), v es el caudal de la alimentación (mL/min) y t es el tiempo (min) (Tor et al., 2009).

1.11.3 Modelo de Yoon-Nelson

Este modelo (ecuación (10)) es utilizado para analizar el comportamiento en la curva de ruptura de un sistema de un solo componente, y se basa en el supuesto de que la tasa de adsorción está reducida para cada molécula contaminante y está relacionada con la probabilidad de alcanzar la ruptura del lecho del adsorbente y la probabilidad de adsorción del contaminante.

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{\exp (K_{YN} t - \tau K_{YN})}{1 + \exp (K_{YN} t - \tau K_{YN})} \quad \text{Ecuación (10)}$$

Donde τ (min) es el tiempo para alcanzar el 50 % de ruptura y K_{YN} ($1/\text{min}$) se refiere a la constante de velocidad (Futalan & Wan, 2022).

1.12 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización son esenciales al estudiar materiales adsorbentes, debido a que proporciona datos significativos acerca de su estructura, sus características tanto físicas como químicas, su morfología y superficies. Esto es fundamental para evaluar su desempeño en el proceso de adsorción.

1.12.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es un método analítico empleado para identificar materiales orgánicos, abarcando compuestos poliméricos. Esta técnica evalúa la absorción de diferentes longitudes de onda de luz infrarroja por el material en cuestión. Estas bandas de absorción infrarroja identifican componentes y estructuras moleculares específicas. La espectroscopia por transformada de Fourier presenta una mayor sensibilidad y un tiempo de muestreo mucho más corto que las técnicas espectroscópicas convencionales (Bergström, 2015).

Las bandas de absorción en el rango de 4000 a 1500 números de onda son típicas de grupos funcionales comunes, por ejemplo, -OH , C=O , N-H y CH_3 . La región entre 1500 y 400 números de onda se conoce a menudo como la región de la huella dactilar. Las bandas de absorción en esta región se deben generalmente a fenómenos intramoleculares y son altamente específicas del material. La especificidad de estas bandas permite realizar búsquedas de datos computarizados en bibliotecas de referencia para identificar un material. La FTIR puede utilizarse para identificar la estructura química de casi cualquier polímero y es quizás la herramienta más potente para identificar tipos de enlaces químicos (grupos funcionales) (Bergström, 2015).

1.12.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) representa un análisis de materiales adsorbentes, dado que ofrece imágenes de alta resolución de las superficies de los adsorbentes, ya que muestra información de su morfología. Además, al integrarse la técnica con la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), se puede determinar el análisis de la composición química elemental (Ramírez-Camacho et al., 2008).

1.12.3 Área superficial específica (BET)

Esta técnica es crucial en la caracterización, debido a que permite determinar el tamaño del poro y el área superficial específica de los materiales adsorbentes. Este procedimiento emplea nitrógeno a 77 K y fue desarrollado por Brunauer-Emmett- Teller (Condon, 2020). La tabla 1.1, muestra la clasificación de los poros, según a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), se dispone según el tamaño del poro en los materiales.

Tabla 1.1 Clasificación de poros según la IUPAC

Clasificación
Menores a 2 nm / Microporos
Entre 2 y 50 nm / Mesoporos
Mayores a 50 nm / Macroporos

1.12.4 Punto de carga cero (pH- ZPC)

El punto de carga cero indica a qué pH en el cual la superficie del material presenta una carga neutral o igual a cero, lo que implica que las cargas negativas y positivas son equivalentes (Amaringo & Hormaza, 2013).

Por debajo de este pH predominarán las especies protonadas, si la superficie sólida tiene un potencial electrocinético positivo, se resguardan las cargas negativas y se repelen con las cargas positivas y viceversa (Gulicovski et al., 2008).

2. MÉTODO

En la figura 2.1 se presenta el diagrama con la metodología del proyecto.

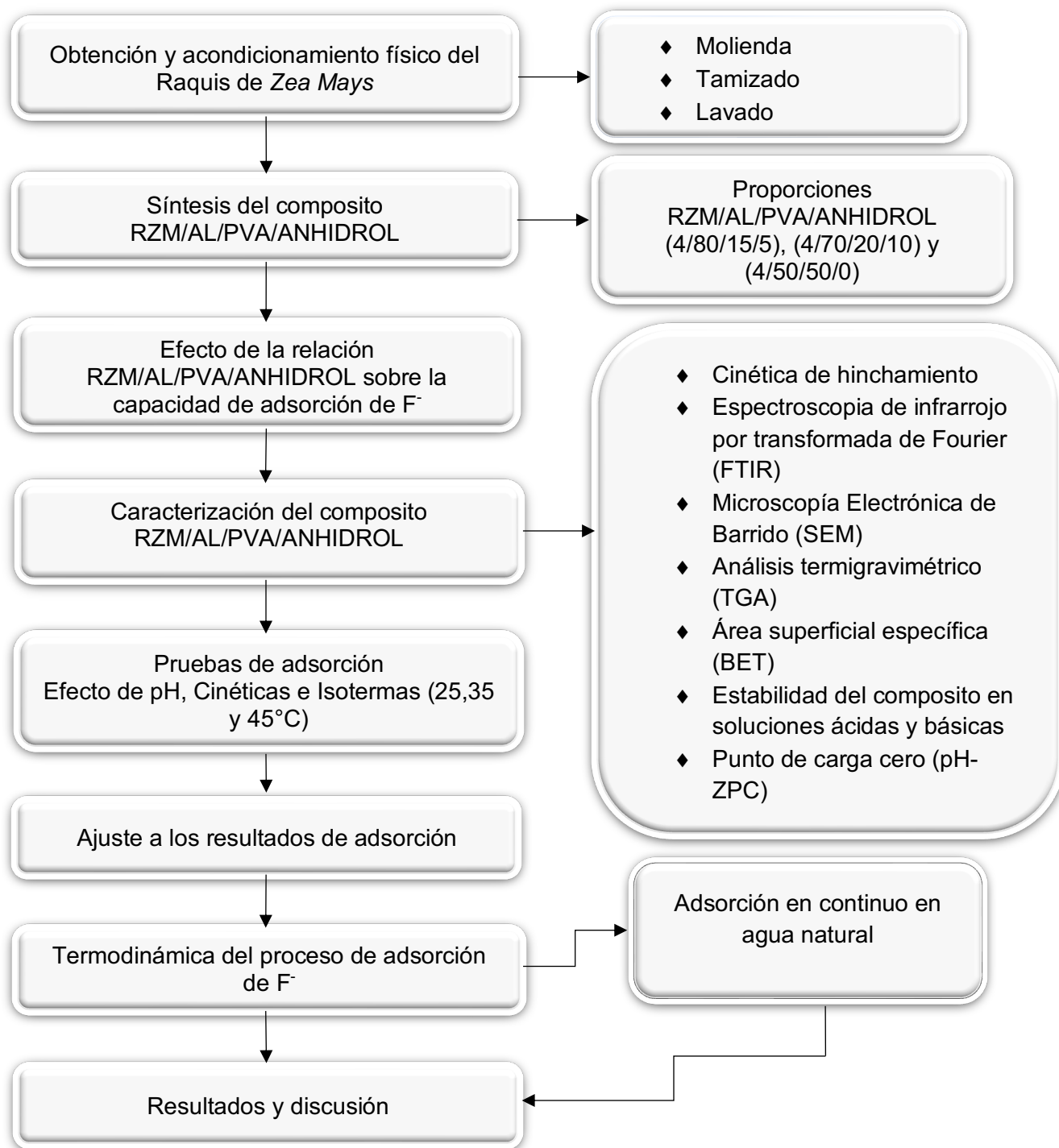


Figura 2.1 Diagrama de la metodología utilizada para el estudio de la adsorción de F^-

2.1 SUSTANCIAS QUÍMICAS Y REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico: alginato de sodio (Meyer), alcohol polivinílico (Meyer), cloruro de aluminio, cloruro de calcio (Jalmek), HCl 0.1 M (Jalmek), NaOH 0.1 M (Jalmek), fluoruro de sodio (NaF), solución TISAB II, HNO₃ (Merck) y H₂SO₄ (Hycel). La solución madre de fluoruro se preparó diluyendo 0.221 g de fluoruro de sodio (NaF) en un 1 L de agua desionizada y se realizaron las disoluciones con las concentraciones requeridas para la experimentación.

2.2 OBTENCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO FÍSICO DEL RAQUIS DE *Zea mays* (RZM)

El material fue adquirido en Calimaya Estado de México, el cual fue triturado en un molino agrícola.

El RZM (Raquis de *Zea mays*) fue triturado con un mortero y pasado por una malla de 100 µm para darle un tamaño de partícula uniforme. Posteriormente, el raquis se lavó con agua destilada para eliminar impurezas. Para esto, se añadieron 100 g de raquis en 2000 mL de agua desionizada, agitando de forma continua durante 30 minutos. Después se efectuó una separación por decantación y se lavó en múltiples veces hasta que el agua de lavado fue transparente. El RZM que se obtuvo se secó en una estufa a 40 °C durante 72 horas. Después, se volvió a triturar y tamizar (100 µm). Finalmente, se conservó en un contenedor hermético libre de humedad.

2.3 PREPARACIÓN DEL COMPOSITO RZM/AL/PVA/ANHIDROL

Se preparó una solución de alginato de sodio (AL) al 1 %(w), disolviendo 1 g de alginato de sodio en 100 mL de agua desionizada, agitando de manera continua a 400 rpm y una temperatura de 60°C durante 24 h.

El PVA se disolvió al 7.7% en peso en agua destilada con agitación constante a una temperatura de 70 °C por un período de 3 horas a 500 rpm en reflujo continuo.

Posteriormente, se prepararon 50 mL de una solución de cloruro de aluminio (AlCl_3) al 0.1 M. Los materiales fueron preparados para formar compositos en diferentes proporciones (%w) de las soluciones de RZM (Raquis de *Zea mays*), AL (Alginato de sodio), PVA (Polivinil alcohol) y ANHIDROL (cloruro de aluminio): proporción 1 (4/80/15/5), proporción 2 (4/70/20/10) y proporción 3 (4/50/50/0). Cada una de las proporciones se mantuvieron a una temperatura de 60 °C con agitación constante a 400 rpm, hasta obtener una mezcla homogénea.

Cada una de las mezclas se gotearon con ayuda de una punta para micropipeta con diámetro de 4 mm en una solución de CaCl_2 0.1 M, manteniendo agitación constante a 300 rpm durante 24 h, formando perlas (hidrogeles) de forma esférica teniendo un diámetro de 2 mm. Las perlas se filtraron y se lavaron con agua desionizada para eliminar el exceso de CaCl_2 que no reaccionó, y finalmente fueron sometidas a un proceso de deshidratación. El exceso de agua se eliminó inicialmente a temperatura ambiente (25 °C) y luego a temperatura de 30 °C hasta alcanzar un peso constante.

2.4 EFECTO DE LA RELACIÓN RZM/AL/PVA/ANHIDROL SOBRE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE IONES FLUORURO

Para determinar la proporción óptima que presenta el mayor porcentaje de adsorción, se prepararon experimentos en lotes con las diferentes proporciones de RZM/AL/PVA/ANHIDROL proporción 1 (4/80/15/5), proporción 2 (4/70/20/10) y proporción 3 (4/50/50/0) en % peso. Se preparó una solución de iones fluoruro (F^-) a una concentración de 10 mg/L y se ajustó a pH 5. Se añadieron 0.05 g de perlas (base seca) en frascos con 10 mL de la solución de F^- y fueron agitadas a 250 rpm, durante 24 h a una temperatura de 25 °C. Este procedimiento se llevó a cabo para todas las proporciones por triplicado.

Para estabilizar el pH y la fuerza iónica, se agregó 0.5 mL de una solución TISAB II (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) y 0.5 mL de una solución de KNO_3 0.1 M, tanto a las muestras (después de la adsorción) como a los estándares utilizados, en agitación continua a 150 rpm. Finalmente, la cuantificación de fluoruro se realizó con un electrodo de ion selectivo (ISE), utilizando un equipo pH/ORP/ISE Meter, marca: Hanna, modelo: HI 3221 y un electrodo marca: Hanna instruments, modelo: HI4110 y serie: I17241.

Previo al análisis de cuantificación, se realizó una curva de calibración, relacionando las mediciones de potencial en mV con respecto a las concentraciones de iones fluoruro de los estándares.

El porcentaje de remoción se determinó de acuerdo a la ecuación (11).

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad \text{Ecuación (11)}$$

Donde:

C_0 Concentración inicial de la adsorción (mg/L)

C_e Concentración final después de la adsorción (mg/L)

2.5 CARACTERIZACIÓN DEL COMPOSITO CON MAYOR % DE ADSORCIÓN

El material adsorbente (perlas) se caracterizó para conocer su estructura, morfología, composición química, área superficial específica y su estabilidad en presencia de soluciones ácidas y básicas.

2.5.1 Cinética de hinchamiento

El material que presentó mayor porcentaje de remoción se caracterizó mediante pruebas de cinéticas de hinchamiento mediante la técnica gravimétrica, para determinar la cantidad de agua absorbida por las perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL. Para ello se colocaron 0.05 g de perlas (base seca) de RZM/AL/PVA/ANHIDROL en 50 mL de agua desionizada con agitación continua a 400 rpm, durante varios intervalos de tiempo desde 0 a 120 minutos a una temperatura de 25 °C. Tras estos periodos, las perlas (hidrogeles) fueron retiradas del agua y se colocaron sobre papel absorbente para retirar el exceso de agua en su superficie y con ayuda de una balanza analítica se pesaron las perlas, para determinar la ganancia de peso, ya registrado el peso las perlas se pasaron nuevamente al recipiente de agua y se repitió el mismo procedimiento hasta que el peso fuera constante. Se determinó la cantidad de agua que las perlas absorbieron y se expresó en forma de porcentaje. Este % se calculó utilizando la ecuación (12).

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{W - W_0}{W_0} * 100 \quad \text{Ecuación (12)}$$

Donde W es el peso del adsorbente a diferentes tiempos (g) y W₀ es el peso inicial del adsorbente (g).

2.5.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar a los principales grupos funcionales en el adsorbente de RZM/AL/PVA/ANHIDROL, se realizó un análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), en un rango de número de onda de 400 a 4000 cm⁻¹, utilizando un equipo de espectrofotómetro de infrarrojo marca: Falcón. Para este análisis, las perlas de RZ/M/AL/PVA/ANHIDROL fueron previamente secadas y trituradas.

2.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis EDS

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca: JEOL JSM-6610LV para realizar el análisis elemental mediante espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDS) para identificar la morfología y el análisis elemental de las perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL.

2.5.4 Área superficial específica (BET)

El área superficial específica y el diámetro medio del poro de las perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL se determinaron en un equipo marca: BELSORP-MAX, donde se llevaron a cabo procesos de adsorción y desorción con N₂ a una presión de 76.242 kPa a 77 °C de temperatura.

2.5.5 Estabilidad del RZM/AL/PVA/ANHIDROL en soluciones ácidas y básicas

Para identificar la fragmentación y disolución de las perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL al ser sometidas a soluciones ácidas y básicas. Se llevaron a cabo ensayos a diferentes soluciones ácidas utilizando HNO₃, H₂SO₄ y HCl a pH en un intervalo de 1 a 5, luego se colocaron 0.05 g

de perlas (base seca) de forma individual en 10 mL de cada solución. Posteriormente, se utilizaron soluciones de NaOH para tener pH de 9 y 10. Las perlas fueron agitadas de manera constante a 150 rpm a una temperatura de 25 °C durante un periodo de 3 h. Seguidamente, se evaluó de manera visual si las perlas experimentaron algún cambio al ser sometidas a estas soluciones, lo que permitió saber a qué pH las perlas sufren algún cambio. Los experimentos se realizaron por triplicado.

2.5.6 Punto de carga cero (pH-ZPC)

Se llevaron a cabo pruebas en soluciones con valores de pH inicial de 4 a 10 con el fin de determinar el punto de carga cero de las perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL y conocer a qué pH la superficie no presenta carga eléctrica, utilizando soluciones de 0.1 M de NaOH y HCl para ajustes de pH. Para estos ensayos, se tomaron 0.05 g de perlas, las cuales se añadieron a 10 mL de una solución de NaNO_3 0.1 M, manteniéndolas a una temperatura de 25 °C con agitación continua a 250 rpm durante un tiempo de 3 horas. Al finalizar los experimentos, se registró el pH final de la solución, y se elaboró un gráfico de ΔpH ($\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$ con el objetivo de determinar el pH-ZPC. Los experimentos se realizaron por triplicado.

2.6 PRUEBAS DE ADSORCIÓN

La evaluación del proceso de adsorción de las perlas RZM/AL/PVA/ANHIDROL, se llevó a cabo para determinar cómo el pH afectó la remoción de iones fluoruro, además de determinar las cinéticas y las isothermas. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

2.6.1 Efecto de pH de la solución de F^-

Para identificar el pH óptimo en el que se logra la mayor capacidad de adsorción con el adsorbente RZM/AL/PVA/ANHIDROL, se preparó una disolución de iones fluoruro con concentración de 10 mg/L y se llevaron a cabo ensayos de adsorción variando el pH de la disolución en un intervalo entre 3 y 10 (ajustando con soluciones de NaOH y HNO_3). Se colocaron 10 mL de cada disolución y 0.05 g de perlas, las muestras se mantuvieron a 25°C durante 24 h con agitación continua de 250 rpm. Después de este periodo de tiempo, se

filtraron las soluciones y se determinaron las concentraciones finales de iones fluoruro utilizando un electrodo de ion selectivo.

2.6.2 Cinética de adsorción del composito RZM/AL/PVA/ANHIDROL

Para determinar el tiempo en que alcanza el equilibrio el proceso de adsorción, se llevaron a cabo experimentos cinéticos, a diferentes tiempos de contacto 0.083, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 2, 4, 6, 8, 12 y 24 h, a temperaturas de 25, 35 y 45 °C. En frascos se colocaron 0.05 g de perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL, en 10 mL de una solución de F⁻ utilizando una concentración de 10 mg/L, en agitación continua a 125 rpm. Al finalizar el tiempo, se determinó la concentración de iones fluoruro, mediante un electrodo de ion selectivo, y los datos experimentales se ajustaron a modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden y se determinó la cantidad adsorbida en el tiempo mediante la ecuación (13).

$$q_t = \frac{(C_o - C_e) * V}{w} \quad \text{Ecuación (13)}$$

Donde q_t representa la concentración inicial del ion fluoruro en unidades mg/L, C_e concentración del ion fluoruro (mg/L) a diferentes tiempos, V es el volumen de la disolución (L) y w es el peso de las perlas RZM/AL/PVA/ANHIDROL en gramos.

2.6.3 Isotermas de adsorción del composito RZM/AL/PVA/ANHIDROL

Los experimentos de equilibrio se realizaron, utilizando soluciones con concentraciones de iones fluoruro de 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16 y 20 mg/L ajustadas a pH óptimo. Se colocaron 10 mL de solución y 0.05 g del adsorbente de RZM/AL/PVA/ANHIDROL. Las perlas se mantuvieron en agitación continua durante un periodo de tiempo de 24 horas a 25, 35 y 45 °C de temperatura. Al concluir el proceso, se cuantificó la concentración de iones fluoruro mediante un electrodo de ion selectivo, y se calculó la capacidad máxima de adsorción en el equilibrio; todos los datos experimentales fueron calculados y ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich. Estos fueron ejecutados con ayuda del software OriginPro 8.

2.7 TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE F⁻

Se utilizaron los datos experimentales de las isothermas para evaluar la viabilidad del proceso. Por lo tanto, se determinaron los parámetros termodinámicos tales como energía libre de Gibbs (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS). Además del efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción, utilizado la ecuación de Van't Hoff, que se encuentra en el apartado 1.11.

2.8 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNA REALIZADOS EN AGUA NATURAL

Las pruebas de adsorción en continuo se llevaron a cabo en una columna de vidrio de 1 cm de diámetro, acoplada a un soporte para el RZM/AL/PVA/ANHIDROL. La columna se alimentó a un flujo de manera descendente con agua de pozo proveniente de Zacatecas, con una concentración inicial de: $C_0 = 3.8$ mg/L. Las pruebas se realizaron a una velocidad de flujo (Q) de 2 mL/min y a una altura del lecho empacado de $H = 7$ cm, lo que correspondió a 0.910 g de RZM/AL/PVA/ANHIDROL. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 25 °C y a un pH de la solución de 7.1. La duración de todo el experimento se tomó de acuerdo a los datos cinéticos de adsorción en el equilibrio.

Las muestras fueron tomadas a la salida de la columna, primero cada 5 minutos hasta los 60 min de la corrida, posteriormente cada 10 min hasta llegar a los 120 min, luego cada 20 min hasta 180 min y finalmente cada 30 min hasta 480 min. La concentración del ion se cuantificó mediante un electrodo de ion selectivo de fluoruro. Los resultados fueron analizados y ajustados a los modelos de Thomas y Yoon- Nelson, con ayuda del software OriginPro 8.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados de la investigación, que incluyen la caracterización, los experimentos de adsorción y los parámetros termodinámicos, además de los experimentos en columna.

3.1 Efecto de la relación RZM/AL/PVA/ANHIDROL sobre la capacidad de adsorción de iones fluoruro

Se evaluó el porcentaje de remoción de iones fluoruro para cada una de las proporciones de RZM/AL/PVA/ANHIDROL, proporción 1 (4/80/15/5), proporción 2 (4/70/20/10) y proporción 3 (4/50/50/0). En la tabla 3.1 se muestran los porcentajes alcanzados para la remoción de F^- , en el cual se observa que con la proporción 1 (4/80/15/5) alcanzó un máximo de 47 % en la remoción, representando este el porcentaje más elevado en relación con las demás proporciones. Por lo tanto, se optó por trabajar con la proporción 1 (4/80/15/5).

Tabla 3.1 Porcentaje de remoción de F^- en cada proporción

Proporción	% Remoción
1	47
2	42
3	17

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL COMPOSITO RZM/AL/PVA/ANHIDROL

3.2.1 Cinética de hinchamiento

En la figura 3.2 se presenta el porcentaje de hinchamiento para cada proporción (1, 2 y 3), donde se puede observar el incremento en el % de hinchamiento con respecto al tiempo. Además, se puede apreciar que, al aumentar la cantidad de PVA, su hinchamiento es mayor, llegando hasta 220 % de su tamaño original, principalmente en la proporción 3 (4/50/50/0). De acuerdo a Penia et al., 2013 la capacidad de hinchamiento depende de los grupos funcionales presentes en su estructura, como el grupo hidroxilo ($-OH$) y carboxilo ($-COOH$) por mencionar

algunos y el PVA tiene propiedades hidrofílicas (capacidad de absorción de agua) (Echeverri et al., 2009).

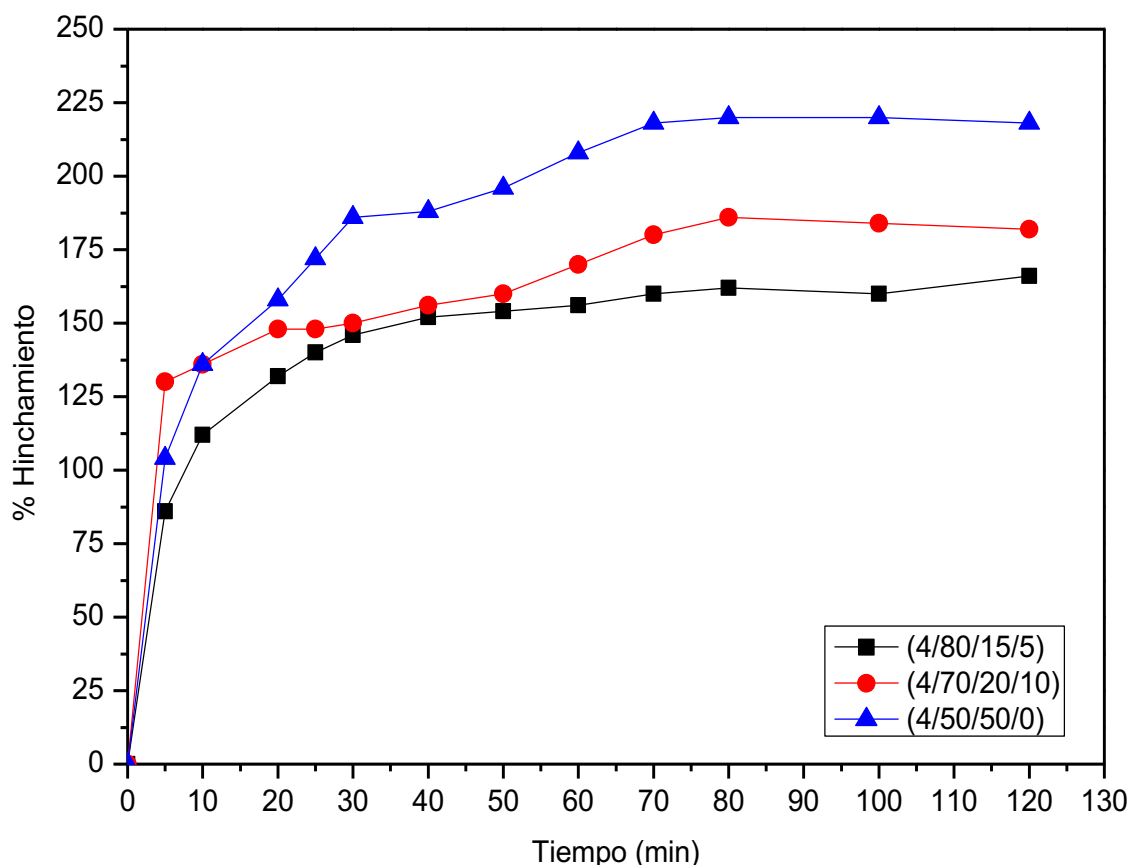


Figura 3.1 Porcentaje de hinchamiento de las diferentes proporciones

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se empleó la microscopia electrónica de barrido para comprender los aspectos morfológicos de las perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL en la proporción 1 (4/80/15/5). En la figura 3.2 se presentan las micrografías a 55X y 500X antes de la adsorción.

En la figura 3.2(a) muestra la perla (adsorbente) en forma esférica, antes de la adsorción y se observan áreas fibrosas que son atribuidas a la presencia del raquis de *Zea mays*. Este hallazgo concuerda con la investigación realizada por Carreño De León et al., 2016, donde estudiaron la remoción de plomo (II) sobre un adsorbente a partir de raquis de *Zea mays*.

En la figura 3.2b se observa que la superficie del adsorbente es rugosa, amorfa y heterogénea con presencia de porosidades, lo cual es favorable por que proporciona abundantes sitios activos para la remoción del ion fluoruro. Por otro lado, la figura 3.2 (c y d) muestra el adsorbente después de la adsorción, donde se puede apreciar que sigue presentando una superficie rugosa y con acumulación de aglomerados con diferentes tamaños y formas irregulares que podrían atribuirse a la interacción que existe entre iones.

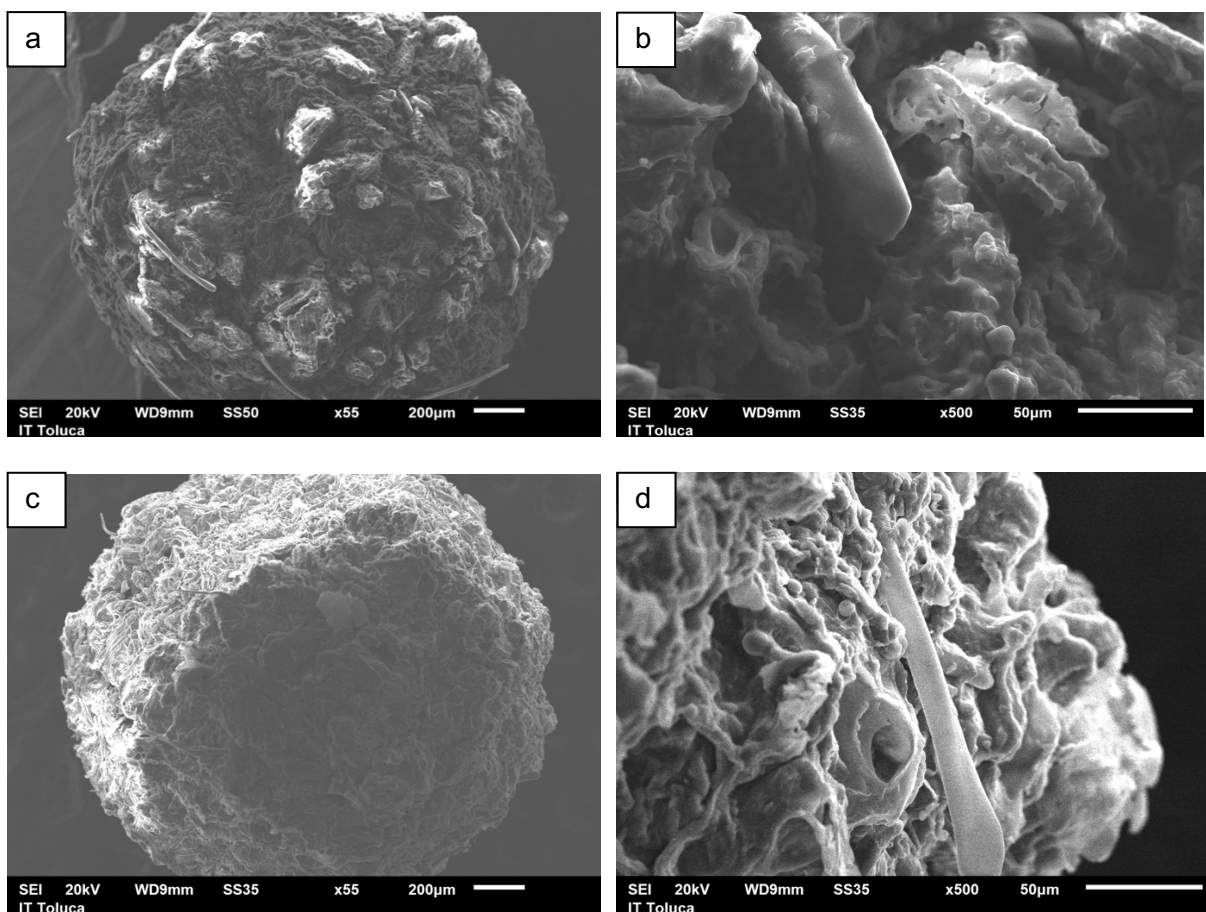
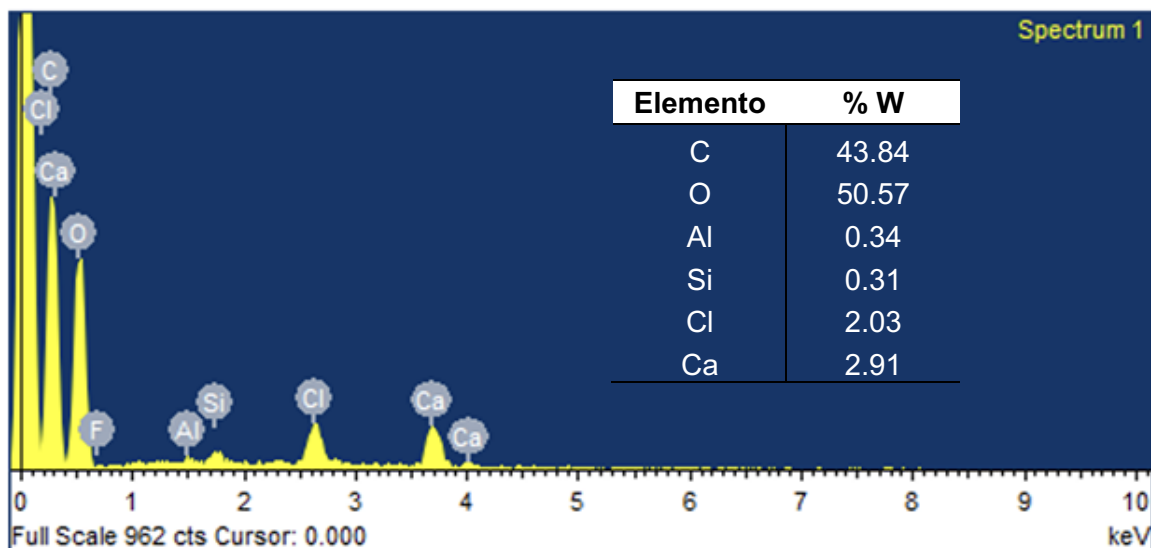


Figura 3.2 Micrografías de la perla RZM/AL/PVA/ANHIDROL proporción 1 (4/80/15/5), con magnificación de 55X y 500X, (a y b) antes de la adsorción y (c y d) después de la adsorción

El análisis elemental se realizó mediante espectroscopia de energía dispersa (EDS). En la figura (3.3a y b) se exhiben los resultados de la composición del adsorbente de RZM/AL/PVA/ANHIDROL en la proporción 1 (4/80/15/5), antes y después de la adsorción con los iones fluoruro, expresados en peso (%w). De acuerdo a los resultados se puede observar que el material es abundante en carbono (C) y oxígeno (O), los cuales son los elementos típicos de los materiales orgánicos. Adicionalmente, se observó una pequeña proporción de

aluminio (Al) y silicio (Si), donde posiblemente el silicio se originó a partir de los fertilizantes y del contacto que tuvo el olote de maíz con la tierra durante la cosecha de la mazorca. También se observa la presencia de calcio (Ca) y cloro (Cl), donde este último se originó a partir del entrecruzamiento con la solución de CaCl_2 empleada para la preparación del adsorbente.

a)



b)

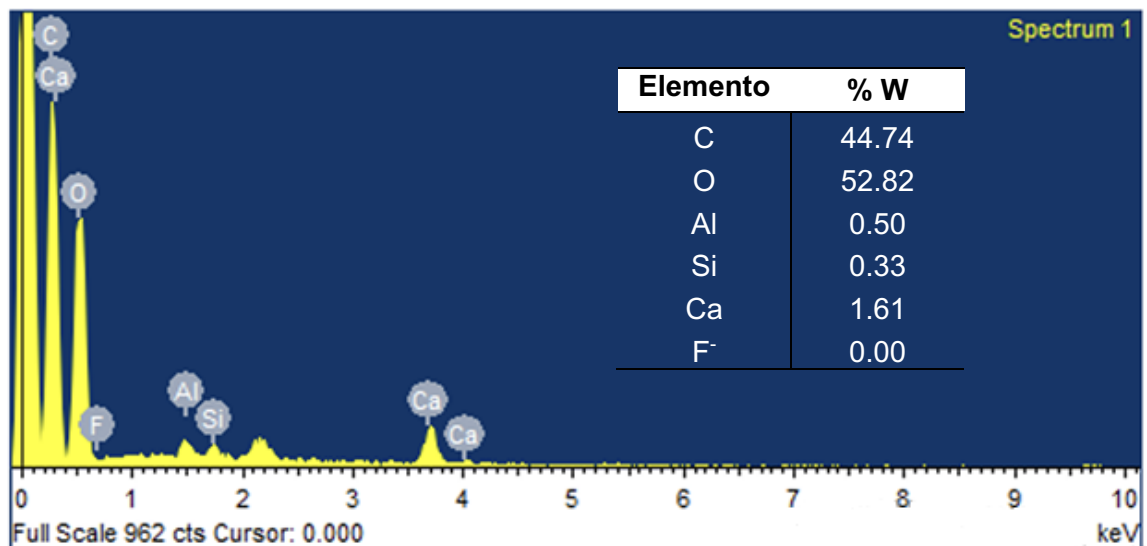


Figura 3.3 Análisis por EDS antes y después de la adsorción de F^-

3.2.3 Área superficial específica (BET)

Los resultados del área específica (A_{BET}) obtenidos mediante el análisis de Brunauer- Emmett-Teller (BET) para el adsorbente fue de $0.581 \text{ m}^2/\text{g}$, diámetro promedio de poro 7.178 nm y volumen de poro $0.1336 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que indica un área superficial relativamente pequeña en comparación con otros adsorbentes como se muestra en la tabla 3.2, lo cual se le puede atribuir a la estructura, al método de síntesis o tratamientos aplicado en cada adsorbente. De acuerdo con la clasificación IUPAC, el adsorbente fue clasificado como mesoporoso.

Tabla 3.2 Comparación de estudios relacionados con BET

Adsorbente	Área superficial específica (m^2/g)	Diámetro promedio de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)	Referencias
Perlas de alginato de sodio y lodo rojo	26.22	11.97	0.0786	Wang et al., 2025
Perlas de alginato de sodio modificadas con partículas de sílice	2.201	4.07	0.0022	Zare et al., 2022
Perlas de adsorbentes	2.74	11.77	0.008	Mirzaei & Javanbakht, 2019
Perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL	0.581	7.178	0.1336	Este estudio

3.2.4 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

En la figura 3.4 se muestran los análisis por espectroscopia infrarroja de las perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL en proporción 1 (4/80/15/5) antes y después del proceso de adsorción de iones fluoruro. Los datos fueron ajustados a la línea base y normalizados.

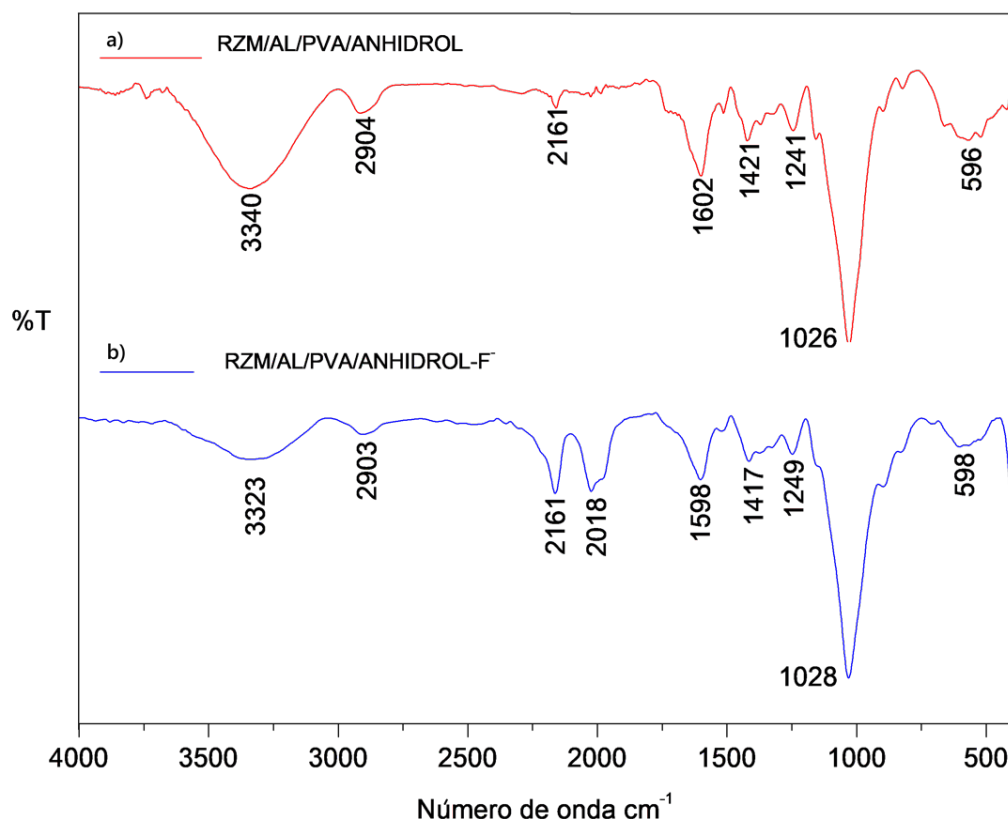


Figura 3.4 Espectro FTIR del adsorbente a) antes y b) después de la adsorción

En el espectro se observa una banda ancha a 3323 cm^{-1} (figura 3.4b) que corresponde a vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$), y las bandas a 2904 y 2903 cm^{-1} describen las vibraciones simétricas de estiramientos y flexión de los enlaces C-H de los grupos alcanos, a 2161 y 2018 indican vibraciones del grupo Si-H (silicio) que puede ser atribuidas al uso de fertilizantes y el contacto que tuvo el olote de maíz (RZM) con la tierra durante la cosecha de la mazorca, a 1602 y 1598 cm^{-1} corresponden a las vibraciones por alargamiento de los grupos C=O propio del grupo carbonilo correspondiente al grupo carboxilo, las bandas a 1417 y 1421 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento C-C en el anillo aromático del alginato. Las bandas a 1241 y 1249 cm^{-1} corresponden a la vibración de alargamiento del grupo éter C-O-C que forman parte de los enlaces glucosídicos y la banda a 1028 cm^{-1} confirma la presencia de grupos fenólicos que son característicos en la estructura de la celulosa, hemicelulosa y lignina (Gutiérrez-López et al., 2020; Meilani et al., 2021; Vanessa et al., 2016; Zhou et al., 2014).

Las bandas a 596 y 598 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de estiramiento del Al-O, lo que indicó que el cloruro de aluminio (AlCl_3) se retículo en la estructura del alginato. Además, se observa

que después de la adsorción las intensidades de los grupos Al-O y -OH disminuyeron notoriamente, este comportamiento podría deberse a que los iones fluoruro remplazaron a los grupos -OH del adsorbente, mediante una interacción de intercambio iónico.

3.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite estimar la estabilidad de un material con respecto al cambio de temperatura. En la figura 3.5 se muestra el termograma del adsorbente de RZM/AL/PVA/ANHIDROL en la proporción 1 (4/80/15/5). Este estudio se realizó en un intervalo de temperatura de 25 a 600 °C. El termograma muestra pérdidas de peso de manera gradual a medida que la temperatura va en ascenso. La primera pérdida de peso corresponde al 7.82% en un intervalo de temperatura 25.82 a 122.67 °C, que se le atribuye a la deshidratación de las moléculas de agua absorbida en el material (adsorbente) y a la pérdida de compuestos volátiles (Escalante et al., 2022; González, 2017; Zvinowanda et al., 2009), a temperatura de 122.67 a 162.0 °C existe otra pérdida preliminar de peso que esta podría estar relacionada con la degradación del alginato (Qiusheng et al., 2014), lo que resulta una disminución de peso que puede oscilar entre 7 y el 10% del total del adsorbente (Hu et al., 2018).

La segunda pérdida del 59.86% en un intervalo de temperatura de 162.0 a 443 °C, corresponde a una pérdida de peso mayor que va relacionada con la degradación del material, donde se degradan los compuestos volátiles de bajo peso molecular (Carreño De León et al., 2016), correspondiente a la degradación de la celulosa y hemicelulosa (Fonseca et al., 2014).

En la tercera pérdida de peso fue de 7.7% en un intervalo de temperatura 443.81 a 600 °C, donde se asocia principalmente a la descomposición de la lignina, esta degradación comienza en alrededor de los 315 °C, cabe mencionar que los componentes restantes se degradan a temperaturas más altas (Escalante et al., 2022).

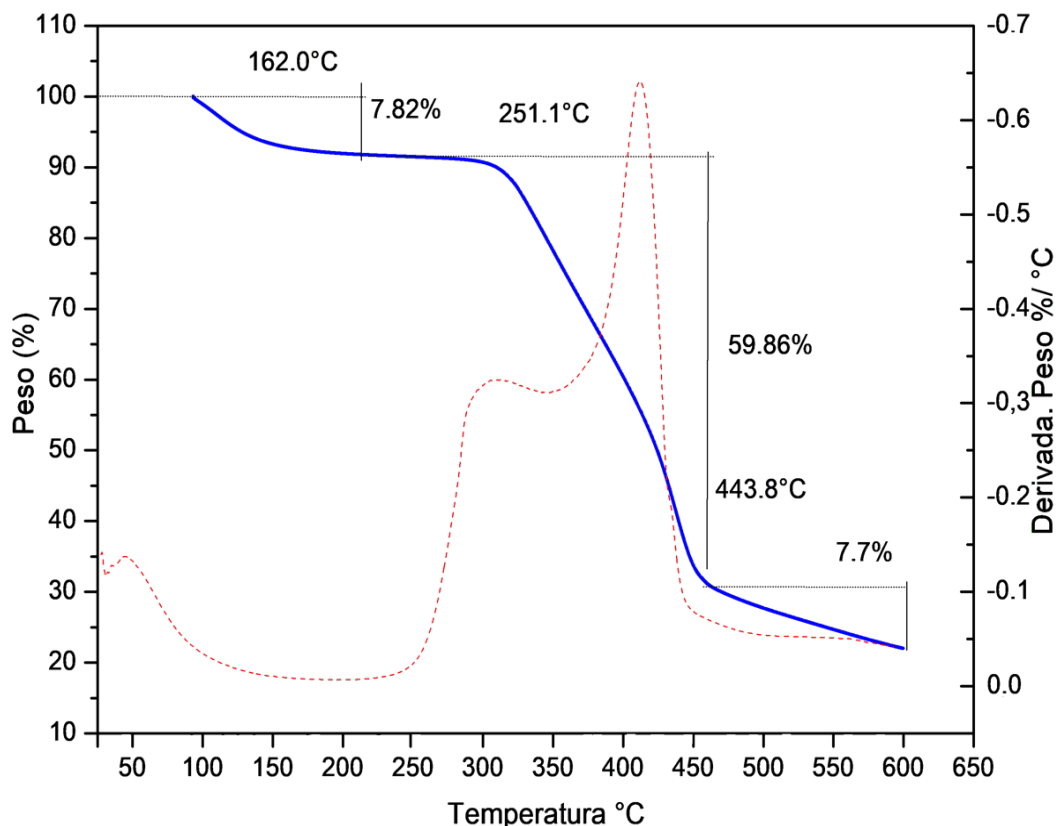


Figura 3.5 Termograma RZM/AL/PVA/ANHIDROL proporción1 (4/80/15/5)

3.2.6 Estabilidad del RZM/AL/PVA/ANHIDROL en soluciones ácidas y básicas

En la tabla 3.3 se presentan los resultados de la estabilidad del adsorbente (perlas) de RZM/AL/PVA/ANHIDROL proporción 1 (4/80/15/5), cuando fueron sometidas a distintas soluciones de pH. En la figura 3.6a y b se puede observar que las perlas tuvieron una mayor estabilidad en su estructura en soluciones ácidas a valores de pH 3, 4 y 5, no obstante, se encontró una diferencia en el comportamiento al estar en contacto con soluciones ácidas que contienen HNO_3 , HCl , y H_2SO_4 a pH 1 y 2, ya que se produjo una ligera fragmentación y un pequeño incremento en el hinchamiento de las perlas, esto puede atribuirse a la protonación del alginato y su posible hidrólisis de los componentes del raquis de *Zea mays* los cuales pueden debilitar la estructura de las perlas.

Por otra parte, en la figura 3.6c, se puede apreciar que, en condiciones a valor de pH básicos de 9 y 10, la estabilidad del adsorbente se debilita debido a una posible hidrólisis en las cadenas poliméricas, lo que posibilita que se fragmenten las perlas.

Tabla 3.3 Estabilidad del composito RZM/AL/PVA/ANHIDROL en soluciones ácidas y básicas

Ácidos bases	y	pH	Fragmentación
HCl		1	Ligera
		2	Ligera
		3	
		4	
		5	
HNO ₃		1	Ligera
		2	Ligera
		3	
		4	
		5	
H ₂ SO ₄		1	Ligera
		2	Ligera
		3	
		4	
		5	
NaOH		9	Fragmentación
		10	Fragmentación

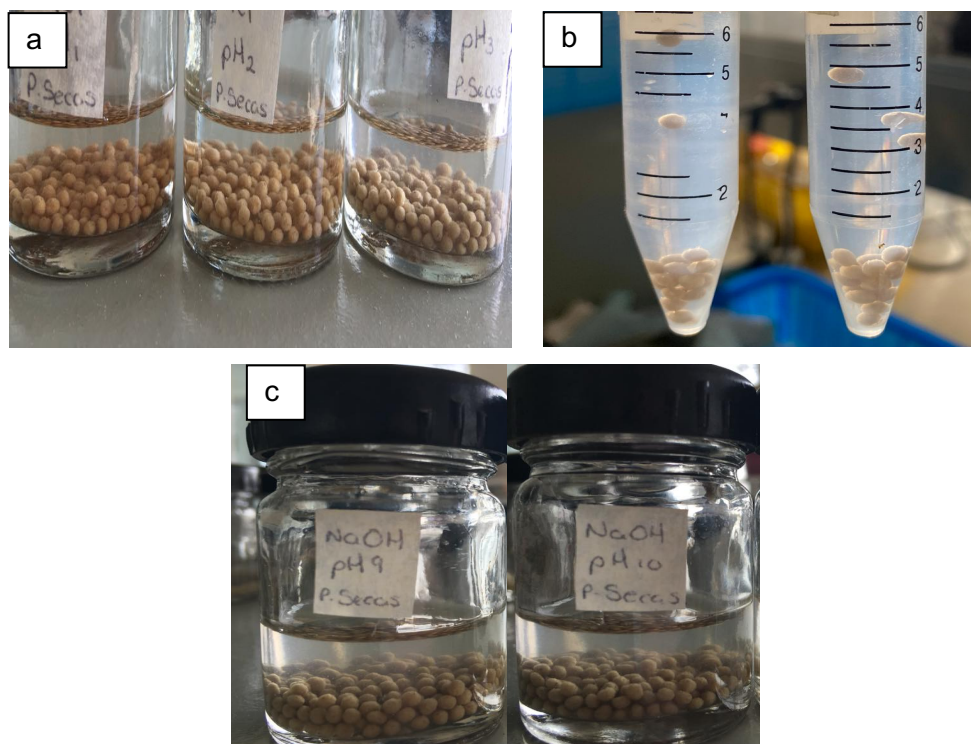


Figura 3.6 Estabilidad de las perlas a) pH 1, 2 y 3; b) pH 4 y 5 y c) pH 9 y 10

3.2.7 Punto de carga cero (pH-ZPC)

La figura 3.7 muestra los resultados del análisis de punto de carga cero de las perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL proporción 1 (4/80/15/5). Como puede verse se obtuvo un valor de pH de 4.6 que indica el punto de carga cero del adsorbente, lo que sugiere que, en este pH, la carga neta en la superficie es cero o neutra. Esto implica que la cantidad de sitios con carga positiva es igual a los sitios con carga negativa.

Por debajo del valor de pH 4.6, la superficie posee carga positiva y puede atraer iones que tengan cargas negativas. Así mismos valores de pH por arriba de 4.6 poseen carga superficial negativa y, por lo tanto, atraen iones con carga positiva (Amaringo & Hormaza, 2013; Worch, 2017).

Además, se pudo observar que, a pH superior de 9, el material sufrió cambios en su estructura, como fragmentación. Esto también se pudo observar en la prueba de estabilidad de ácidos y bases.

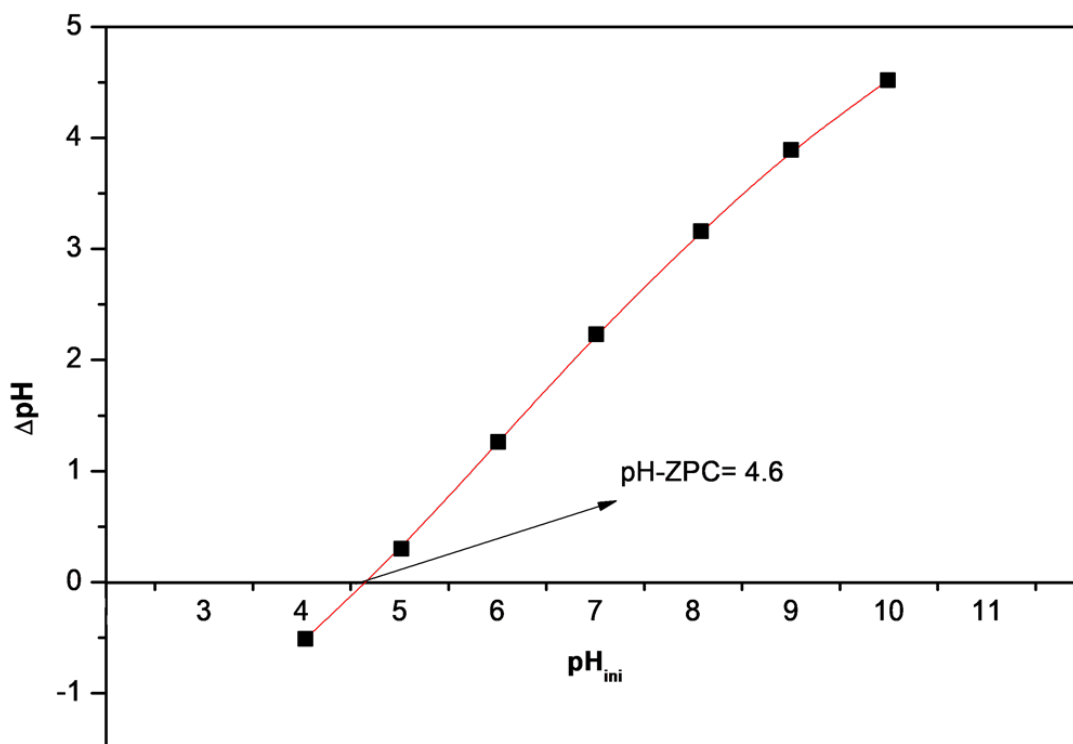


Figura 3.7 Punto cero de carga del compuesto del RZM/AL/PVA/ANHIDROL

3.3 PRUEBAS DE ADSORCIÓN

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de adsorción de las perlas RZM/AL/PVA/ANHIDROL proporción 1 (4/80/15/5), como efecto de pH, cinéticas e isotermas.

3.3.1 Efecto de pH de la solución de F^-

El pH es uno de los parámetros más importantes que influyen en la capacidad de remoción de iones fluoruro, porque afecta directamente a las especies químicas del adsorbato y a la carga superficial de los adsorbentes (Meilani et al., 2021). Además, de la disponibilidad de los grupos funcionales responsables de las interacciones del ion fluoruro. En la tabla 3.4 se puede observar cómo actúa el pH de la solución sobre la capacidad de adsorción (q_e) a diferentes valores de pH (3 a 8).

Tabla 3.4 Influencia del pH sobre el % de remoción a diversas condiciones de pH

pH_{ini}	q_e (mg/g)	% Remoción
3	1.069	53.45
4	0.989	49.45
5	0.814	40.70
6	0.760	38.00
7	0.661	33.05
8	0.652	32.6

Con base en los resultados obtenidos, el pH óptimo para la adsorción se sitúa en 3 obteniéndose una capacidad de remoción de $q_e = 1.069$ mg/g y 53.45% de remoción.

Así mismo, se puede observar en la figura 3.8 que, al incrementar el pH la adsorción comenzó a disminuir gradualmente, debido a la competencia que existe entre los iones hidróxido (OH^-) con los iones fluoruro, por lo que reduce los sitios activos y disminuye la capacidad de adsorción del adsorbente. Esta tendencia también es reportada en otros estudios (Chang et al., 2024; Sujana et al., 2013; Thakre et al., 2015; Zare et al., 2022; Zhou et al., 2014). Además, a pH básicos, los sitios activos de la superficie del adsorbente tienen carga negativa, lo que

podría crear una repulsión electrostática con el F^- lo que dificulta su contacto en la superficie (Wang et al., 2025).

La figura 3.9 muestra el diagrama de especiación del fluoruro, el cual fue ejecutado con el software Hydra Medusa. Este diagrama es similar al trabajo de Deng et al., 2011 que indicó que el 90 % de fluoruro libre se presenta a un pH mayor a 5, mientras que, en soluciones ácidas a un pH por debajo de 5, el fluoruro se presenta como ácido fluorhídrico (H_2F_2), bifluoruro (HF_2^-) y fluoruro de hidrógeno (HF), que son moléculas estables dominantes en la solución (Chigondo et al., 2018; Zare et al., 2022). Derivado a estos resultados se consideró trabajar con pH 5 para los demás experimentos.

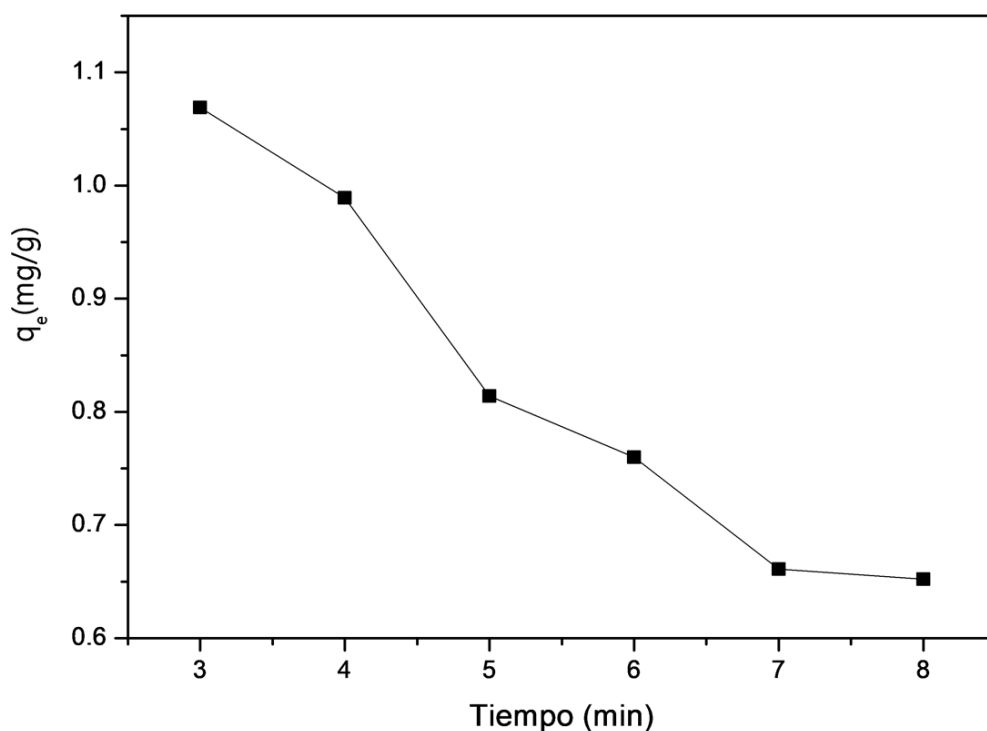


Figura 3.8 Efecto de pH de sobre la adsorción de F^- en RZM/AL/PVA/ANHIDROL

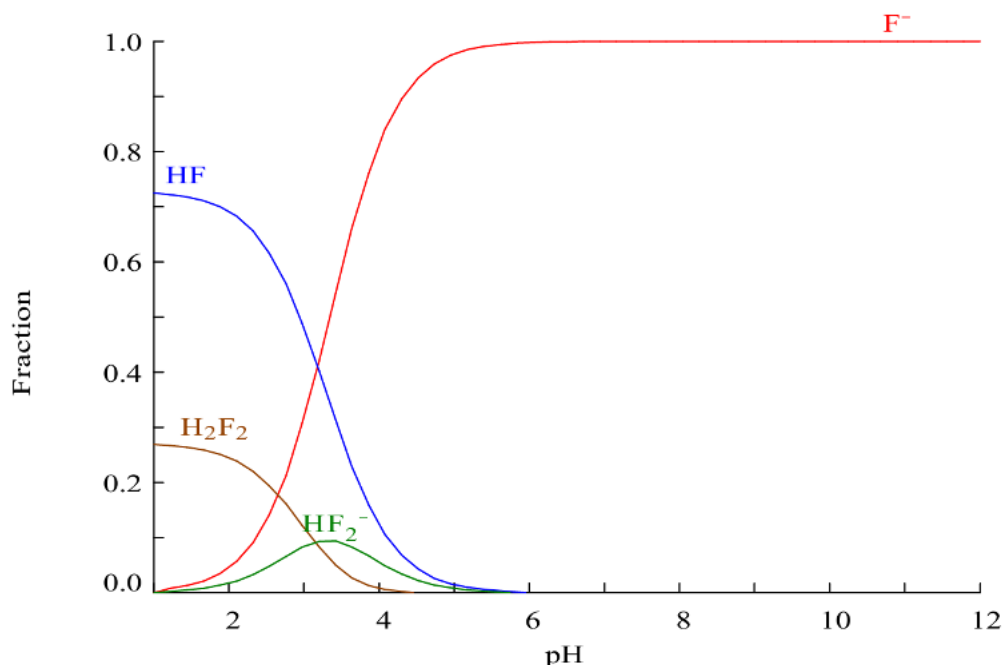


Figura 3.9 Diagrama de especiación del fluoruro (F^-) (Hydra Medusa, 1998)

3.3.2 Cinéticas de adsorción del compuesto RZM/AL/PVA/ANHIDROL

El estudio de la cinética proporciona el tiempo de equilibrio requerido para una reacción de adsorción, debido a que describen la velocidad de interacción de los iones con los centros activos externos e internos de los adsorbentes.

La figura 3.10 muestra los resultados de las cinéticas de adsorción a temperaturas 25, 35 y 45 °C, lo cual indica el impacto que tiene el tiempo de contacto sobre la remoción de F^- por el adsorbente de RZM/AL/PVA/ANHIDROL proporción 1 (4/80/15/5). Se puede observar que, en un principio, la capacidad de adsorción incrementó rápidamente debido a la disponibilidad de sitios activos libres para la unión de los iones fluoruro. Donde el equilibrio de adsorción se alcanzó aproximadamente a las 8 horas con una concentración de 10 mg/L para todas las temperaturas.

Los valores obtenidos en la capacidad de adsorción (q_e) se presentan en la tabla 3.5, en la cual se puede observar que el valor se incrementó a medida que la temperatura aumentaba. Sin embargo, un aumento de temperatura no altera valores significativos en la capacidad de adsorción (q_e).

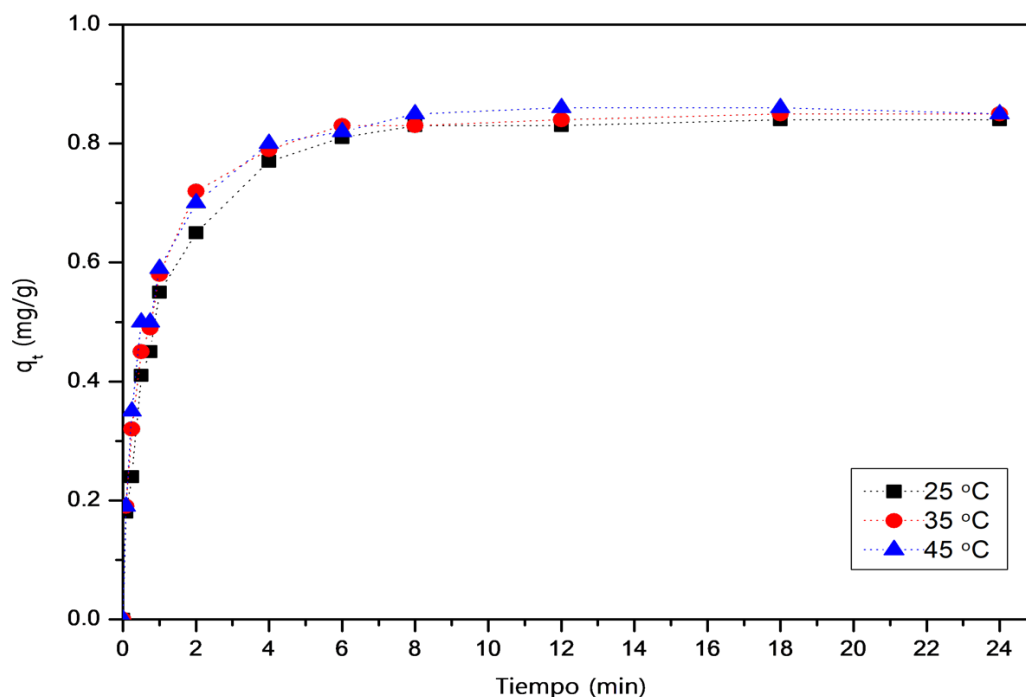


Figura 3.10 Cinética para la remoción de F^-

Para analizar el proceso de remoción de iones fluoruro, los resultados cinéticos fueron ajustados a modelos de adsorción convencionales como pseudo primer orden, y pseudo segundo orden como se muestran en la figura 3.11 y 3.12.

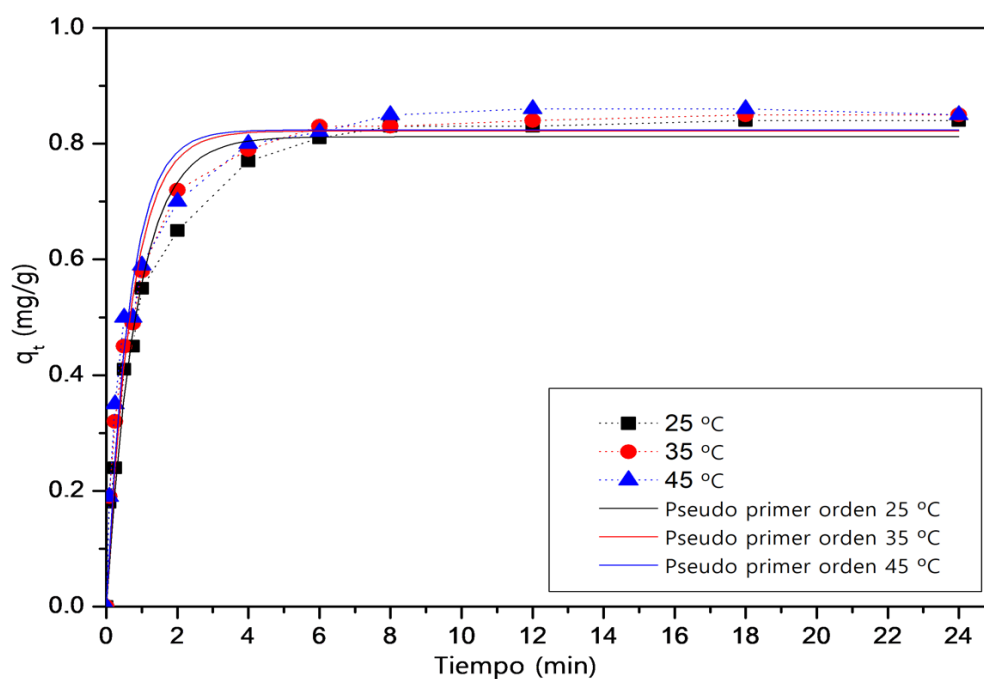


Figura 3.11 Ajuste al modelo de pseudo primer orden

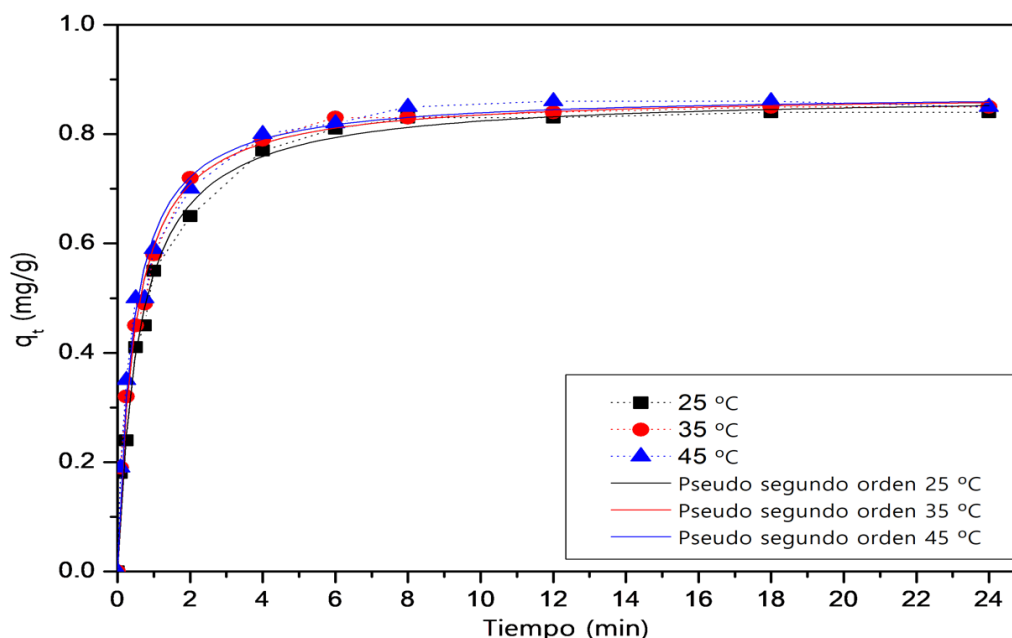


Figura 3.12 Ajuste al modelo de pseudo segundo orden

Las capacidades de adsorción estimadas con los modelos se presentan en la tabla 3.5, donde se puede apreciar que el ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo segundo orden para las tres temperaturas tiene un coeficiente de determinación R^2 superior al de pseudo primer orden. Además, de acuerdo a Dou et al., 2012) valores mayores de k_1 indican una tasa de adsorción más rápida, mientras que valores mayores de k_2 indican una tasa de adsorción más lenta. La tabla 3.5 muestra que a una temperatura de 25 °C se obtuvo un valor de k_1 de 1.17 1/h, mientras que para 35 °C fue de 1.41 y 1.53 1/h para 45 °C, lo que indica que la velocidad de adsorción a temperatura de 45 °C fue más rápida que la velocidad de adsorción de las demás temperaturas. Así mismo, el valor de k_2 a 25, 35 y 45 °C fue de 1.90, 2.44 y 2.69 g/mg*h respectivamente, por lo que la velocidad de adsorción fue más rápida en la temperatura de 25 °C. Las cinéticas de adsorción para la remoción de F^- en las tres temperaturas (25, 35 y 45 °C) se ajustaron mejor al modelo de pseudo segundo orden, que según Figaro et al., 2009 se basa en el supuesto que el paso limitante de la velocidad puede controlarse mediante adsorción química o quimisorción, que se relaciona con las fuerzas de valencia, a través del intercambio iónico o el intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato (Meilani et al., 2021; Ojok et al., 2022; Zare et al., 2022; Zhou et al., 2014).

Tabla 3.5 Parámetros cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden

Modelo cinético	Parámetro	Temperatura		
		25 °C	35°C	45°C
Pseudo Primer orden	$q_e(\text{mg/g})$	0.81 ± 0.01	0.82 ± 0.01	0.82 ± 0.02
	$k_1(1/\text{h})$	1.17 ± 0.11	1.41 ± 0.14	1.53 ± 0.18
	R^2	0.97	0.97	0.95
Pseudo segundo orden	$q_e(\text{mg/g})$	0.87 ± 0.01	0.87 ± 0.01	0.87 ± 0.01
	$k_2(\text{g/mg} \cdot \text{h})$	1.90 ± 0.17	2.44 ± 0.20	2.69 ± 0.25
	R^2	0.99	0.99	0.98
$q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$		0.84	0.85	0.85

3.3.3 Isotermas de adsorción del compuesto RZM/AL/PVA/ANHIDROL

En la tabla 3.6 se presentan los datos de equilibrio experimentales de adsorción, los cuales se llevaron a cabo a diferentes temperaturas 25, 35 y 45 °C. Donde se puede observar que la capacidad de adsorción de RZM/AL/PVA/ANHIDROL proporción 1 (4/80/15/5) fue incrementando a medida que la concentración inicial de F^- aumentaba. Después, se observa que la capacidad de adsorción tuvo una disminución después de que la concentración de F^- se elevara por encima de 12 mg/L.

Tabla 3.6 Datos de equilibrio

25°C			35°C		45°C	
$C_i(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$
0	0	0	0	0	0	0
0.5	0.18	0.063	0.3	0.039	0.339	0.032
1	0.544	0.091	0.615	0.077	0.679	0.064
2	1.146	0.17	1.443	0.111	1.356	0.128
3	1.753	0.249	1.873	0.225	1.863	0.227
4	2.266	0.346	2.386	0.322	2.44	0.312
6	3.556	0.488	3.73	0.454	3.683	0.463
8	4.806	0.638	5.003	0.599	5.1	0.58
10	5.8	0.84	5.713	0.766	6.22	0.756
12	7.316	0.936	7.606	0.878	7.39	0.822
16	11.366	0.926	10.433	1.113	10.49	1.102
20	15.266	0.9667	13.3	1.34	13.42	1.316

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich. En la figura 3.13 se muestran las isothermas a diferentes temperaturas de 25, 35 y 45 °C con ajuste a los modelos. La comparación de valores y parámetros obtenidos a cada uno de los ajustes se muestra en la tabla 3.7

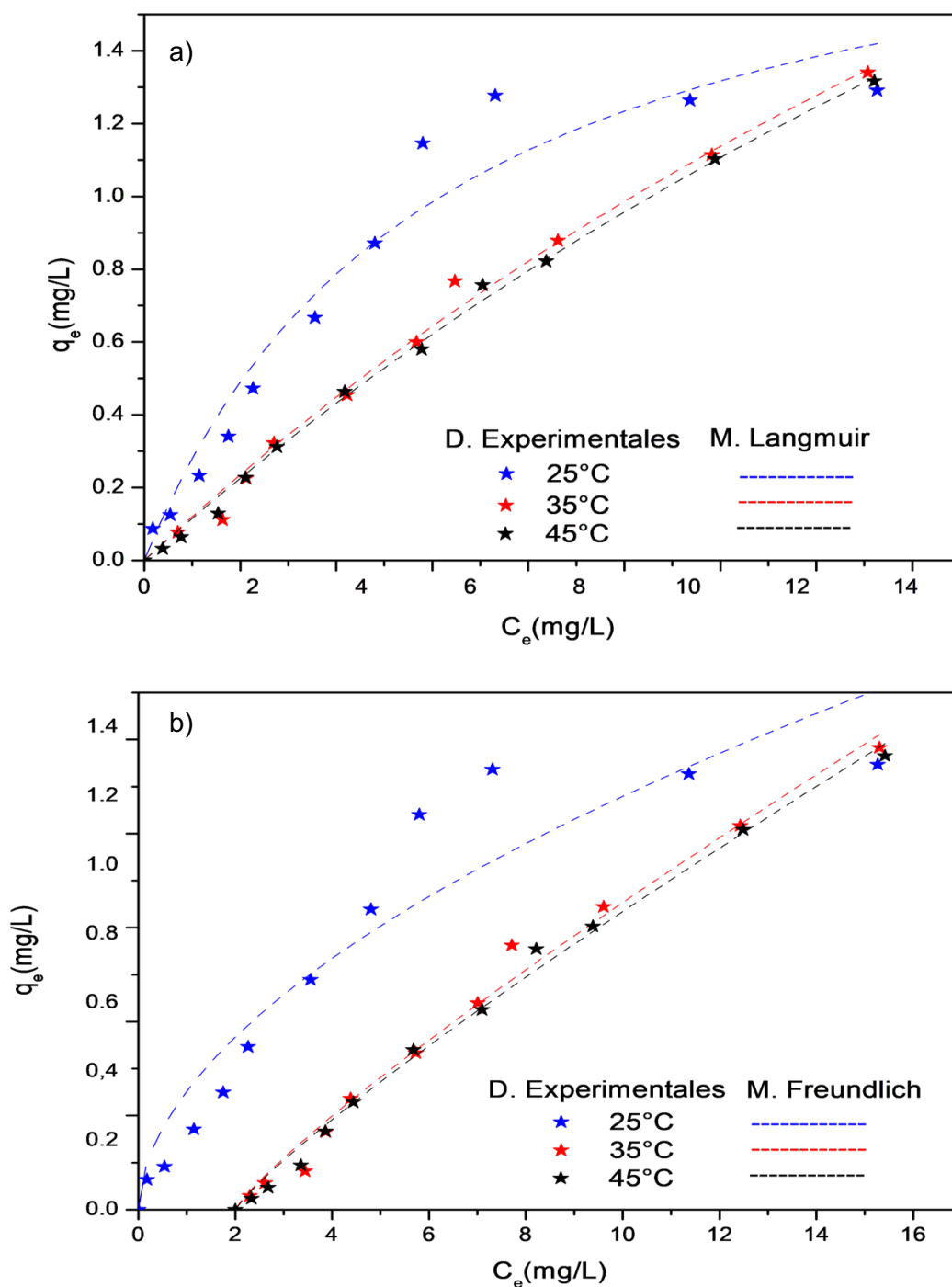


Figura 3.13 Isothermas de la adsorción de F^- en RZM/AL/PVA/ANHIDROL a) Langmuir, b) Freundlich

La tabla 3.7 muestra los valores de los parámetros obtenidos, junto con los coeficientes de determinación. Como se puede ver el coeficiente de determinación a las diferentes temperaturas (25, 35 y 45 °C) fue mayor para la isoterma de Langmuir ($R^2=0.94$, 0.98 y 0.99), en comparación de Freundlich ($R^2=0.88$, 0.97 y 0.98), lo que implica que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo lineal de Langmuir. Este modelo tiene el supuesto de que la remoción de F^- con el adsorbente tiene lugar como adsorción en monocapa sobre la superficie energéticamente homogénea (Ning et al., 2024). Además, es importante resaltar la posibilidad de una fisisorción en monocapa (Sarwar et al., 2024).

Tabla 3.7 Ajuste a modelos de Langmuir y Freundlich

Temperatura		Langmuir		Freundlich		
°C	$q_{\max}$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2	KF	n	R^2
25	1.4 ± 0.18	0.1 ± 0.04	0.94	0.25 ± 0.04	1.84 ± 0.28	0.88
35	4.34 ± 1.24	0.03 ± 0.01	0.98	0.15 ± 0.02	1.19 ± 0.08	0.97
45	4.63 ± 0.89	0.03 ± 0.01	0.99	0.14 ± 0.01	1.17 ± 0.06	0.98

3.4 TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE F^-

Los parámetros termodinámicos (tabla 3.8). son fundamentales en el proceso de adsorción, los cuales ayudan a entender la viabilidad, espontaneidad y su naturaleza energética del proceso (Meilani et al., 2021). Por lo cual se determinó el cambio de energía libre Gibbs ΔG (kJ/mol), cambio de entalpía ΔH (kJ/mol) y el cambio de entropía ΔS (kJ/mol).

La tabla 3.8 muestra los valores de ΔG (0.93, 0.75 y 0.58 kJ/mol), donde se puede observar que, conforme aumentaba la temperatura, el valor disminuye, lo que indica que el proceso tiende hacia la espontaneidad.

Por otra parte, el valor positivo de la entalpía ΔH (6.155 kJ/mol) indicó un proceso endotérmico, lo que podría justificar que la temperatura favoreció ligeramente el proceso. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por Raghav & Kumar, 2019, donde utilizaron un adsorbente a base de alginato de sodio y pectina, reportando valores positivos de ΔH (27.93 kJ/mol). De acuerdo a Eren et al., 2010 menciona que valores de entalpía por debajo a los 40

kJ/mol indican procesos de adsorción físicos, aunque podría considerarse que también está presente la adsorción química.

El valor positivo de ΔS (0.017 kJ/mol) muestra el aumento de la aleatoriedad de todo el proceso de adsorción (Raghav & Kumar, 2019). Además, el valor de entropía cercano a cero indicó que el adsorbente tiene la capacidad de regenerarse (Gutiérrez-López et al., 2020).

Tabla 3.8 Parámetros termodinámicos de adsorción de F^-

Temperatura (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
298.15	0.93		
308.15	0.75	6.155	0.017
318.15	0.58		

3.5 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNA EN AGUA NATURAL DE ZACATECAS

El adsorbente a base de RZM/AL/PVA/ANHIDROL proporción (4/80/15/5) se probó con agua proveniente del estado de Zacatecas. Por tanto, antes del experimento, se llevó a cabo la caracterización de la muestra de agua con el propósito de conocer algunos parámetros especificados en la tabla 3.9

Tabla 3.9 Parámetros de caracterización.

Parámetros	Unidades	Muestra de agua pozo	Límite permisible NOM-127-SSA1-2021 (mg/L)
Temperatura ambiente	°C	23	n.a
Color	ptco	9	-
Potencial de oxidación y reducción	mV	88	n.a
Oxígeno disuelto	mg/L	5.42	n.a
pH	n.a	7.63	6.5-8.5
Conductividad eléctrica	$\mu S/cm$	387	n.a
Sólidos disueltos totales	mg/L	-	1000
Alcalinidad como $CaCO_3$	mg/L	230.1	n.a
Acidez como $CaCO_3$	mg/L	88.5	n.a

Tabla 3.9. Continuación

Acidez como CaCO_3	mg/L	88.5	n.a
Dureza total como CaCO_3	mg/L	284.2	500
Cloruros Cl^-	mg/L	49.7	n.a
Fluoruro F^-	mg/L	3.8	1.5
Nitrógeno amoniacal (N-NH_3)	mg/L	0.05	0.5
Nitratos (N-NO_3^-)	mg/L	-	11
Nitritos (N-NO_2^-)	mg/L	0.001	-
Demanda química de oxígeno	mg/L	32.7	n.a
Sulfatos (SO_4^{2-})	mg/L	-	400
Fosfatos (PO_4^{3-})	mg/L	-	n.a
Coliformes fecales (NMP)	NMP	-	<1.1 o no detectable
n.a: no aplica			

En la figura 3.14 muestra la curva de ruptura ajustada a los modelos de Thomas y Yoon-Nelson, tomando en cuenta una concentración inicial ($C_0=3.8$ mg/L) de agua proveniente de Zacatecas, manteniendo un flujo (v) constante de 2 mL/min, con una masa de adsorbente de $m= 0.90$ g (base seca), con una altura de lecho de 7 cm. Se puede observar que a esa velocidad de flujo el tiempo de ruptura y el agotamiento se prolongan, que podría deberse a la disminución del tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente. Se observa que se necesita más tiempo para alcanzar la zona de transferencia de masa hasta la salida. Por otra parte, se calculó el porcentaje de remoción teniendo un 49 % de F^- .

Se determinó el tiempo de ruptura total (t_{SAT}), el cual se calculó cuando la concentración de la entrada iguala la concentración de salida que pasa por la columna del lecho fijo. En la tabla 3.10 muestra los ajustes a los modelos de Thomas y Yoon-Nelson, donde ambos modelos mostraron un buen ajuste, dado que sus coeficientes de determinación (R^2) fueron de 0.98. Por otro lado, podemos observar un valor alto (138.94 mL/min*mg) en la constante de velocidad K_{Th} del modelo de Thomas, podría indicar que se produjo una cinética rápida.

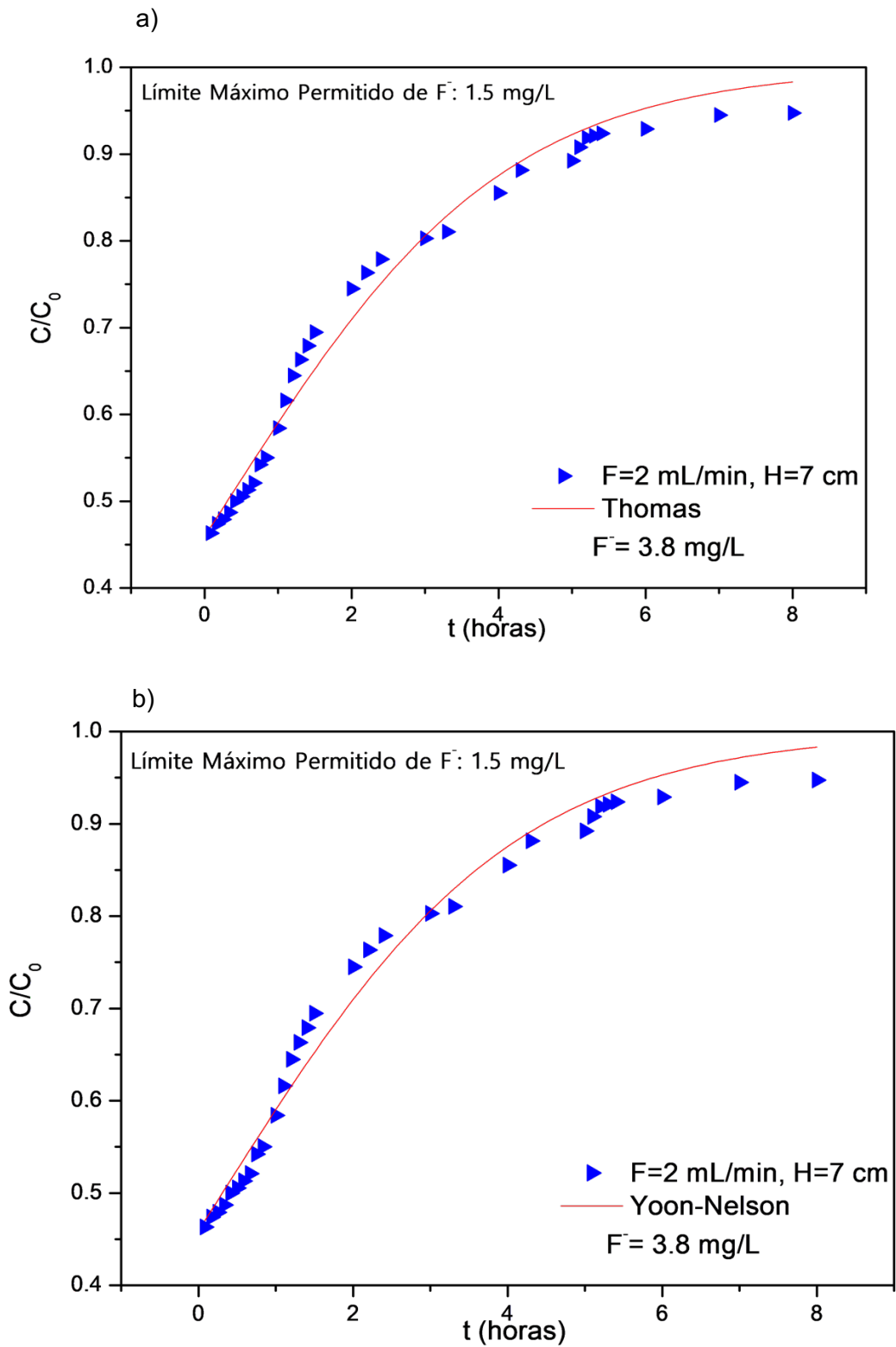


Figura 3.14 Ajuste a los modelos de a) Thomas y b) Yoon-Nelson.

Tabla 3.10 Parámetros de ajuste de los modelos de Thomas y Yoon-Nelson.

Modelo		F ⁻
Thomas	v (mL/min)	2
	H (cm)	7
	q_0 (mg/g)	0.002 ± 0.001
	k_{TH} (mL/min*mg)	138.94 ± 5.62
	R^2	0.98
Yoon-Nelson	k_{YN} (1/min)	0.528 ± 0.021
	$\tau_{0.5}$ (min)	0.309 ± 0.053
	R^2	0.98
	t_{SAT} (min)	360
	Z_m (cm)	6.99

4. CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos en este estudio, se concluye lo siguiente:

Se pudo determinar que el adsorbente en la proporción 1 (4/80/15/5) presentó un mayor porcentaje de remoción de iones fluoruro. El análisis por FTIR permitió identificar a los grupos funcionales en las perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL, como los grupos carboxílicos. Los resultados de la cinética de hinchamiento mostraron que, a un mayor porcentaje de PVA, las perlas presentaban una mayor absorción de agua. De acuerdo al estudio BET el adsorbente fue clasificado como mesoporoso con un tamaño de poro promedio de 7.178 nm. El análisis de TGA permitió evaluar la estabilidad térmica del material hasta temperaturas cercanas a los 240 °C, ya que por encima de esta temperatura comienza el proceso de degradación del material. La prueba de estabilidad en ácidos y bases indicó que el adsorbente presenta una estabilidad mecánica en valores de pH superiores a 3 y por debajo de 9. El punto de carga cero resultó de 4.6 para perlas de RZM/AL/PVA/ANHIDROL, a este valor de pH la carga de las perlas es neutra, debajo de este pH la carga superficial predominante es positiva y por arriba de este valor es negativa. El pH óptimo que se obtuvo fue de 3 obteniendo un porcentaje de remoción de 53.45%. Sin embargo, se optó por trabajar con un pH de 5 de acuerdo al diagrama de especiación del F^- .

Las pruebas cinéticas del proceso de adsorción de F^- se ajustaron mejor mediante el modelo de pseudo segundo lo que indicó una quimisorción. El modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de Langmuir, el cual indicó una adsorción en monocapa con una capacidad de remoción máxima de saturación de 4.63 mg/g.

Los resultados de entalpía mostraron que el proceso de adsorción es endotérmico, mientras que los valores de energía libre de Gibbs indicaron que el proceso tiende hacia la espontaneidad. Los valores bajos de entalpía (6.155 kJ/mol) permitieron determinar que el proceso no solo depende de la adsorción química si no también se puede implicar una adsorción física y el valor de entropía (0.017 kJ/mol) indicó que el adsorbente tiene la capacidad de regenerarse. Los modelos de Thomas y Yoon-Nelson representaron adecuadamente el comportamiento del proceso de adsorción en flujo continuo.

5. FUENTES DE CONSULTA

- Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.037>
- Akafu, T., Chimdi, A., & Gomoro, K. (2019). Removal of Fluoride from Drinking Water by Sorption Using Diatomite Modified with Aluminum Hydroxide. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/4831926>
- Ali Alatabe, M. J., & Hussein, A. A. (2021). Review Paper. Utilization of Low-Cost Adsorbents for the Adsorption Process of Chromium ions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1076(1), 012095. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1076/1/012095>
- Amaibi, P. M., Egong, J. F., Iwe, C. R., & Obunwo, C. C. (2024). Adsorption and Kinetic Studies for Removal of Fluoride in Aqueous System by Activated Carbon Produced from Lemon Peels. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 28(5), 1413–1419. <https://doi.org/10.4314/jasem.v28i5.11>
- Amaringo, F. A., & Hormaza, A. (2013). Determinación de punto de carga cero y punto isoelectrico de dos residuos agricolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4(2).
- Anaguano, A. H., Andrea, Y., Villada, V., Mariana, L., & Roldán, O. (2014). Remoción de azul brillante mediante columnas empacadas usando tuza de maíz (2145-6097, Trans.). *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 5.
- Artioli, Y. (2008). Adsorption Introduction the Chemistry of Adsorption Equations for Adsorption Adsorption in Ecology Further Reading. *Elsevier*, 1, 1–60.
- Audiffred T. (2013). Adsorción en columnas y lotes. *Revista Univeritaria*, 4(1)
- Avendaño-Romero, G. C., López-Malo, A., & Palou, E. (2013). Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos. *Temas Selectos de Ingeniería En Alimentos*, 87–96.
- Bergström, J. (2015). Experimental Characterization Techniques. *Mechanics of Solid Polymers*, 19–114. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-31150-2.00002-9>
- Carreño De León, C., José, M., Ríos, S., Flores Alamo, N., Hernández Berriel, C., & Robles, O. J. (2016). Biosorption of lead (II) and chromium with zea mays rachis in aqueous solutions: characterization studies. *AFINIDAD LXXIII*, 574, 1–8.

- Castellán, G. W. (1988). Fisicoquímica. 2ª edición. Ed. Addison Wesley Longman, México. 841-846
- Caviedes, D. I., Muñoz, R. A., Perdomo, A., Rodríguez, D., & Sandoval, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73–90.
- Chabala, L. F. G., López, M. E. L., & Cuartas, C. E. E. (2018). Caracterización de matrices de Polivinil alcohol-Alginato-Quitano-Aloe vera. *Revista Ingeniería Biomédica*, 12(23). <https://doi.org/10.24050/19099762.n23.2018.806>
- Chang, G., Li, W., Cao, J., Wang, Z., Tan, X., & Wang, X. (2024). Aluminum alginate foam synthesis, characterization, and application for low concentration fluoride ion removal. *Desalination and Water Treatment*, 317. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100156>
- Chigondo, M., Kamdem, H., Bhaumik, M., Pillay, K., & Maity, A. (2018). Hydrous CeO₂-Fe₃O₄ decorated polyaniline fibers nanocomposite for effective defluoridation of drinking water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 532(15), 500–516.
- Condon, J. (2020). A Modern Physical Adsorption Theory Based upon Quantum Mechanics. *Researchgate*. www.genchem.net/QMchi.pdf
- Cosme, I. (2016). *Biosorción de Pb(II) en muestras acuosas con raquis de Zea Mays, soportado en alginato de sodio* [Tesis de Maestría]. Instituto Tecnológico de Toluca.
- Deng, Y., Nordstrom, D. K., & Blaine McCleskey, R. (2011). Fluoride geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I. Aqueous fluoride speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(16), 4476–4489. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.028>
- Dey, S., Veerendra, G. T. N., Phani Manoj, A. V., Babu Padavala, S. S. A., & Swaroop, A. H. L. (2025). Synthesis and applications of green custard apple leaves biosorbents for adsorptions of sulphates and fluorides from water. *Environmental Surfaces and Interfaces*, 3, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.esi.2024.11.001>
- Díaz De Apodaca, E., Carmen, M., Velasco, V., Río Pérez, F., Augusto, C., López, R., & Iba, L. (2007). Utilización de absorbentes basados en quitano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺ y Co²⁺. *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen*, 8(1), 20–37.
- Dou, X., Mohan, D., Pittman, C. U., & Yang, S. (2012). Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide. *Chemical Engineering Journal*, 198–199, 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.084>

- Echeverri, C. E., Vallejo, C., & Elena, M. (2009). Síntesis y caracterización de hidrogeles de alcohol polivinílico por la técnica de congelamiento/descongelamiento para aplicaciones médicas. *Revista Escuela de Ingeniería de Antioquia*, 1(12), 59–66.
- Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., & Morvan, G. (2011). Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, 275(1–3), 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.031>
- Eren, E., Cubuk, O., Ciftci, H., Eren, B., & Caglar, B. (2010). Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Desalination*, 252(1–3), 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.10.020>
- Escalante, J., Chen, W. H., Tabatabaei, M., Hoang, A. T., Kwon, E. E., Andrew Lin, K. Y., & Saravanakumar, A. (2022). Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112914>
- Feenstra, L., Vasak, L., & Griffioen Utrecht, J. (2007). *Fluoride in groundwater: Overview and evaluation of removal methods*.
- Figaro, S., Avril, J. P., Brouers, F., Ouensanga, A., & Gaspard, S. (2009). Adsorption studies of molasse's wastewaters on activated carbon: Modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models. *Journal of Hazardous Materials*, 649–656. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.006>
- Figueroa, D., Moreno, A., Hormaza, A., Sc, M., & Asociado, P. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidades de Medellín*, 14(26), 105–120.
- Fonseca, R. A., Giraldo, L., & Carlos Moreno-Piraján, J. (2014). Kinetic study of the adsorption of Ni²⁺ from aqueous solution on activated carbons derived from corn residues tuza (*Zea mays*). *AFINIDAD LXXI*, 567(1), 1–7.
- Fuge, R. (2019). Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry. *Applied Geochemistry*, 100(1), 393–406. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.016>
- Futalan, C. M., & Wan, M. W. (2022). Fixed-Bed Adsorption of Lead from Aqueous Solution Using Chitosan-Coated Bentonite. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(5). <https://doi.org/10.3390/ijerph19052597>

- González, D. (2017). *Optimización de la producción de carbón activado a partir de pericarpio de maíz (Zea mays) mediante los análisis de ciclo de vida y de superficie de respuesta* [Tesis de Maestría]. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Gulicovski, J. J., Čerović, L. S., & Milonjić, S. K. (2008). Point of zero charge and isoelectric point of alumina. *Materials and Manufacturing Processes*, 23(6), 615–619. <https://doi.org/10.1080/10426910802160668>
- Gutiérrez-López, D., Flores-Alamo, N., Carreño-De-León, M. C., & Solache-Rios, M. J. (2020). Removal of Pb (II) from aqueous solution by using micro-spheres of Zea mays rachis-sodium alginate by batch and column systems. *Water Science and Technology: Water Supply*, 20(6), 2133–2144. <https://doi.org/10.2166/ws.2020.107>
- Han, J., Kiss, L., Mei, H., Remete, A. M., Ponikvar-Svet, M., Sedgwick, D. M., Roman, R., Fustero, S., Moriwaki, H., & Soloshonok, V. A. (2021). Chemical Aspects of Human and Environmental Overload with Fluorine. *Chemical Reviews*, 121(8), 4678–4742. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01263>
- He, J., Yang, Y., Wu, Z., Xie, C., Zhang, K., Kong, L., & Liu, J. (2020). Review of fluoride removal from water environment by adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104516>
- Hincapié Mejía, G., Cardona Cuervo, S., & Ríos, L. A. (2018). Estudio termodinámico de la adsorción de un colorante azóico por medio de un residuo lignocelulósico en medio acuoso. *Ingeniería y Desarrollo*, 36(1), 97–118. <https://doi.org/10.14482/inde.36.1.10941>
- Ho, Y. S., & Mckay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(1), 451–465.
- Hu, Z. H., Omer, A. M., Ouyang, X. K., & Yu, D. (2018). Fabrication of carboxylated cellulose nanocrystal/sodium alginate hydrogel beads for adsorption of Pb (II) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.171>
- Jovana, A., Bernal, G., Islas López, F., Guadalupe, J., Estrada, G., Guillermo, J., & Carrillo, P. (2018). Reacciones de entrecruzamiento en Polivinilalcohol. *Científico y Tecnológico de Las Carreras de Ingeniería Mecánica*, 2, 1–3.
- Kabay, N., Arar, Ö., Samatya, S., Yüksel, Ü., & Yüksel, M. (2008). Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1), 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.024>

- Kall, J., & Cole, G. (2017). Fluoride and the environment. *Academy of Oral Medicine e Toxicology, Mecanismos y Métodos de Toxicología*, 21(1), 70–103. www.iaomt.org
- Kanduti, D., Sterbenk, P., & Artnik, and. (2016). Fluoride: a Review of Use and Effects on Health. *Mater Sociomed*, 28(2), 133. <https://doi.org/10.5455/msm.2016.28.133-137>
- Katime, I., Katime, O., & Katime, D. (2006). Materiales inteligentes: hidrogeles macromoléculas, algunas aplicaciones biomédicas. *Materiales Inteligentes*, 1, 1–16.
- Kumari, S., V, A., & Sengupta, S. (2021). Adsorptive mitigation of fluoride ions using aluminosilicate adsorbents: A state-of-the-art review. *Environmental Challenges*, 5(1). <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100329>
- Laya, J., Marfisi, S., López, G., Pastrana, J., Sousa, M., Peña, G., & Gascue, B. (2017). Hidrogeles semi-interpenetrados de poliacrilamida/poli (vinil alcohol): estudio de su estructura, capacidad de absorción y propiedades mecánicas. *Avances En Química*, 12(3), 37–40.
- Leache, E. B., Campos, D. C., Cruz, M., Clúa, S., & Maroto Edo, M. (2005). Fluoruros tópicos : Revisión sobre su toxicidad. *Revista Estomatológica Herediana*, 15(1), 86–92.
- Lee, J. I., Kang, J. K., Lee, C. G., & Park, S. J. (2023). Valorization of waste gypsum board as a green adsorbent for efficient fluoride removal in groundwater and wastewater treatment. *Environmental Technology and Innovation*, 32(1). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103444>
- López, M. (2013). *Adsorción de arsénico y fluoruros en nanopartículas y su posterior separación del agua tratada* [Tesis Doctoral]. Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
- Meenakshi, & Maheshwari, R. C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 456–463. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.024>
- Meilani, V., Lee, J. I., Kang, J. K., Lee, C. G., Jeong, S., & Park, S. J. (2021). Application of aluminum-modified food waste biochar as adsorbent of fluoride in aqueous solutions and optimization of production using response surface methodology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 312. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110764>
- Mirzaei, S., & Javanbakht, V. (2019). Dye removal from aqueous solution by a novel dual cross-linked biocomposite obtained from mucilage of Plantago Psyllium and eggshell membrane. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134, 1187–1204. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.119>

- Molina-Frechero, N., Castañeda-Castaneira, E., Bologna-Molina, R., Hernández-Guerrero, J., & Juárez-López, L. (2006). Fluorosis endémica en una población asentada a la altitud de 2,100 m2. *Revista Mexicana de Pediatría*, 73(5), 220–224.
- Ning, K., Chen, H., Wang, D., Hu, Y., He, Y., Hao, S., Cui, Q., & Zheng, S. (2024). Effective removal of fluoride and lead ions from aqueous solutions using water treatment residue and rice straw co-pyrolysis biochar composites. *Environmental Technology and Innovation*, 34. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103589>
- Ojok, W., Ntambi, E., Bolender, J., Wasswa, J., Wanasolo, W., & Moodley, B. (2022). Synthesis and characterization of hematite biocomposite using cassava starch template for aqueous phase removal of fluoride. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 4(1). <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100241>
- Parra -Reyes, J. A., & Pérez, E. H. (2022). Estimación de materiales lignocelulosicos residuales como adsorbentes de cromo y plomo. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 21(1), 18–27. <https://doi.org/10.18684/rbsaa.v21.n1.2023.1610>
- Penia, K., Urdaneta, J., León, O., Oliva, H., & Soto, D. (2013). Cinética de hinchamiento de hidrogeles sensibles al pH basados en almidón yácido itacónico. *Revista LatinAm. Metal. Mat*, 64, 9–10.
- Pérez, N., González, J., & Delgado, L. (2011). Estudio termodinámico del proceso de biosorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro kraft. *Revista Latinoamerica de Metalurgia y Materiales*, 31(2).
- Qiusheng, Z., Xiaoyan, L., Qian, J., Wang, J., & Xuegang, L. (2014). Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions RSC Advances Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions. *RSC Advances*, 1–22.
- Raghav, S., & Kumar, D. (2019). Comparative kinetics and thermodynamic studies of fluoride adsorption by two novel synthesized biopolymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 203, 430–440. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.054>
- Ramirez, A., Luis Benítez, J., Rojas De Astudillo, L., Rojas De Gáscue, B., Ftir, S., & And, T. (2016). Materiales polímeros de tipo hidrogeles: revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DSC, SEM y MET. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, 36(2), 108–130. www.rlmm.org
- Ramírez-Camacho, R., González-Tallón, A. I., Gómez, D., Trinidad, A., Ibáñez, A., García-Berrocal, J. R., Verdaguer, J. M., González-García, J. Á., & San Román, J. (2008). Microscopia electrónica de barrido ambiental para la detección de biopelículas en las

- amígdalas. *Acta Otorrinolaringologica Espanola*, 59(1), 16–20.
[https://doi.org/10.1016/S0001-6519\(08\)73252-7](https://doi.org/10.1016/S0001-6519(08)73252-7)
- Rao, K., & Metre, M. (2014). Effective Low Cost Adsorbents for Removal of Fluoride from Water: A Review. *International Journal of Science and Research*.
<https://doi.org/10.21275/02014140>
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
- Reyes, E., Bautista, F., & García, J. (2022). Análisis del Mercado de maíz en México desde una perspectiva de precios. *Acta Universitaria*, 32(1), 1–16.
<https://doi.org/http://doi.org/10.15174.au.2022.3265>
- Ríos, V., & Ortega, C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º*, 1(66), 141–158.
- Russo, V., D'Angelo, A., Salvi, C., Paparo, R., Fortunato, M. E., Cepollaro, E. M., Tarallo, O., Trifuoggi, M., Di Serio, M., & Tesser, R. (2024). Fluoride adsorption on hydroxyapatite: From batch to continuous operation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111973>
- Sahu, P. (2018). Fluoride pollution in groundwater. In *Groundwater Development and Management: Issues and Challenges in South Asia* (pp. 329–350). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75115-3_14
- Sarwar, A., Wang, J., Riaz, N., Khan, M. S., Zeb, B. S., Khan, I. A., Akmal, M., Khalid, A., Khan, A., Al-Harrasi, A., & Mahmood, Q. (2024). Optimizing the fluoride removal from drinking water through adsorption with mesoporous magnetic calcite nanocomposites. *Results in Engineering*, 22(1). <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102100>
- Sau, S., Pandit, S., & Kundu, S. (2021). Crosslinked poly (vinyl alcohol): Structural, optical and mechanical properties. *Surfaces and Interfaces*, 25.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101198>
- Shahab, S., Mustafa, G., Khan, I., Zahid, M., Yasinzai, M., Ameer, N., Asghar, N., Ullah, I., Nadhman, A., Ahmed, A., Munir, I., Mujahid, A., Hussain, T., Nauman Ahmad, M., & Saeed Ahmad Islamabad, S. (2017). Effects of fluoride toxicity on animals, plants, and soil health: a review. *Research Review Fluoride*, 50(4), 393–408.
- Shaji, E., Sarath, K. V., Santosh, M., Krishnaprasad, P. K., Arya, B. K., & Babu, M. S. (2024). Fluoride contamination in groundwater: A global review of the status, processes,

- challenges, and remedial measures. *Geoscience Frontiers*, 15(2). <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2023.101734>
- Sobeih, M. M., El-Shahat, M. F., Osman, A., Zaid, M. A., & Nassar, M. Y. (2020). Glauconite clay-functionalized chitosan nanocomposites for efficient adsorptive removal of fluoride ions from polluted aqueous solutions. *RSC Advances*, 10(43), 25567–25585. <https://doi.org/10.1039/d0ra02340j>
- Soni, J., Bansal, N., & Gupta, M. (2020). Impact and removal techniques of fluoride from the drinking water. *International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences*, 10(2), 35–44.
- Soto, D., & Oliva, H. (2012). Métodos para preparar hidrogeles química y físicos basados en almidón: una revisión. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, 32(2), 154–175. www.rlmm.org
- Soto Velásquez, M. A., Diaz Panchana, E. N., Morejón Ruiz, A. S., Gonzaga Izurieta, W. J., Valencia Enriquez, X. P., & Esmeraldas Tipantuña, G. L. (2023). Aprovechamiento Del Raquis Del Maíz (*Zea Mays*) Para La Elaboración De Un Biopolímero. *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar*, 7(2), 11575–11595. https://doi.org/10.37811/cl_rcm.v7i2.6406
- Sujana, M. G., Mishra, A., & Acharya, B. C. (2013). Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies. *Applied Surface Science*, 270, 767–776. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.157>
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., & Ho, Y. S. (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1), 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.032>
- Thakre, D., Dixit, P., Waghmare, S., Manwar, N., Labhsetwar, N., & Rayalu, S. S. (2015). Synthesis optimization and fluoride uptake properties of high capacity composite adsorbent for defluoridation of drinking water. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 34(6), 1576–1585. <https://doi.org/10.1002/ep.12152>
- Tor, A., Danaoglu, N., Arslan, G., & Cengeloglu, Y. (2009). Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.011>
- Valdez-Jiménez, L., Soria Fregozo, C., Miranda Beltrán, M. L., Gutiérrez Coronado, O., & Pérez Vega, M. I. (2011). Efectos del flúor sobre el sistema nervioso central. *Neurología*, 26(5), 297–300. <https://doi.org/10.1016/j.nrl.2010.10.008>

- Vanessa, K., Damin, S., Nuremberg, R., Da Silva, L., & Mendes, F. B. (2016). Estudio de la aplicación de la fibra de tallo de Zea mays en las propiedades del polipropileno. *Rev. Iberoam. Polímeros*, 17(2), 62–73.
- Vázquez, P., Hernández-Ceruelos, A., & Muñoz-Juárez, S. (2016). Fluoruros, medio ambiente y salud. *Revistas de Educación Cooperación y Binestar*, 9(1), 1953–2308.
- Villegas Salhuana, J., & Roncal Espinoza, R. (2022). Resinas infiltrativas como tratamiento para la fluorosis dental. Una revisión de literatura. *Revista Estomatológica Herediana*, 32(3), 272–278. <https://doi.org/10.20453/reh.v32i3.4285>
- Waghmare, S. S., & Arfin, T. (2015). Fluoride Removal from Water by various techniques: Review. *IJSET-International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, 2(9), 2348–7968. www.ijiset.com
- Wan, K., Huang, L., Yan, J., Ma, B., Huang, X., Luo, Z., Zhang, H., & Xiao, T. (2021). Removal of fluoride from industrial wastewater by using different adsorbents: A review. *Science of the Total Environment*, 773(1). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145535>
- Wang, J., & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27(2), 195–226. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
- Wang, J., Zhang, H., Wang, N., Mo, H., Yang, Z., Dong, Y., Liu, Q., Huang, X., & Han, B. (2025). Synthesis of Polymer Sodium Alginate–Red Mud Adsorbent and Its Application in the Removal of Low-Concentration Fluoride. *Polymers*, 17(6), 1–5. <https://doi.org/10.3390/polym17060826>
- Wang, J., Zhang, J., Han, L., Wang, J., Zhu, L., & Zeng, H. (2021). Graphene-based materials for adsorptive removal of pollutants from water and underlying interaction mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*, 289(1). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102360>
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., & Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265(1), 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.042>
- Worch, E. (2017). Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling, Walter de Gruyter GmbH and Co. KG, Berlin/Boston. *American Journal of Analytical Chemistry*, 08(08), 515–522. <https://doi.org/10.4236/ajac.2017.88037>
- Zare, K., Banihashemi, A., Javanbakht, V., & Mohammadifard, H. (2022). Fluoride removal from aqueous solutions using alginate beads modified with functionalized silica particles. *Journal of Molecular Structure*, 1252. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132217>

- Zewail, T. M., & Yousef, N. S. (2015). Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. *Alexandria Engineering Journal*, 54(1), 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.11.008>
- Zhou, Q., Lin, X., Li, B., & Luo, X. (2014). Fluoride adsorption from aqueous solution by aluminum alginate particles prepared via electrostatic spinning device. *Chemical Engineering Journal*, 256, 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.101>
- Zvinowanda, C. M., Okonkwo, J. O., Shabalala, P. N., & Agyei, N. M. (2009). A novel adsorbent for heavy metal remediation in aqueous environments. *Int. J. Environ. Sci. Tech*, 6(3), 425–434.