



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



---

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

**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**TESIS**

***“OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE  
CÁSCARA DE AGUACATE PARA REMOCIÓN DE FLUORUROS  
DE SOLUCIONES ACUOSAS”***

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN  
INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTA**

**Q.F.B. ANA GABRIELA RODRÍGUEZ CALDERÓN**

**DIRECTOR DE TESIS**

**D.C. RAÚL CORTÉS MARTÍNEZ**

**MORELIA, MICHOACÁN FEBRERO 2019.**



## ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>V</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VIII</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>IX</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Justificación</b> .....	<b>2</b>
<b>1.2 Hipótesis</b> .....	<b>3</b>
<b>1.3 Objetivo</b> .....	<b>3</b>
1.3.1 Objetivo general.....	3
1.3.2 Objetivos específicos .....	3
<b>2 ANTECEDENTES</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1 Fluoruro</b> .....	<b>4</b>
2.1.1 Contaminación por fluoruro .....	4
2.1.2 Fuentes de contaminación naturales .....	7
2.1.3 Fuentes de contaminación antropogénicas .....	9
2.1.4 Efectos en la salud humana y el medio ambiente .....	9
<b>2.2 Aguacate</b> .....	<b>11</b>
2.2.1 Principales componentes del aguacate.....	12
<b>2.3 Adsorción</b> .....	<b>14</b>
2.3.1 Cinética de adsorción.....	16
2.3.2 Modelos de cinética .....	17
2.3.3 Equilibrio de adsorción.....	20
<b>2.4 Carbón activado</b> .....	<b>23</b>
2.4.1 Preparación de carbón activado.....	24
2.4.2 Carbones activados de desechos de aguacate .....	26

2.4.3	Modificación de carbones activados con precursores de calcio .....	26
<b>3</b>	<b><i>MATERIALES Y MÉTODOS</i></b> .....	<b>28</b>
<b>3.1</b>	<b>Plan experimental</b> .....	<b>28</b>
<b>3.2</b>	<b>Descripción y tratamiento de la materia prima</b> .....	<b>29</b>
<b>3.3</b>	<b>Obtención de carbón activado</b> .....	<b>29</b>
<b>3.4</b>	<b>Modificación de la superficie con cloruro de calcio</b> .....	<b>30</b>
<b>3.5</b>	<b>Caracterización del carbón activado</b> .....	<b>30</b>
3.5.1	Microscopía electrónica de barrido .....	30
3.5.2	Análisis fisicoquímico .....	30
3.5.3	Determinación de sitios químicos superficiales .....	33
3.5.4	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	35
3.5.5	Análisis por fisisorción de nitrógeno .....	35
3.5.6	Difracción de Rayos X.....	36
3.5.7	Potencial zeta y punto isoeléctrico .....	36
<b>3.6</b>	<b>Experimentos de adsorción de fluoruros</b> .....	<b>37</b>
3.6.1	Cinética de adsorción.....	37
3.6.2	Efecto de la dosis de adsorbente .....	37
3.6.3	Influencia de pH y temperatura .....	37
3.6.4	Isotermas de adsorción de fluoruros .....	38
<b>4</b>	<b><i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i></b> .....	<b>40</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterización del carbón activado</b> .....	<b>40</b>
4.1.1	Rendimiento de carbonización .....	40
4.1.2	Microscopía electrónica de barrido .....	41
4.1.3	Análisis próximo.....	45
4.1.4	Determinación de sitios químicos superficiales .....	46
4.1.5	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	47
4.1.6	Análisis por fisisorción de nitrógeno .....	53
4.1.7	Difracción de Rayos X.....	54

4.1.8	Potencial zeta y punto isoeléctrico .....	55
<b>4.2</b>	<b>Experimentos de adsorción de fluoruros.....</b>	<b>57</b>
4.2.1	Cinética de adsorción.....	57
4.2.2	Efecto de la dosis de adsorbente .....	59
4.2.3	Influencia de pH y temperatura .....	61
4.2.4	Isotermas de adsorción .....	63
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>65</b>
	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>66</b>
	<b>ANEXO 1 CURVA DE CALIBRACIÓN.....</b>	<b>72</b>
	<b>ANEXO 2.....</b>	<b>73</b>

### ***ÍNDICE DE TABLAS***

Tabla 2.1	Contenido de materia seca del aguacate Hass (Salazar-García et al. 2011). .....	13
Tabla 2.2	Contenido de minerales del aguacate Hass (Salazar-García et al. 2011). .....	13
Tabla 2.3	Análisis próximo de la cáscara de aguacate (Rotta et al. 2015). .....	14
Tabla 2.4	Tamaño de poro( IUPAC). .....	24
Tabla 3.1	Codificación para diseño combinado. ....	38
Tabla 3.2	Matriz experimental para diseño combinado.....	38
Tabla 4.1	Tabla comparativa de rendimiento de carbonización. ....	40
Tabla 4.2	Resultados del análisis proximal de CAP y CAMP. ....	45
Tabla 4.3	Tabla comparativa de análisis próximo de carbones activados. ....	46
Tabla 4.4	Contenido de grupos superficiales de CAP y CAMP.....	47
Tabla 4.5	Números de onda para cáscara de aguacate pretratada.....	48
Tabla 4.6	Números de onda para CAP y CAP posterior al contacto con F <sup>-</sup> .....	50
Tabla 4.7	Números de onda de CAMP y CAMP posterior al contacto con F <sup>-</sup> .....	52
Tabla 4.8	Área superficial y diámetro de poro de CAMP y CAP. ....	54
Tabla 4.9	Resultados de potencial zeta y punto isoeléctrico. ....	55

Tabla 4.10 Tabla comparativa de punto isoelectrico de carbones activados modificados y sin modificar.....	57
Tabla 4.11 Valores de los parámetros/constantes cinéticos de CAP.....	58
Tabla 4.12 Valores de los parámetros/constantes cinéticos de CAMP.....	59
Tabla 4.13 Resultado de los diseños experimentales.....	62
Tabla 4.14 Valores de parámetros/constantes de isothermas de adsorción de CAMP.....	64
Tabla 0.1 Datos experimentales del diseño experimental.....	73

### **ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 2.1 Mapa mundial sobre la situación actual de fluoruro (Yadav et al. 2018).....	5
Figura 2.2 Mapa de la República Mexicana con los estados con reportes de fluoruro (Salud 2015). .....	6
Figura 2.3 Mapa Michoacán de Ocampo, municipios con incidencia de fluoruro.....	7
Figura 2.4 Esquema general de contaminación de fluoruro por fuentes naturales.....	8
Figura 2.5 Diagrama de absorción, distribución y excreción de fluoruro en el cuerpo humano (Preedy 2015).....	11
Figura 2.6 Porcentaje del valor de la producción de aguacate por entidad federativa (SIAP 2016) .....	12
Figura 2.7 Proceso de adsorción en materiales porosos. Editado (Cortés-Martínez 2007).....	16
Figura 2.8 Tipos de estructura de los carbones.(Edwards et al. 1989).....	23
Figura 3.1 Diagrama de bloques general del plan experimental.....	28
Figura 3.2 Sistema de reflujo.....	31
Figura 3.3 Determinación de materia volátil.....	33
Figura 4.1 Micrografía MEB de cáscara de aguacate tratada a 1000 x (a) y 2000 x (b).....	41
Figura 4.2 Micrografías de MEB del carbón activado a 700x (a) y 2000 x (b).....	42
Figura 4.3 Micrografía y resultados del análisis EDS a carbón activado a 200x.....	42
Figura 4.4 Morfología por MEB de CAMP a 2000 x (a) y 5000 x (b).....	43
Figura 4.5 Análisis de EDS para CAMP a 700x.....	43
Figura 4.6 Resultados de EDS para partículas superficiales de CAMP 20000 x.....	44
Figura 4.7 Micrografía y resultados del análisis EDS posterior al contacto con F <sup>-</sup> a 700 x de CAMP. .....	44

Figura 4.8 Espectro infrarrojo de la cáscara de aguacate pretratada. ....	48
Figura 4.9 Espectros infrarrojos de CAP y de CAP posterior al contacto con F <sup>-</sup> . ....	50
Figura 4.10 Espectros infrarrojo de CAMP y CAMP posterior al contacto con F <sup>-</sup> . ....	52
Figura 4.11 Difractograma de CAMP. ....	54
Figura 4.12 Punto isoeléctrico de CAP. ....	56
Figura 4.13 Punto isoeléctrico de CAMP. ....	56
Figura 4.14 Cinética de adsorción de F <sup>-</sup> con CAP. ....	58
Figura 4.15 Cinética de adsorción de F <sup>-</sup> con CAMP. ....	59
Figura 4.16 Dosis para CAP. ....	60
Figura 4.17 Dosis de CAMP. ....	61
Figura 4.18 Influencia de pH y temperatura para CAP. ....	62
Figura 4.19 Influencia de pH y temperatura para CAMP. ....	63
Figura 4.20 Isotherma de adsorción de CAMP y CAP. ....	64
Figura 0.1 Curva de calibración para fluoruros. ....	73

## ***ABSTRACT***

In this study, was carried out assessing activated carbon (CAP) and activated carbon modified with  $\text{CaCl}_2$  (CAMP) using as base material Hass avocado peel order to correlate their physicochemical and morphological characteristics with capacity of fluoride adsorption in aqueous solutions. To obtain CAP, a thermal method with a nitrogen atmosphere ( $\text{N}_2$ ) was used; CAMP modification was carried out by wet impregnation with  $\text{CaCl}_2$ . Both materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy X-ray (EDS), infrared spectrometry, Fourier transform (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), surface area by the method of Branauer Emmett and Teller (BET) and isoelectric point (IEP). Subsequently, the chemical characteristics were evaluated according to the ASTM standards and the concentration of active sites by the Boehm method. To determine the kinetics and equilibrium parameters of the system, fluoride adsorption tests were carried out in a batch system.

The micrographs of the treated peel revealed a smooth and low porous surface compared to those after calcination where CAP presents an amorphous and porous surface, after the modification spherical particles of Ca were observed on the surface of CAMP. The determination of the surface groups indicates an increase in the concentration for CAMP with respect to CAP, which is verified with the FTIR spectra. Adsorption experiments showed that CAP does not have an affinity for  $\text{F}^-$ , however, there is an increase in fluoride adsorption after the modification of the material with  $\text{CaCl}_2$ .

**Key words:** Adsorption, fluoride, avocado peel, activated carbon, calcium chloride.

## ***RESUMEN***

En el presente trabajo de investigación, se llevó a cabo la evaluación de carbón activado (CAP) y carbón activado modificado con  $\text{CaCl}_2$  (CAMP) utilizando como materia base la cáscara de aguacate Hass con el objetivo de correlacionar sus características fisicoquímicas y morfológicas con su capacidad de adsorción de fluoruro en soluciones acuosas. Para la obtención de CAP se utilizó un método térmico con atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), la modificación de CAMP se realizó por impregnación húmeda con  $\text{CaCl}_2$ . Ambos materiales se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX), área superficial por el método de Branauer Emmett y Teller (BET) y punto isoeléctrico (IEP). Posteriormente, se evaluaron las características químicas de acuerdo con las normas ASTM y la concentración de sitios activos por el método de Boehm. Para la determinación de los parámetros de cinética y equilibrio del sistema se efectuaron pruebas de adsorción de fluoruro en un sistema por lotes.

Las micrografías de la cáscara tratada revelaron una superficie lisa y poco porosa comparadas con las posteriores a la calcinación donde CAP presenta una superficie amorfa y porosa, posterior a la modificación se observan partículas esféricas de Ca en la superficie de CAMP. La determinación de los grupos superficiales indica un aumento en la concentración para CAMP con respecto a CAP, lo cual se comprueba con los espectros FTIR. Los experimentos de adsorción arrojaron como resultado que CAP no presenta una afinidad por el  $\text{F}^-$ , sin embargo, existe un incremento en la adsorción de fluoruro posterior a la modificación del material con el  $\text{CaCl}_2$ .

**Palabras clave:** Adsorción, fluoruro, cáscara de aguacate, carbón activado, cloruro de calcio.

# *1 INTRODUCCIÓN*

La crisis mundial del agua ha asumido proporciones alarmantes por el crecimiento de la población mundial, las actividades de industrialización y desarrollo urbano que ha llevado al incremento en el consumo, escasez, contaminación y problemas de saneamiento del agua (Sharma and Sanghi 2012). Actualmente los acuíferos son las principales fuentes de agua potable, su uso para el consumo humano ha generado problemas de salud debido a la presencia de especies químicas inorgánicas, que son transportadas del suelo a los acuíferos por el agua de lluvia, la filtración y los procesos geoquímicos (Corral-Capulin et al. 2018).

El fluoruro es una de las especies químicas más abundantes en el agua subterránea, su presencia se debe a las características geogénicas que incluyen varios minerales formadores de rocas del suelo como criolita, fluorita, fluoropatita, topacio, entre otros (Yadav et al. 2018). El F<sup>-</sup> es un ion esencial en concentraciones entre 0.5-1 mg/L puesto que está implicado en procesos de formación de dientes, huesos y algunas hormonas, pero en concentraciones mayores a 1.5 mg/L por un largo tiempo de exposición conduce a padecimientos como fluorosis dental y esquelética además de daños neurológicos (Khan and Ravikumar 2013).

Entre los procesos utilizados para la remoción de contaminantes inorgánicos en el agua se encuentra la biosorción, absorción, adsorción, electrocoagulación, intercambio iónico, sedimentación, floculación, entre otros, siendo la adsorción con carbón activado uno de los métodos mayormente empleados por ser de bajo costo y fácil operación (Zhao et al. 2011). Una alternativa para la obtención de carbón activado es la utilización de precursores provenientes de residuos orgánicos que son ricos en carbono, como desechos agrícolas y naturales, ya que son considerados fuentes renovables de materiales y una opción para reducir el costo por la eliminación de desechos y una solución alternativa a los problemas ambientales (Sayılı, Güzel, and Önal 2015).

La remoción de contaminantes inorgánicos como el fluoruro es de gran importancia, y el empleo de materias primas provenientes de residuos agroindustriales para la obtención de materiales carbonosos y su posterior estudio y aplicación en la remoción de contaminantes inorgánicos es parte de la presente investigación sobre la evaluación del carbón proveniente de la cáscara de aguacate Hass y su modificación superficial con CaCl<sub>2</sub> para remover fluoruro de soluciones acuosas.

## 1.1 Justificación

El problema del alto contenido de fluoruro en el agua afecta a más de 35 países en todo el mundo los cuales han reportado concentraciones mayores a los 8 mg/L (Yadav et al. 2018). En México, el contenido natural de F<sup>-</sup> en el agua subterránea varía desde 0.001 mg/L hasta 25 mg/L, reportándose elevadas concentraciones principalmente en estados del Centro, Norte y Noroeste del país, donde se presentan zonas con alta prevalencia de fluorosis dental y esquelética (Huízar Álvarez, Joel Carrillo Rivera, and Juárez 2016). El F<sup>-</sup> es un ion importante implicado en varios procesos químicos como formación de rocas y algunos minerales presentes en la naturaleza, así como en procesos fisiológicos y bioquímicos en plantas, animales y seres humanos. Debido a lo anterior es necesario adoptar una tecnología de remoción de fluoruros con los atributos de facilidad de operación, simplicidad de diseño, bajo costo (Yadav et al. 2018) y amigable con el medio ambiente.

El proceso de adsorción de contaminantes en el agua utilizando carbón activado es un método eficaz, eficiente y relativamente económico. Existen investigaciones recientes acerca de la obtención de carbón activado a partir de desechos agroindustriales, con la ventaja de que las emisiones de óxidos de azufre y nitrógeno durante su obtención y utilización son mucho menores que las producidas por los carbones activados minerales convencionales (Mašek et al. 2013). Este tipo de carbones activados poseen características superficiales específicas a partir de la materia prima utilizada para su obtención, lo cual le confiere la capacidad de adsorber contaminantes en agua, suelo y aire como iones, metales pesados y moléculas orgánicas.

Considerando que la cáscara de aguacate es un desecho agroindustrial el cual posee una baja biodegradabilidad puede considerarse como materia prima para la obtención de carbón activado debido a que en Morelia la fracción orgánica representa el 56.1% de los residuos sólidos que contienen por su naturaleza compuestos lignocelulósicos, ocasionando problemas en términos de impacto ambiental y salud (Hernández et al. 2018).

Este proyecto de investigación tiene como propósito la obtención y evaluación de las propiedades físicas y químicas del carbón activado utilizando como materia prima la cáscara de aguacate como una alternativa económica, ecológica y sustentable para adsorber fluoruro

de soluciones acuosas y correlacionar sus propiedades con su comportamiento de adsorción en un proceso tipo lote.

## **1.2 Hipótesis**

La obtención de carbón activado proveniente de la cáscara de aguacate modificado con cloruro de calcio en la superficie mejorará la adsorción de fluoruros en soluciones acuosas.

## **1.3 Objetivo**

### ***1.3.1 Objetivo general***

Evaluar los factores que influyen en la adsorción de fluoruro en solución acuosa utilizando carbón activado proveniente de la cáscara de aguacate en un sistema por lotes.

### ***1.3.2 Objetivos específicos***

- 1 Evaluar la capacidad de adsorción del fluoruro que posee el carbón de la cáscara de aguacate.
- 2 Desarrollar una metodología para la modificación de la superficie del carbón de cáscara de aguacate utilizando como precursor cloruro de calcio.
- 3 Determinar las propiedades fisicoquímicas y texturales del carbón de cáscara de aguacate sin modificar y modificado.
- 4 Relacionar las propiedades fisicoquímicas y texturales del carbón para determinar los factores que influyen en el proceso de adsorción de fluoruros.
- 5 Evaluar la influencia que poseen los factores de pH y temperatura en el proceso de adsorción de fluoruro.
- 6 Elucidar la cinética y las relaciones de equilibrio en la adsorción de fluoruro en un sistema por lotes.

## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 Fluoruro

El fluoruro es un anión monoatómico proveniente del elemento flúor, tiene un radio de 0.133 nm (Yadav et al. 2018) y es la especie predominante en la mayoría de los reservorios de agua subterránea (Preedy 2015). El tamaño del  $F^-$  es la causa de su fuerte interacción con el agua y, por tanto, su energía de hidratación es considerablemente alta que la de otros iones haluro (Johnson, 1970). El  $F^-$  libre actúa como ligando formando complejos con cationes polivalentes como  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $Fe^{3+}$ , según el pH del agua, así como con los elementos traza B, Be, Si, U, V y elementos de tierras raras, mientras que los complejos metálicos con Ca, Mg y Na, junto con la especie neutra HF, sólo están presentes en bajas concentraciones en un pH ácido ( $< 3.5$ ) (Preedy 2015).

#### 2.1.1 Contaminación por fluoruro

La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece que el límite máximo permisible de fluoruro es de 1.5 mg/L clasificando a este anión como uno de los contaminantes del agua que causan problemas en la salud humana y medio ambiente (Gorchev and Ozolins 2011). Actualmente los problemas de salud pública asociados con la presencia de fluoruro en agua de consumo ocurre principalmente en más de 35 países que reportan altas concentraciones de fluoruros en sus aguas nacionales sobrepasando los 8 mg/L, entre los cuales destacan China, India, Pakistán, Tailandia, Kenia, Tanzania, Nigeria, Alemania y México, entre otros (Jadhav et al. 2015) (Corral-Capulin et al. 2018) (Yadav et al. 2018).

En la Figura 2.1 se muestra un mapa mundial con los países con incidencia de fluoruro, observando que México es uno de los países de América con mayor concentración de fluoruro reportado, seguido por Brasil, Estados Unidos de América, Canadá y Argentina; el alto contenido de  $F^-$  depende de las características geológicas, químicas y físicas del yacimiento (Preedy 2015).

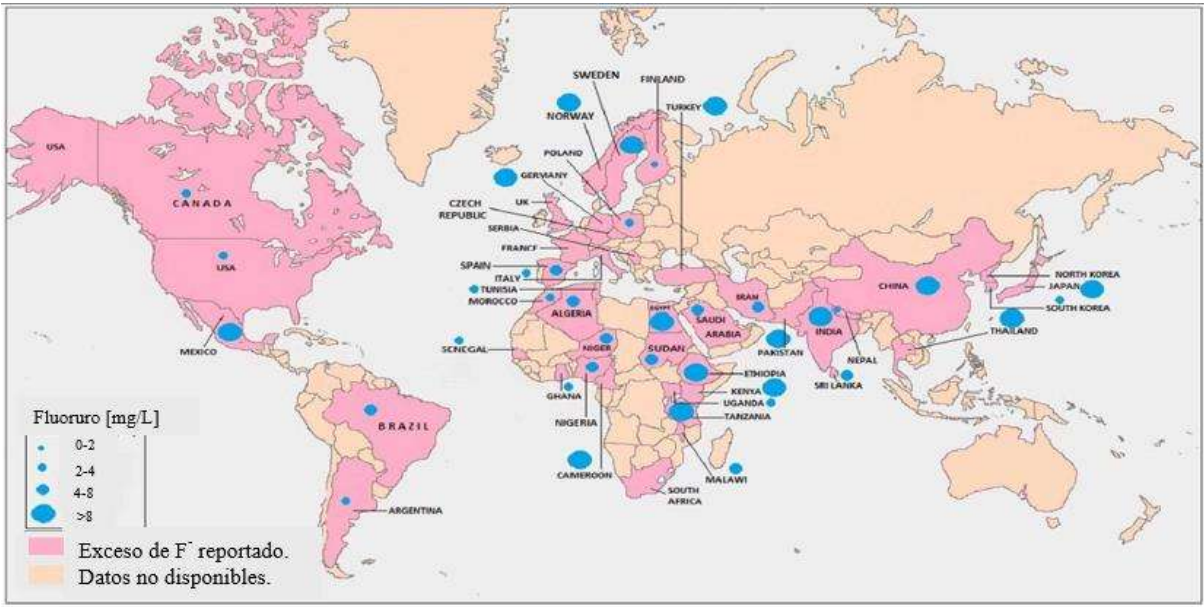
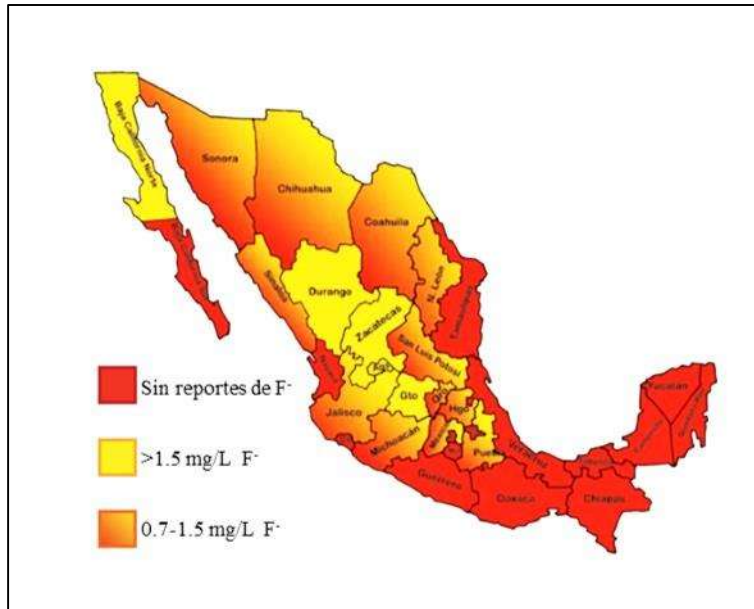


Figura 2.1 Mapa mundial sobre la situación actual de fluoruro (Yadav et al. 2018).

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 y NOM-201-SSA1-2015, establecen un intervalo permisible de fluoruro en agua de consumo humano de 0.7-1.5 m/L y 0.7-2.0 mg/L respectivamente, sin embargo, se reportan concentraciones en el centro, norte y noroeste del país de hasta 25 mg/L de este contaminante(Huizar Álvarez et al. 2016). El área con mayor concentración de fluoruros, se le denomina “cinturón de fluorita”, que atraviesa diversas zonas de México (Figura 2.2), donde la presencia en algunas ocasiones se encuentra en toda la entidad (Vázquez-Guerrero et al. 2016). La geología predominante de las áreas áridas y semiáridas se caracteriza por los afloramientos de rocas sedimentarias paleozoicas y mesozoicas, rocas ígneas terciarias y depósitos de pantanos y lagos. El material ígneo, junto con los conglomerados y el aluvión cuaternario, junto con las condiciones de aridez, generan mayores concentraciones de F<sup>-</sup> que se intensifica por la alta evaporación, escasez de lluvia y la fluctuación de los niveles de agua que resultan de la extracción excesiva de agua en varios acuíferos de los estados de Chihuahua, Sonora, Durango, Zacatecas y San Luis Potosí (Alarcón-Herrera et al. 2013).



*Figura 2.2 Mapa de la República Mexicana con los estados con reportes de fluoruro (Salud 2015).*

En el estado de Michoacán de Ocampo se han reportado concentraciones por arriba del límite permisible (Figura 2.3). En Los Azufres, perteneciente al municipio de Hidalgo se reportan concentraciones entre 10-90 mg/L (Birkle and Merkel 2000), en Araró, Zinapécuaro entre 0.7-4.2 mg/L (Alarcón-Herrera et al. 2013), en el municipio de Chucándiro en las comunidades de El Salitre y Los Baños 3.38 y 2.05 mg/L respectivamente (Alfaro et al. 2002). La mayoría de las altas concentraciones de F<sup>-</sup> ocurren cuando hay afloramiento de agua característico de las áreas geotérmicas y volcánicas en cuencas cerradas, las concentraciones en Los Azufres han aumentado desde 1982, después del establecimiento de una planta de energía que usa estanques de evaporación y en ocasiones reinyecta aguas residuales al acuífero (Alarcón-Herrera et al. 2013).

En Cazulejas municipio de Jerécuaro, Guanajuato se reportan concentraciones de fluoruro entre 7.9-21.2 mg/L (Sol Benitez, 2013) , este acuífero pertenece a la subregión media del río Lerma las cuencas de esta región hidrológica y la porción del territorio del estado de Michoacán cubre el 26.53%, drenando las aguas del norte de la entidad hacia el río Lerma que desemboca en el lago Chapala y vierte sus aguas al océano pacifico a través del Río Grande de Santiago (CONAGUA, 2018) Los acuíferos del Valle de Acámbaro y del Lago de

Cuitzeo que presentan contaminación de fluoruro de origen natural se debe a la geología de tipo volcánico sedimentaria, sedimentaria e ígnea (Sol Benitez, 2013).

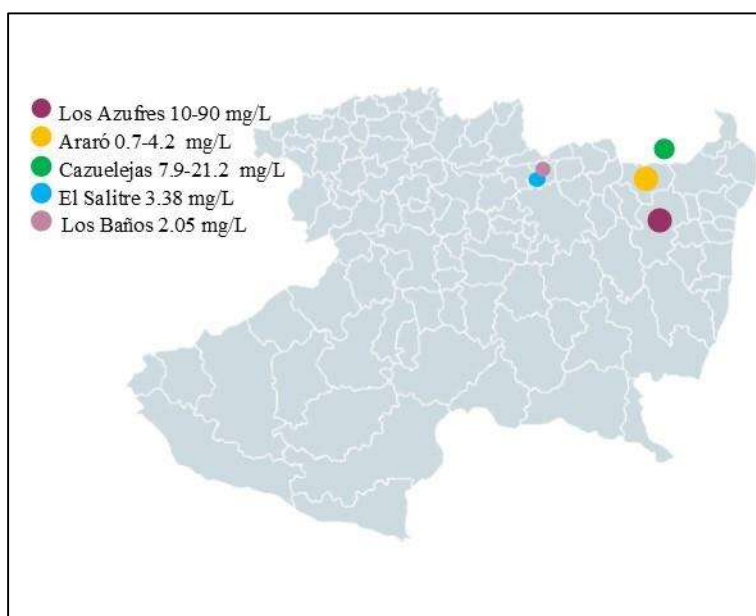


Figura 2.3 Mapa Michoacán de Ocampo, municipios con incidencia de fluoruro.

### 2.1.2 Fuentes de contaminación naturales

La aparición, distribución y movilidad del fluoruro en depósitos acuosos depende de la interacción de varios procesos geoquímicos que determinan su eliminación o liberación en la solución (Alarcón-Herrera et al. 2013). Las condiciones ambientales, tales como el pH del agua, la composición química del sistema y la cinética de la reacción influyen en estos procesos (Gómez-Vasconcelos et al. 2015). El intemperismo es el proceso por el cual las rocas originalmente formadas a temperaturas y presiones más altas en la profundidad de la Tierra se equilibran con el agua a las temperaturas que prevalecen en la superficie terrestre, la reacción global que reanuda la meteorización química (Figura 2.4) se puede expresar como roca más agua y dióxido de carbono atmosférico que produce dos tipos de productos: minerales secundarios, formados por la alteración química de los minerales primarios y componentes disueltos (Preedy 2015).

Una gran cantidad de minerales contienen F en sus fórmulas químicas como constituyente primario o lo incluyen como impureza; en los minerales primarios, como la biotita y moscovita pueden contener aproximadamente 1% en peso de F, mientras que los contenidos

en peso son más altos en la criolita (54%) fluorapatita (~3.8%), topacio (~11.5%) y fluorita (~48%) que es un mineral común que se forma en los sistemas hidrotermales como una sal precipitada, como consecuencia, el agua en contacto con los depósitos de cenizas volcánicas generalmente contiene altas concentraciones de fluoruro (Preedy 2015), (Jadhav et al. 2015), (Huízar Álvarez et al. 2016), (Yadav et al. 2018).

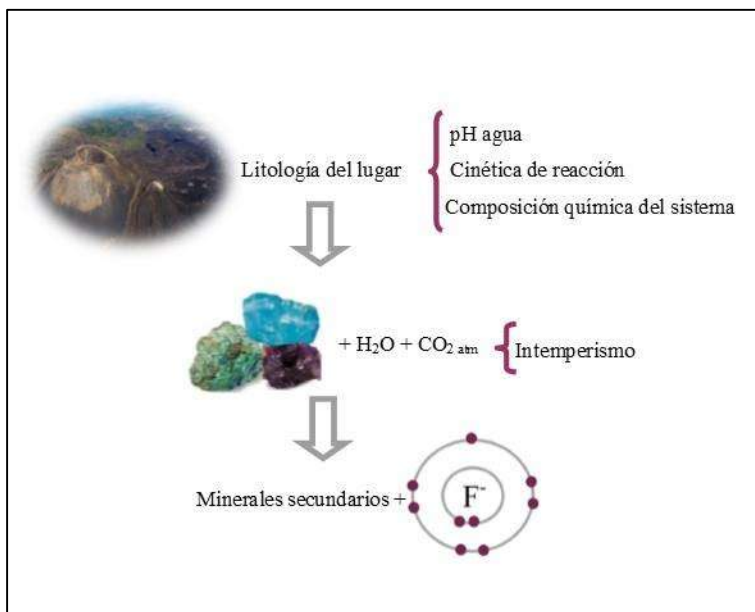


Figura 2.4 Esquema general de contaminación de fluoruro por fuentes naturales.

### 2.1.2.1 Fuentes geotérmicas

Gran parte de los recursos geotérmicos en México están asociados con ambientes tectónicos activos tales como complejos volcánicos activos de larga vida, cúpulas o grandes calderas volcánicas (Carrasco-Núñez et al. 2015). Los fluidos geotérmicos pueden descargarse de fuentes termales, fumarolas, pozos de agua caliente y pozos de vapor húmedo y seco. Aunque una pequeña cantidad de agua geotérmica puede derivarse de gases que originalmente se disolvieron en magmas, la mayoría corresponde al agua de lluvia que desciende por fallas a profundidades considerables, y luego es calentada por el magma alcanzando altas temperaturas (> 250 ° C) (Ruggieri et al. 2010). Los tipos más comunes de agua geotérmica son soluciones de cloruro alcalino con valores de pH casi neutros (Edmunds and Smedley 1992), aunque se puede observar una gran variabilidad en la composición química y en el rango de pH en todo el mundo. Las características que son comunes a la mayoría de agua de

elevada temperatura incluyen concentraciones inusualmente altas de Li, Rb, Cs, Si, B, As, F<sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Preedy 2015).

El Lago de Cuitzeo está localizado en la parte Norte del estado de Michoacán de Ocampo la región pertenece a la parte media del cinturón Neo Volcánico Mexicano, la cuenca es parte del Río Lerma, cuya cuenca hidrográfica es una de las más contaminadas en México (Alfaro et al. 2002). El agua de esta cuenca es utilizada para riego, consumo y uso recreativo en balnearios con aguas hidrotermales. Estudios realizados en 2002 por Alfaro et al, en El Salitre, Cuitzeo, Jerécuaro, Copándaro, Panteón y Los Baños reportan altas concentraciones de F<sup>-</sup>, con temperaturas de entre 24 y 36 °C y pH con tendencia neutra a básica de 7.27 -8.4; además de altas concentraciones de especies químicas como: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

### ***2.1.3 Fuentes de contaminación antropogénicas***

Las fuentes de contaminación antropogénicas de fluoruro en efluentes de agua provienen de las industrias productoras de politetrafluoroetileno, vidrio, cerámicos, galvanoplastia, semiconductores, fertilizantes, plantas de extracción de berilio, productoras de HF, fundidoras de aluminio y acero (Bhatnagar, Kumar, and Sillanpää 2011)(Corral-Capulin et al. 2018).

De acuerdo con la Subsecretaría de Minería, México es el segundo productor a nivel mundial de fluorita (CaF<sub>2</sub>). En 2015 la producción nacional sumó 624.5 mil toneladas, siendo San Luis Potosí el principal productor nacional con un 93.5 % mientras que Coahuila produce el 6.4% restante; el 92.4 % de la producción de fluorita se destina al mercado externo.

Los usos de la fluorita son diversos ya que al agregársele ácido sulfúrico se descompone en fluoruro de hidrógeno gaseoso y sulfato de calcio, siendo ésta la reacción fundamental para producir ácido fluorhídrico, se usa en la industria del acero, en la producción de cemento, aluminio metálico; en la producción de semiconductores; en la refinación de gasolina y en la producción de solventes, refrigerantes y espumantes (Subsecretaría de Minería 2017).

### ***2.1.4 Efectos en la salud humana y el medio ambiente***

La fluorización del agua se considera un método eficaz para prevenir problemas dentales, se aplicó por primera vez en 1945 en algunas regiones de los Estados Unidos donde se realizaron

las encuestas epidemiológicas iniciales sobre la fluorización del agua y su relación con los problemas dentales; sin embargo, éstas no evaluaron la asociación entre el nivel de fluoruro del agua potable y la fluorosis dental (Goodarzi et al. 2016).

Se estima que más de 200 millones de personas en todo el mundo dependen del agua potable con concentraciones de fluoruro que exceden el límite máximo permisible de la Organización Mundial de la Salud de 1.5 mg/L (Bhatnagar et al. 2011).

La absorción de fluoruro por humanos y animales, principalmente a través del agua potable, puede tener efectos positivos y negativos dependiendo de las dosis de absorción. Estos se asocian principalmente con una menor incidencia de caries dental, y con osteoporosis, artritis, huesos frágiles, infertilidad, daño cerebral, síndrome de Alzheimer y trastorno de la tiroides (Iriel et al. 2018). La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el fluoruro no es clasificable en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos (ATSDR 2003).

El metabolismo del fluoruro incluye la absorción, distribución y excreción, donde cada paso depende del pH existente en el medio (Figura 2.5). El fluoruro de hidrógeno (HF) es un ácido débil con un pKa de 3.4. Por definición, a pH 3.4, el 50% de fluoruro está en forma no disociada (HF), mientras que el 50% restante está en forma iónica ( $F^-$ ). A medida que el pH disminuye desde 3.4, la concentración de HF aumenta, y cuando el pH incrementa, la concentración de  $F^-$  es mayor (Preedy 2015).

El fluoruro ingerido se absorbe de manera fácil y rápida por el tracto gastrointestinal. La mayoría de la cantidad de fluoruros presentes en los alimentos y en el agua de consumo llega al torrente sanguíneo a través del tracto digestivo, ya que por esta vía se absorbe más de un 95 % dentro de los primeros 20-60 minutos; a partir del plasma sanguíneo, el fluoruro se distribuye a los tejidos duros y blandos seguido de su excreción renal; alrededor del 50% del fluoruro absorbido se incorpora en los tejidos calcificados, principalmente en el hueso, donde se encuentra el 99% del contenido de fluoruro en el cuerpo (Tovar-García 2014) (Preedy 2015).

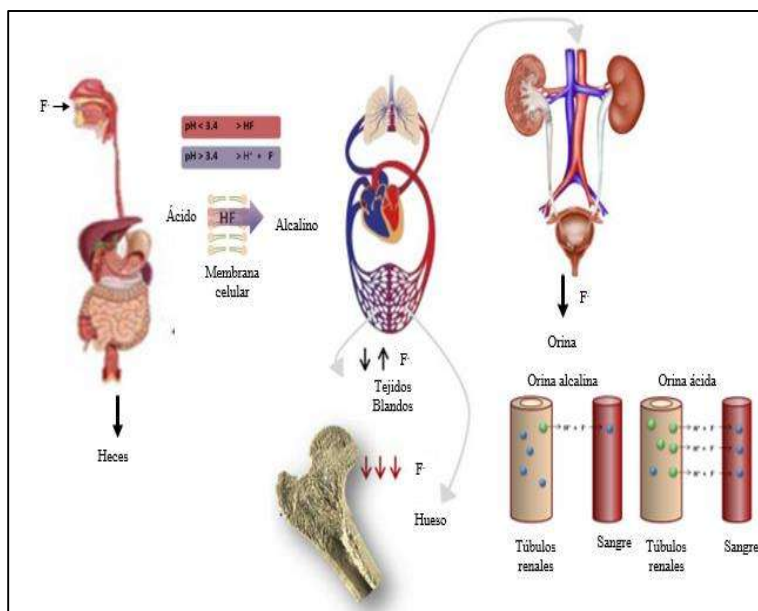


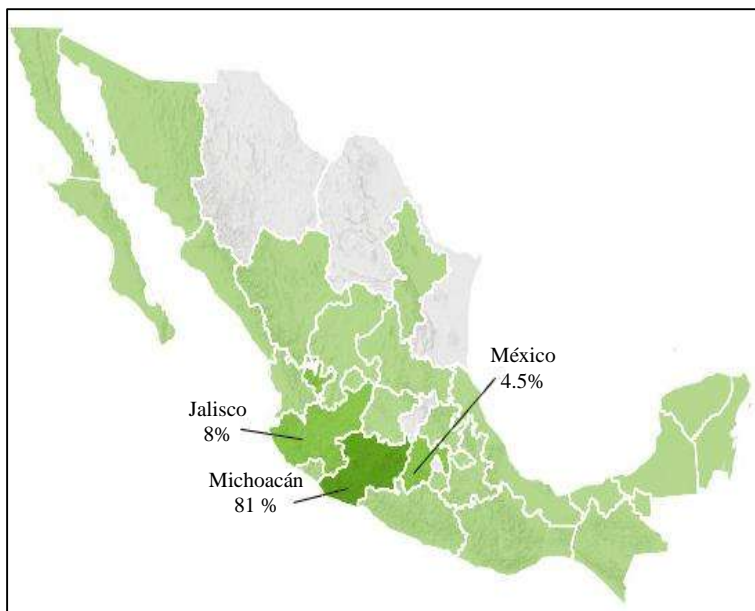
Figura 2.5 Diagrama de absorción, distribución y excreción de fluoruro en el cuerpo humano (Preedy 2015).

La incorporación en tejido calcificado del fluoruro no es irreversible, desde donde puede liberarse de nuevo al compartimento plasmático. A diferencia de otros iones, como calcio, sodio, fosfato y cloro, el fluoruro plasmático no está regulado homeostáticamente, pero refleja el equilibrio entre la cantidad y el tiempo de ingesta, absorción, distribución y captación, filtración y excreción renal (Preedy 2015).

## 2.2 Aguacate

México es considerado como el primer productor de aguacate a nivel mundial seguido por República Dominicana, siendo Michoacán el mayor productor a nivel nacional (SIAP 2016). El aguacate Hass (*Persea americana MILL*) proviene de un injerto, mezcla de diferentes variedades de aguacate, desarrollado por Rudolph Hass, pertenece a la familia *laurácea* y es considerado un fruto perenne debido a que se cultiva durante todo el año (SAGARPA 2016); es una drupa en forma de pera, de color verde claro a verde oscuro y de violeta a negro, cáscara rugosa con una pulpa verde amarillenta y un hueso central. Existen aproximadamente 400 variedades, por lo que se puede encontrar frutos de formas y pesos diferentes, que pueden llegar a pesar de 150 a 350 g (SAGARPA 2011).

El aguacate es una fuente de productos de valor agregado en el mercado como guacamole, pasta y aceite esencial de aguacate utilizado en cosméticos, fármacos, platillos culinarios, entre otros. El aumento del consumo de aguacate procesado a nivel industrial tiene como consecuencia la generación de una cantidad considerable de residuos sólidos, y pérdidas económicas para la industria ya que la cáscara se descarta sin otra aplicación o se utiliza para la alimentación animal (Figuerola et al. 2018).



*Figura 2.6 Porcentaje del valor de la producción de aguacate por entidad federativa (SIAP 2016)*

En el municipio de Morelia, Michoacán la fracción orgánica representa el 56.1% de los residuos sólidos municipales y aproximadamente 78% de estos provienen de fibras vegetales, con contenidos altos de compuestos lignocelulósicos. Los contenidos de lignina, celulosa y hemicelulosa de los residuos sólidos municipales poseen una baja biodegradabilidad de la fracción orgánica, ocasionando problemas en términos de impacto ambiental y salud (Hernández et al. 2018).

### **2.2.1 Principales componentes del aguacate**

En 2011 Salazar-García et al., evaluaron el contenido nutricional y el porcentaje de materia seca de las diferentes partes del aguacate Hass, encontrando que, de acuerdo con el clima, la época de floración del fruto, así como el riego del huerto variaba el contenido de materia seca

y concentración de los minerales Ca, N, P, K, B, Mg, S, Fe, Cu, Mn y Zn. El contenido nutrimental de la cáscara o epidermis, así como el contenido de materia seca del aguacate en época de floración denominada “Marceña” que comprende los meses de febrero a marzo con clima semicálido subhúmedo y riego constante, se mencionan en la Tabla 2.1 y

Tabla 2.2 respectivamente, en donde se puede observar un alto contenido en K, N, Mg los cuales están asociados con el crecimiento del fruto y las características particulares del suelo en donde es cultivado.

*Tabla 2.1 Contenido de materia seca del aguacate Hass (Salazar-García et al. 2011).*

<b>Parte del fruto</b>	<b>Contenido [g]</b>
Epidermis	26.14
Pulpa	30.01
Testa	39.68
Embrión	45.49

*Tabla 2.2 Contenido de minerales del aguacate Hass (Salazar-García et al. 2011).*

<b>Nutrimento</b>	<b>Contenido</b>
N	1.06 [g/100 g]
P	0.19 [g/100 g]
K	1.3 [g/100 g]
Ca	0.108 [g/100 g]
Mg	0.13 [g/100 g]
S	0.12 [g/100 g]
Fe	29.2 [mg/kg]
Cu	55.4 [mg/kg]
Mn	15.5 [mg/kg]
Zn	15.5 [mg/kg]
B	35.8 [mg/kg]

Con lo que respecta a su composición proximal Rotta et al. (2015), realizaron un estudio sobre los componentes de la cáscara de aguacate reportando que los contenidos diferían entre la cáscara fresca y la cáscara deshidratada (Tabla 2.3) disminuyendo la humedad, pero aumentando la cantidad de proteína y fibra cruda, lípidos totales, el aporte calórico,

compuestos fenólicos y el contenido de cenizas, esto debido a la concentración de los componentes al momento de la deshidratación y considerando a la cáscara de aguacate como una fuente nutricional rica en minerales y compuestos fenólicos, coincidiendo este último con los estudios realizados por Figueroa et al, (2018) de los compuestos bioactivos de la cáscara de aguacate Hass.

*Tabla 2.3 Análisis próximo de la cáscara de aguacate (Rotta et al. 2015).*

	<b>Unidades</b>	<b>Cáscara fresca</b>	<b>Cáscara deshidratada</b>
<b>Humedad</b>	[g/kg]	65.05±3.10	42.76±1.11
<b>Cenizas</b>	[g/kg]	5.43±0.59	19.21±0.98
<b>Proteína cruda</b>	[g/kg]	21.62±3.14	61.56±7.21
<b>Lípidos totales</b>	[g/kg]	12.21±0.28	45.35±1.25
<b>Fibra cruda</b>	[g/kg]	191.24±9.04	415±51.90
<b>Fracción libre de nitrógeno</b>	[g/kg]	113.45±24.84	416.12±14.26
<b>Energía</b>	[kcal/kg]	621.80±91.14	2214.87±52.77
<b>Compuestos fenólicos totales</b>	[mg GAE/kg]	621.36±34.91	10848.27±162.34
<b>Flavonoides</b>	[mg QE/kg]	536.89±44.89	1360.34±188.65

### 2.3 Adsorción

Básicamente, las técnicas de remoción de fluoruros como la filtración por membrana, nanofiltración, ósmosis inversa son innovadoras, pero se requieren operadores calificados y altos costos de operación. Por el contrario, los métodos de intercambio iónico, adsorción y precipitación son de fácil manejo (Iriel et al. 2018). Particularmente, los procesos de adsorción son una tecnología atractiva debido a su naturaleza amigable con el medio ambiente y su viabilidad económica (Dhillon, Prasad, and Kumar 2017).

Una superficie o interfase puede definirse como una capa atómica o varias capas en la región cercana a la superficie. Al acercarse a la superficie, cada átomo o molécula encuentra un potencial atractivo que finalmente lo unirá a la superficie bajo circunstancias apropiadas. El proceso que involucra el atrapamiento de átomos o moléculas que inciden en la superficie se denomina adsorción (Somorjal and Li 2011). La adsorción implica la extracción de una sustancia de una fase y concentrarla en la superficie de una segunda fase. Este proceso puede

ocurrir en una interfase formada por dos fases iguales o diferentes, como líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido o líquido-sólido (Cortés-Martínez 2007).

En una interfase sólido-líquido la superficie del material sobre el que se produce la adsorción a menudo se denomina sustrato. Los enlaces sustrato-adsorbato suelen ser más fuertes que los enlaces entre las moléculas adsorbidas. Como resultado, la monocapa de adsorbato unido al sustrato se mantiene con mayor tenacidad y es difícil de eliminar. Por lo tanto, las propiedades de las superficies reales generalmente se determinan en presencia de una monocapa adsorbida (Somorjal and Li 2011).

Existen dos propiedades características de la adsorción de un soluto en la superficie de un sólido en un sistema soluto-sólido-solvente(Cortés-Martínez 2007):

1. Las fuerzas de inducción primaria provienen del carácter liófilo del soluto por el solvente.
2. Las fuerzas de inducción secundaria resultan de una afinidad específica del adsorbato por el sólido.

Las fuerzas de inducción primaria están relacionadas directamente con la solubilidad que posee el adsorbente en el solvente, entre mayor sea la solubilidad del adsorbente será más difícil llevar a cabo el proceso de adsorción con el soluto, sin embargo, también es necesario que el soluto tenga una afinidad alta por el adsorbente.

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas involucradas, la adsorción es de dos tipos: adsorción física o Van der Waals, y quimisorción o adsorción química. En el caso de la adsorción física, el adsorbato se une a la superficie por fuerzas de Van der Waals relativamente débiles, idénticas a las fuerzas moleculares de cohesión que están implicadas en la condensación de los vapores en los líquidos. La quimisorción, por otro lado, implica el intercambio de electrones entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente, dando como resultado una reacción química. El enlace formado entre el adsorbato y el adsorbente es esencialmente un enlace químico y, por lo tanto, es mucho más fuerte que en la adsorción física (Bansal and Goyal 2005).

### 2.3.1 Cinética de adsorción

Se denomina cinética a la velocidad con la que ocurre una reacción (Laidler & Meiser, 2007); en la adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interface sólido-líquido (Vázquez-Guerrero et al. 2016).

La cinética de adsorción, expresada en términos de la tasa de adsorción de soluto, que rige el tiempo de residencia, es una de las consideraciones importantes para las aplicaciones económicas de tratamiento de agua (Jiménez-Becerril and Solache-Ríos 2012).

Existen 4 etapas consecutivas en los procesos de adsorción con materiales porosos (Figura 2.7) (Cortés-Martínez 2007):

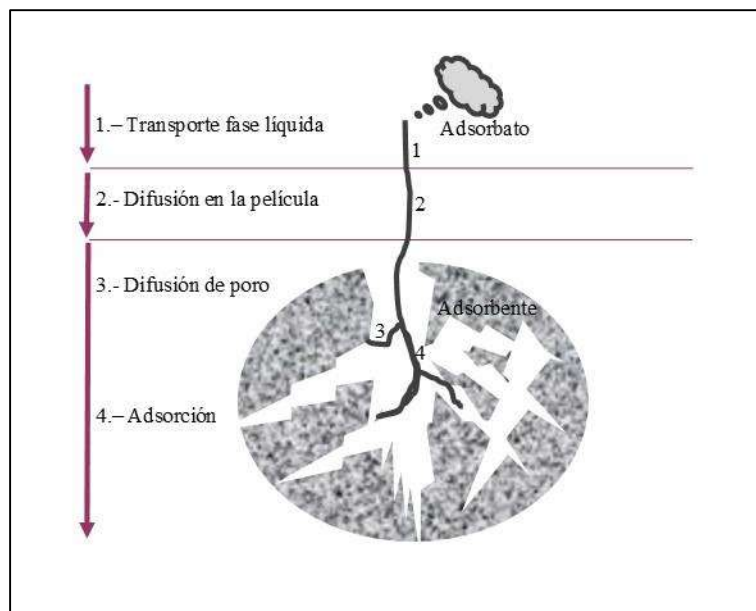


Figura 2.7 Proceso de adsorción en materiales porosos. Editado (Cortés-Martínez 2007)

1. Transporte del adsorbato, o soluto, en la fase líquida. Usualmente esta etapa es rápida debido a la agitación.
2. Transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del adsorbente (difusión de película).
3. Difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente (difusión de poro), exceptuando la pequeña cantidad de adsorción que ocurre en la superficie externa del adsorbente después del transporte a través de la capa exterior. La difusión en el poro puede llevarse a cabo de

dos maneras: difusión en el líquido dentro del poro y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial).

4. Finalmente la adsorción del soluto en la superficie interna del adsorbente.

### **2.3.2 Modelos de cinética**

El mecanismo y la velocidad de reacción son dos elementos de evaluación vitales para una unidad de operación de proceso de adsorción. La tasa de adsorción de solutos determina el tiempo de residencia requerido para completar la reacción de adsorción y se puede enumerar del análisis cinético (Yuh-Shan 2004).

Los modelos cinéticos describen el orden de reacción de los procesos de adsorción basados en la capacidad del adsorbente (Iriel et al. 2018), han sido estudiados desde 1898 hasta la fecha y ayudan a entender el cambio de concentraciones entre adsorbato-adsorbente con respecto a su tiempo de residencia. Algunas reacciones de cinética de adsorción se pueden expresar empíricamente utilizando modelos matemáticos.

En el fenómeno de adsorción, la velocidad del transporte intraparticular rige la velocidad global de remoción de un soluto en solución, esta puede ser controlada principalmente por la velocidad a la cual es transportado el adsorbato de los sitios externos a los sitios internos de las partículas de adsorbente, lo que apoya la teoría de que la difusión en los poros de los adsorbentes puede ser el paso que controla la velocidad en varios de los procesos de adsorción (Cortés-Martínez 2007).

#### **2.3.2.1 Modelo de pseudo-primer orden**

Se han realizado numerosos intentos en la formulación de una expresión general para describir la cinética de adsorción en superficies sólidas para el sistema de adsorción líquido-sólido. En 1898, Lagergren presentó la ecuación de velocidad de primer orden para la adsorción (Ecuación 2-1). Esta ecuación es la primera en describir la adsorción de sistemas líquido-sólido basados en la capacidad de la fase sólida. Para distinguir la ecuación cinética basada en la concentración de solución y la capacidad de adsorción del sólido, la ecuación de velocidad de primer orden de Lagergren ha sido llamada pseudo-primer orden (Yuh-Shan 2004).

*Ecuación 2-1: Ecuación de Lagergreen*

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

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

$q_t$  = Concentración del ion adsorbido en tiempo por cantidad de adsorbente (mg/g).

$K_L$  = Constante de velocidad en el equilibrio ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  = tiempo (min)

*2.3.2.2 Modelo de pseudo-segundo orden*

El modelo de pseudo-segundo orden (Ecuación 2-2) se basa en la suposición de que el paso limitante de la velocidad puede ser la quimisorción que involucra fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato. Por lo tanto, esta ecuación generalmente modela el comportamiento de procesos de materiales heterogéneos que involucran reacciones químicas (Márquez-Mendoza et al. 2012).

*Ecuación 2-2 Modelo de pseudo-segundo orden.*

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

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

$t$  = Tiempo (min).

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

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

*2.3.2.3 Modelo de Elovich*

El modelo de Elovich (Ecuación 2-3) fue desarrollado originalmente para describir la cinética de la quimisorción, y se ha propuesto para modelar procesos de sorción de adsorbentes con superficies heterogéneas. El modelo se puede usar como una combinación de dos o más ecuaciones cinéticas de primer orden simultáneas para describir datos experimentales que no se describen con precisión mediante una sola ecuación de primer orden. Es una herramienta para evaluar la homogeneidad de las superficies adsorbentes durante todo el curso del tiempo

de reacción de sorción. Por lo tanto, cualquier desviación en la linealidad de la ecuación de Elovich reflejaría cambios en la reactividad superficial (Inyang et al. 2016).

*Ecuación 2-3 Modelo de Elovich.*

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

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

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

$b$ = Constante de desorción (g/mg)

$t$ =tiempo (min.)

#### 2.3.2.4 Difusión intraparticular

Los modelos de difusión (Ecuación 2-4) se desarrollan para describir la cinética de sorción inicial cuando la interacción está limitada por la tasa de transferencia de masa difusional; Inyang et al., (2011) observaron que la difusión intraparticular puede ocurrir más probablemente en adsorbentes micro porosos que en adsorbentes macro porosos.

El proceso de sorción de los carbones podría proceder en el siguiente orden: (1) transporte externo masivo del soluto a través de la capa límite que rodea las partículas del adsorbente, (2) transferencia de masa difusión de soluto dentro de los poros internos y externos del adsorbente, o una combinación de ambos, y (3) adsorción en el sitio superficial (Inyang et al. 2016).

*Ecuación 2-4 Modelo de difusión intraparticular*

$$q_t = K_d t^{0.5} + C$$

$K_d$ = Constante de velocidad intrapartícula (mg/g min<sup>-0.5</sup>).

$t^{0.5}$ = Valor de la constante de velocidad intrapartícula.

$C$ = Constante que da una idea sobre el espesor de la capa límite, es decir, cuanto mayor es el valor de  $C$ , mayor es el efecto de capa límite. (mg/g).

Si en un experimento tipo lote, se obtienen valores precisos de concentración de soluto en el líquido vs. tiempo, se pueden calcular valores de  $q$  a partir del balance de masa:

### 2.3.3 *Equilibrio de adsorción*

El proceso de sorción da como resultado la remoción de un soluto de una solución y su concentración en la superficie de un sólido, por lo que la cantidad de soluto remanente en la solución se encuentra en equilibrio dinámico con la cantidad que se concentra en dicha superficie. En este punto de equilibrio, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida. El coeficiente de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción (Cortés-Martínez 2007)

Los modelos de equilibrio y las isotermas de adsorción se utilizan para estudiar como interactúa un adsorbato con un adsorbente (Inyang et al. 2016). Los modelos de equilibrio utilizados comúnmente para describir las isotermas de adsorción de los carbones activados son: Langmuir, Freundlich, una combinación entre los dos anteriores denominado Langmuir-Freundlich (Inyang et al. 2016), existen otros modelos empíricos que se derivan de alguno de los dos primeros modelos como es el caso del modelo de Koble-Corrigan bajo condiciones específicas del comportamiento de un sistema adsorbato-adsorbente.

La forma de representar la distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente,  $q_e$ , como función de la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio,  $C_e$ , a una temperatura fija. Esto se conoce como isoterma de adsorción (Cortés-Martínez 2007).

#### 2.3.3.1 *Langmuir*

El modelo de Langmuir es probablemente el modelo de isoterma de sorción más conocido y ampliamente utilizado. Este modelo se basa en varias suposiciones, incluida la adsorción monocapa (capa adsorbida es una molécula de espesor), en la que la sorción solo ocurre en un número finito de sitios activos idénticos. Además, no hay interacciones laterales ni impedimentos estéricos entre las moléculas adsorbidas y los sitios adyacentes; supone implícitamente que la unión a la superficie del adsorbente está impulsada por fuerzas físicas y todos los sitios son energéticamente equivalentes con la misma afinidad por el adsorbato (Inyang et al. 2016).

La Ecuación 2-5 describe matemáticamente este modelo de adsorción (Vázquez-Guerrero et al. 2016):

*Ecuación 2-5 Modelo de Langmuir.*

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

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

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

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

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

*2.3.3.2 Modelo de Freundlich*

El modelo de Freundlich a menudo se aplica a la sorción no ideal en superficies heterogéneas, así como a la sorción multicapa. A diferencia del modelo de Langmuir, la ecuación de Freundlich no supone que los sitios de sorción sean energéticamente equivalentes y homogéneos. Por el contrario, el modelo supone que los sitios de adsorción del adsorbente son de variadas afinidades, y los sitios de unión más fuertes están ocupados primero de manera que la fuerza de unión disminuye con el grado creciente de ocupación del sitio. Por lo tanto, la cantidad adsorbida es una suma de adsorción en todos los sitios (cada sitio tiene su propia energía de enlace) y la distribución de energía de los sitios de sorción decae exponencialmente, hasta la finalización del proceso de adsorción (Inyang et al. 2016)

La ecuación de Freundlich se rige por la fórmula general (Vázquez-Guerrero et al. 2016):

*Ecuación 2-6 Modelo de Freundlich*

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

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

$K_F$  = constante de Freundlich (mg/g)\*(L/mg)<sup>1/n</sup>

$n_F$  = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

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

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

### 2.3.3.3 Modelo Freundlich-Langmuir

Este modelo (Ecuación 2-7), también es conocido como ecuación de Sip, debe su nombre al comportamiento limitante del modelo y predice la saturación de la superficie a altas concentraciones, la isoterma de Freundlich-Langmuir es una ecuación flexible que se reduce al modelo de Freundlich a bajas concentraciones de equilibrio ( $C_e$ ) o bajas presiones, mientras que se reduce al modelo de Langmuir cuando la constante de linealidad de Freundlich,  $n = 1$ . Una desventaja para el modelo, es que sufre inconsistencias termodinámicas en la cobertura de superficie cero porque no exhibe una constante finita de Henry, como el modelo de Langmuir (Inyang et al. 2016).

#### *Ecuación 2-7 Modelo de Freundlich-Langmuir*

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + (a_{LF} C_e)^{n_{LF}}}$$

$q_e$  = cantidad de ion retenido en el adsorbente (mg/g)

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

$K_{LF}$ ,  $a_{LF}$  y  $n_{LF}$  = son constantes empíricas

### 2.3.3.4 Modelo Koble-Corrigan

El modelo de isoterma de Koble-Corrigan (Ecuación 2-8) es una ecuación de tres parámetros que incorporó los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich para representar los datos de adsorción de equilibrio. La isoterma tiene una dependencia exponencial de la concentración en el numerador y el denominador. Este modelo se aplica generalmente con superficies de adsorción heterogéneas.

#### *Ecuación 2-8 Modelo de Koble-Corrigan*

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

$q_e$  = cantidad de ion retenido en el adsorbente (mg/g)

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

$K_{LF}$ ,  $a_{LF}$  y  $n_{LF}$  = son constantes empíricas

## 2.4 Carbón activado

El carbono es un elemento con una capacidad única de unirse consigo mismo principalmente a través de la hibridación  $sp^3$  (tipo diamante) y  $sp^2$  (similar al grafito). Las estructuras resultantes tienen diversos acomodos estructurales, pero para la mayoría de los materiales tratados en la ciencia del carbono se puede considerar que están compuestas principalmente de subunidades gráficas, con un orden más o menos estructural, unidas por regiones menos ordenadas. Los carbones pueden ser grafitizables y no grafitizables (Figura 2.8); los primeros (coques) provienen de precursores carbonosos que pasan a través fase líquida en pirólisis, mientras que los últimos (carbones vegetales) están formados por aquellos que no se fusionan (madera) (Edwards et al. 1989). Estos términos de carbón grafitizable y no grafitizable fueron introducidos por Rosalind Elsie Franklin en 1950 (Marsh and Rodríguez-Reinoso 2006).

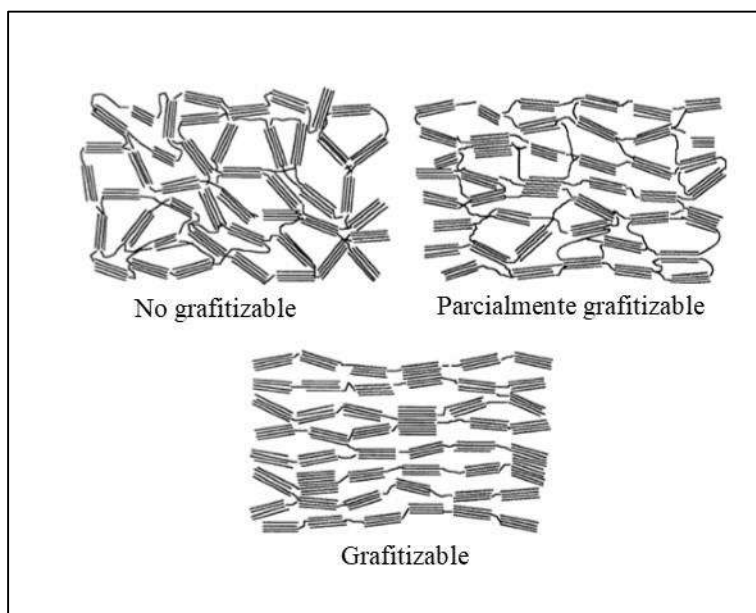


Figura 2.8 Tipos de estructura de los carbones.(Edwards et al. 1989)

Los carbones activados tienen una porosidad altamente desarrollada y un área superficial interparticular extendida. Todos los materiales carbonosos se pueden convertir en carbón activado, aunque las propiedades del producto final serán diferentes, dependiendo de la naturaleza de la materia prima utilizada, la naturaleza del agente activador y las condiciones de los procesos de carbonización y activación. Los carbones activados en general tienen una

superficie interna fuertemente desarrollada y normalmente se caracterizan por una estructura porosa polidispersa que consiste en poros de diferentes tamaños y formas. La superficie de carbón tiene un carácter único. Tiene una estructura porosa que determina su capacidad de adsorción, posee una estructura química que influye en su interacción con adsorbatos polares y no polares, contiene sitios activos en forma de bordes, dislocaciones y discontinuidades que determinan sus reacciones químicas con otros átomos. Por lo tanto, el comportamiento de adsorción de un carbón activado no puede interpretarse sobre la base del área de superficie y la distribución del tamaño de poro solamente, sino por el conjunto de propiedades fisicoquímicas que posee el material (Bansal and Goyal 2005).

#### **2.4.1 Preparación de carbón activado**

Los procesos de preparación de carbón activado se clasifican en métodos de activación físicos, químicos y fisicoquímicos. El objetivo básico de todos los métodos de preparación de carbón activado es la generación de poros con un diámetro interno apropiado y grupos químicos efectivos de adsorción como las cetonas, carboxilos, fenoles, éteres o lactonas en la superficie del carbón activado (Kwiatkowski 2011).

##### *2.4.1.1 Métodos físicos*

En el método de activación física, los agentes gaseosos como el CO<sub>2</sub>, el vapor y el aire se utilizan para generar poros en la superficie del carbón. En presencia de estos agentes de activación en altas temperaturas, algunos átomos de carbono del carbón se oxidan y dejan la superficie carbonizada, que conduce a la producción de poros. También algunos átomos de carbono superficiales del carbón se oxidan de forma incompleta y se convierten en grupos químicos efectivos de adsorción (Kwiatkowski 2011).

De acuerdo con la terminología de la IUPAC los poros en los carbones activados se pueden clasificar de acuerdo a su tamaño (Tabla 2.4):

*Tabla 2.4 Tamaño de poro( IUPAC).*

Tamaño de poro	
Microporo	≤ 2 nm
Mesoporo	2-50 nm
Macroporo	> 50 nm

Utilizando este método de obtención se puede obtener en dos pasos el carbón activado, primero ocurre el proceso de carbonización donde el precursor se piroliza a una temperatura entre 200 y 950 °C en una atmósfera de gases inertes como nitrógeno o argón. En el segundo paso, el carbón obtenido se activa en una atmósfera de CO<sub>2</sub>, vapor u otros agentes de activación gaseosos. Además de los métodos de preparación físicos en dos etapas, se puede usar el proceso de un solo paso donde la carbonización y la activación se hacen simultáneamente. El proceso de preparación en un paso con activación con vapor se usa para la producción de carbón activado a partir de materiales lignocelulósicos, el proceso de producción en un paso es simple y necesita poco tiempo y poca energía en comparación con el de dos pasos (Kwiatkowski 2011).

#### *2.4.1.2 Métodos químicos*

Este proceso se desarrolla en una sola etapa, calentando en atmósfera inerte una mezcla del agente activante con el material de partida. Las sustancias más usadas son: ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), aunque también se han usado sulfuros y tiocianatos de potasio, cloruros de calcio y magnesio, hidróxidos de metales alcalinos, entre otras sustancias, siempre en dependencia de la materia prima original a utilizar y el mayor o menor volumen de poros de un tipo o de otro que se quiera obtener (Sevilla 2002).

Las variables en el método de activación química son el precursor, la activación del químico, la velocidad de calentamiento, la relación de impregnación entre el precursor y el producto químico de activación, la temperatura de activación y el tiempo. Estas diferentes variables afectan las propiedades finales del carbón activado resultante. La impregnación se da en dos etapas (Kwiatkowski 2011):

1. Impregnación del precursor un agente de activación química: en esta etapa, el precursor se adiciona en una solución con el agente de activación y luego se seca.
2. Carbonización de la muestra impregnada en atmósfera inerte: la etapa de carbonización en el método de activación química es la misma que la de la activación física. En esta etapa, la muestra impregnada se calienta en atmósfera inerte durante el tiempo apropiado.

#### ***2.4.2 Carbones activados de desechos de aguacate***

En 2007 Elizalde, et al., realizaron estudios sobre la caracterización de adsorbentes obtenidos de la semilla de aguacate para la remoción de colorantes Violeta Básico 16 y Azul 9 en aguas residuales.

Netzahuatl Muñoz et al., en 2010 evaluaron la capacidad de remoción de cromo hexavalente y cromo total de soluciones acuosas utilizando únicamente la cáscara de aguacate molida y tamizada.

En 2011 Alvares et al., utilizaron carbón activado obtenido de semillas de aguacate para la remoción de fenol en soluciones acuosas removiendo 90 mg/g.

Mekonnen, et al., en 2015 compararon la eficiencia de adsorbentes carbonosos obtenidos de semillas de aguacate, aserrín y cáscara de papaya para remover cromo hexavalente teniendo el mayor porcentaje de remoción la cáscara de papaya.

Palma et al., en 2016 obtuvieron carbón activado a partir de cáscara de aguacate de dos especies diferentes (Hass y Florentina) encontrando que se obtiene un mayor rendimiento de la cáscara de la especie Hass en proporción 1.8:1 respectivamente. De acuerdo con los resultados de su investigación en un diseño experimental las condiciones de temperatura y tiempo de carbonización de la cáscara son 900°C por 65 minutos.

#### ***2.4.3 Modificación de carbones activados con precursores de calcio***

Macías-Pérez et al., en 2006 desarrollaron una investigación acerca de los métodos de modificación de carbón activado con diferentes precursores de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2$  y  $\text{Ca(C}_2\text{H}_5\text{COO)}_2$ ), evaluando también la forma en como el calcio es dispersado en la superficie del material y la eficiencia en la adsorción de  $\text{SO}_2$ . Concluyen que el calcio en la superficie tiene una mayor dispersión impregnado físicamente por medio de un rotavapor y utilizando el acetato de calcio como precursor.

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

su capacidad de adsorción del fluoruro al Ca presentado en la superficie del adsorbente. El estudio realizado por adsorción de fluoruros con carbón activado de paja de arroz por  $\text{KMnO}_4$ , fue evaluado por Daifullah et al., en el 2007.

En el 2010, Tchomgui-Kamga et al., realizaron estudios sobre la preparación y caracterización de carbón activado con óxido de aluminio y de hierro para la remoción de  $\text{F}^-$  en agua potable y el efecto con diferentes aniones.

En el 2011, Bhatnagar et al., realizaron una revisión bibliográfica, sobre la adsorción de fluoruros en agua donde se evalúan las diversas capacidades de adsorción en diversas condiciones (pH, concentración inicial de fluoruro, temperatura, tiempo de contacto, la superficie adsorbente, carga). Se discute el avance en la síntesis de nuevos materiales adsorbentes probados para el fluoruro. Entre los temas que destacan son: modificación de alúmina activada, adsorbentes basados en hierro y calcio, óxidos metálicos impregnados (oxihidróxidos metálicos, óxidos mixtos) en adsorbentes, modificación en carbón activado, biosorbentes (materiales naturales, desechos agroindustriales e industriales), arcillas, zeolitas, cerámicas, nanopartículas y materiales de construcción.

La cáscara de tamarindo fue utilizada para obtener carbón activado y posteriormente se realizó una activación con carbonato de amonio, ambos materiales se sometieron a experimentos de adsorción con fluoruro obteniendo mejores resultados con el carbón antes de ser activado, debido a su contenido en calcio, suponen que la activación del material detiene de alguna forma la valencia del calcio y este no está disponible para poder adsorber el ion (Sivasankar et al. 2012).

Un estudio en 2014 mostró que carbones activados obtenidos a partir de cáscaras de nueces de pacana y desechos cáscara de huevo se pueden usar para la eliminación de fluoruro del agua. Este estudio concluyó que las especies químicas de calcio en la superficie del carbón juegan un papel importante en el proceso de adsorción de  $\text{F}^-$  (Ramírez-Montoya et al. 2014).

En 2017 Swapnila Roy et al., modificaron carbón activado comercial utilizando como precursor cloruro de calcio y evaluaron la eficacia de sorción del carbón modificado a través de un reactor de columna de lecho fijo, obteniendo como resultado un 99.68% de remoción de fluoruro en un tiempo de 40 minutos con una concentración inicial de 50 mg/L.

### 3 MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 Plan experimental

En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de bloques del plan experimental general realizado en este trabajo de investigación.

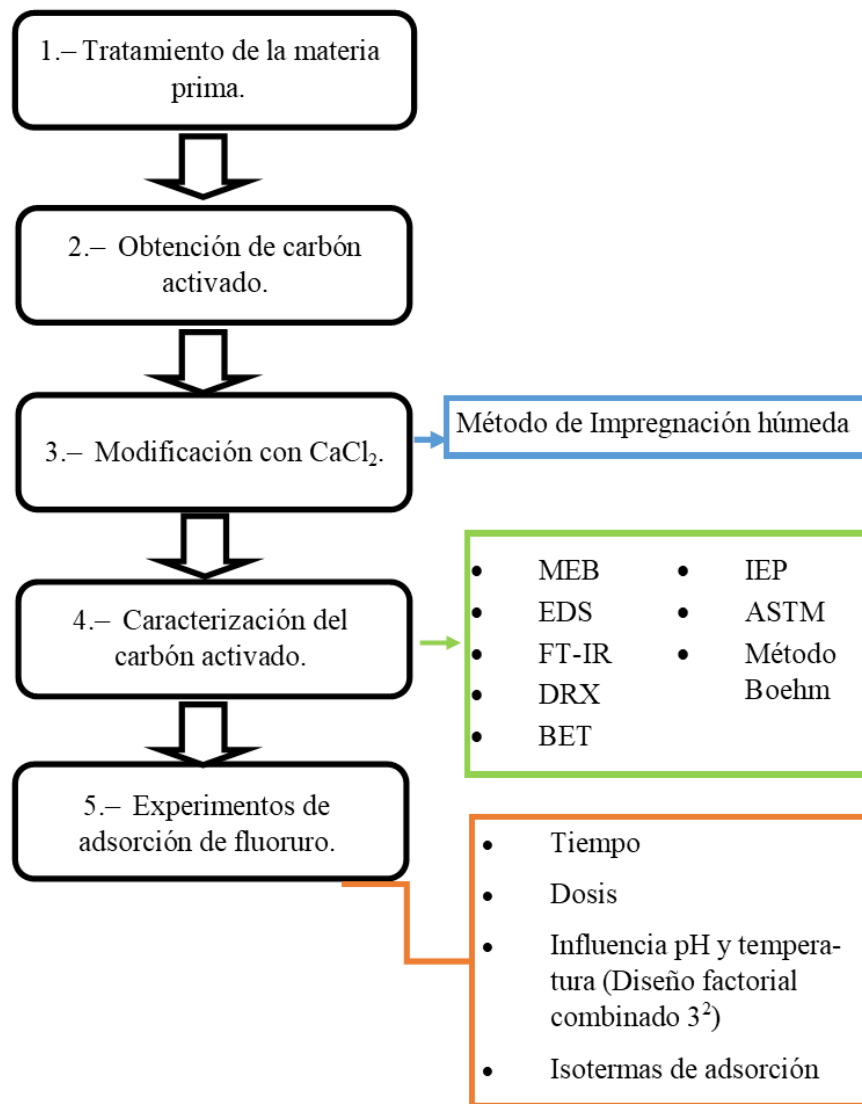


Figura 3.1 Diagrama de bloques general del plan experimental.

### 3.2 Descripción y tratamiento de la materia prima

La cáscara de aguacate Hass (*Persea americana MILL*) se obtuvo del huerto “El Ziapo” ubicado en el municipio de Ziracuaretiro, Michoacán de Ocampo, esta cáscara es el desecho de la elaboración de guacamole para la venta en mercados de la ciudad de Morelia, Michoacán de Ocampo.

La cáscara fue separada del resto de los residuos, se retiró la pulpa con una cuchara de acero inoxidable; posteriormente se lavó con agua corriente y se sometió a un lavado con detergente de pH neutro libre de fosfatos al 10 % (V/V) durante cinco minutos, se enjuagó con agua desionizada y se deshidrató en estufa a 60°C por 24 horas (Netzahuatl Muñoz et al. 2010). Se aplicó un proceso de molienda primaria en seco con mortero a la cáscara deshidratada y una molienda secundaria posterior en licuadora de seis aspas hasta la obtención de un polvo fino.

### 3.3 Obtención de carbón activado

La cáscara previamente tratada fue pesada en una balanza analítica para obtener su masa inicial, se colocó en un porta muestras de alta alúmina y se introdujo en la zona de calor del horno horizontal marca Carbolite; cuando el porta muestras está en la zona de calor se procede a colocar y sellar las tapas del tubo de cerámico del horno, revisando que no tenga fugas de gas. El proceso de calcinación se realizó con las condiciones obtenidas por Palma et. al. 2016, con una rampa de 10 °C/min, temperatura de 900°C en un tiempo de 65 min y un flujo constante de gas N<sub>2</sub> de 10 L/min. El carbón obtenido (CAP) se lavó con agua desionizada para eliminar impurezas, secado en estufa a 60 °C durante 24 horas y tamizado para obtener un tamaño de partícula < 35µm. El rendimiento de la carbonización fue calculado mediante la siguiente fórmula (Ecuación 3-1)

*Ecuación 3-1 Rendimiento de carbonización.*

$$\text{Rendimiento} = \frac{m_{\text{Cáscara}} - m_{\text{carbón}}}{m_{\text{Cáscara}}} * 100$$

Donde:

$m_{\text{Cáscara}}$ =Peso de la cáscara (g).

$m_{\text{carbón}}$ =Peso del carbón obtenido (g).

### **3.4 Modificación de la superficie con cloruro de calcio**

La modificación de CAP se realizó posterior a la calcinación por el método de impregnación húmeda, preparando una solución de  $\text{CaCl}_2$  de concentración 2M. Por cada 5g de CAP se adicionó un volumen de 12 mL de solución de  $\text{CaCl}_2$ , se dejó en contacto durante 24 h para la activación; la mezcla se lavó con agua desionizada durante 10 min para retirar el exceso de ion  $\text{Cl}^-$  (Roy et al. 2017), el material se colocó en una cápsula de porcelana y se secó en estufa a 105 °C durante 3 h. Posteriormente, se introdujo a la mufla por un tiempo de 7 min a 500 °C. El carbón modificado (CAMP) se llevó al desecador hasta alcanzar temperatura ambiente y se resguardo en un envase hermético de cristal para no adsorber humedad del ambiente.

### **3.5 Caracterización del carbón activado**

#### ***3.5.1 Microscopía electrónica de barrido***

La morfología de la superficie de la cáscara tratada y del carbón de cáscara de aguacate se analizó en un microscopio electrónico de barrido, marca JEOL, modelo JSM-IT300, equipado con un sistema de microanálisis de energía dispersiva que permite realizar un análisis cualitativo elemental de una superficie específica.

La muestra previamente seca se dispersó uniformemente en una cinta doble cara de Cu adherida a un porta muestras de aluminio. Las muestras se recubrieron con Au en un evaporador Dentum Vaccum Desk V HP durante 1 min a 20 mA. El Au es el elemento de mayor conductividad eléctrica con respecto a otros elementos que se utilizan para recubrir y permite obtener una mejor resolución de las imágenes en muestras de poca conductividad eléctrica (Tovar-García 2014). En el caso del carbón, los elementos químicos presentes se identificaron por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

#### ***3.5.2 Análisis fisicoquímico***

El análisis fisicoquímico del carbón consistió en la determinación de pH, humedad, cenizas, materia volátil, carbono fijo, solubilidad en ácido y en agua, de acuerdo con las normas ASTM específicas para carbones activados, las cuales se describen a continuación.

### 3.5.2.1 pH

La determinación de pH de carbones activados que pasen por un tamiz  $\leq$  No. 50 consiste en montar un sistema de reflujo como el que se puede observar en la Figura 3.2, después se pesa  $10.00 \pm 0.01$  g de carbón en base seca, se retira el matraz bola del sistema y se adicionan  $100 \pm 0.1$  mL de agua desionizada a  $60^\circ\text{C}$  al matraz bola con el carbón, se coloca de nuevo el matraz en el sistema de reflujo, una vez conectado se adiciona agua al refrigerante y se enciende la bomba de recirculación, se deja a ebullición suave durante  $900 \pm 10$  s. Pasado el tiempo se retira el matraz de la parrilla y se filtra el contenido a una temperatura de  $50 \pm 5^\circ\text{C}$ , una vez filtrado se determina el pH en un potenciómetro de acuerdo a como está descrito en la norma ASTM D1293.



*Figura 3.2 Sistema de reflujo.*

### 3.5.2.2 Humedad

De acuerdo con la norma ASTM D2867, el método utilizado para la determinación de humedad de carbones activados que pasen por un tamiz  $\leq$  No. 50 consiste en pesar de 1 a 2 g de carbón en un crisol o cápsula de porcelana; posteriormente, se lleva a una mufla previamente calentada entre  $145$  y  $150^\circ\text{C}$ , se deja secar por tres horas hasta peso constante,

se retira la muestra de la mufla se coloca en un desecador y se pesa a temperatura ambiente, el contenido de humedad se calcula por diferencia de peso a partir de la Ecuación 3-2:

*Ecuación 3-2 Fórmula para humedad.*

$$H = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100$$

Donde:

$H$  = contenido de humedad (%).

$m_h$  = masa de la muestra húmeda (g).

$m_s$  = masa de la muestra seca (g).

### 3.5.2.3 *Materia volátil*

La materia volátil se determinó de acuerdo con la norma ASTM 5832-98. La metodología consiste en pesar 1 g de carbón activado en un crisol con tapa y llevar a una mufla precalentada a  $950 \pm 25^\circ\text{C}$  durante  $7\text{min} \pm 10\text{s}$ . Se coloca en el desecador hasta peso constante y se pesa tapado (Figura 3.3). El porcentaje de materia volátil se calcula a partir de la Ecuación 3-3.

*Ecuación 3-3 Materia volátil*

$$M_v = \frac{m_s - m_v}{m_s} * 100$$

Donde:

$M_v$  = Materia volátil (%).

$m_s$  = masa de la muestra seca (g).

$m_v$  = masa de compuestos volátiles (g).



*Figura 3.3 Determinación de materia volátil.*

#### *3.5.2.4 Carbono fijo*

El carbono fijo es la parte que no es volátil y que se quema en estado sólido. Se encuentra en el residuo de carbón que queda en el crisol luego de determinar la materia volátil. A partir de los resultados de cenizas y materia volátil se calcula el carbono fijo (Ecuación 3-4).

*Ecuación 3-4 Fórmula para carbono fijo.*

$$C_f = \frac{m_{ce} - m_v}{m_s} * 100$$

Donde:

$C_f$  = Carbono fijo (%).

$m_s$  = masa de la muestra seca (g).

$m_v$  = masa de compuestos volátiles (g).

$m_{ce}$  = masa de cenizas (g).

#### *3.5.3 Determinación de sitios químicos superficiales*

Uno de los métodos para la caracterización de sitios activos superficiales es el método de titulación de Boehm, desarrollado por Hanns-Peter Boehm; esta técnica permite dilucidar las

poblaciones de grupos funcionales de oxígeno, con características ácidas o básicas, en superficies de carbono (Boehm 1994). El principio elemental de esta determinación implica la neutralización selectiva de grupos ácidos, entre estos grupos funcionales que afectan la naturaleza de las superficies de materiales de carbón se encuentran los grupos carboxílicos, lactonas y grupos fenólicos (Kang, Seung Kim, and Rae Park 2016).

Para la determinación de los sitios activos se pesaron 500 mg del carbón en diferentes tubos de polipropileno con tapa y se les adicionó 50 mL de una solución distinta de neutralizante, es decir el carbón más 50 mL de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), carbón y 50 mL de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y carbón con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), todas estas soluciones a concentraciones de 0.05 M y después de 7 días de agitación a 100 rpm a  $25^\circ\text{C}$  se filtró la muestra, se tomó una alícuota de 10 mL, se agregó el indicador y se valoró con una solución de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) a la 0.05 M (Rodríguez and Calvis 2017). La concentración de los sitios activos de cálculo a partir de la Ecuación 3-5.

*Ecuación 3-5 Contenido de grupos superficiales.*

$$n_{G/m} = \frac{n_{iB} - n_{rB}}{m}$$

Donde:

$n_{G/m}$  = Contenido de grupos superficiales (mmol/g).

$n_{iB}$  = Cantidad de sustancia inicial de la base (mmol).

$n_{rB}$  = Cantidad de sustancia residual de la base (mmol).

$m$  = Masa de carbón (g).

Es importante mencionar que durante la adición de las soluciones neutralizantes, éstas se exponen el  $\text{CO}_2$  atmosférico; esta contaminación puede evitarse adicionando la solución entre 5 y 10 min después de su preparación y sellar inmediatamente el recipiente (Kang et al. 2016), Goertzen et al. 2010 menciona que esta contaminación también puede evitarse expulsando el  $\text{CO}_2$  utilizando un gas inerte como  $\text{N}_2$  o Ar y una posterior desgasificación, de la misma forma en un estudio posterior Oickle et al. 2010 menciona que el método de agitación contribuye a la modificación de los grupos superficiales.

### 3.5.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas presentes en un determinado material o sustancia, el espectro infrarrojo se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, cada una de estas absorciones de energía corresponde a un movimiento vibracional de los átomos en la molécula (Tovar-García 2014), el espectro resultante nos ayuda a determinar los grupos funcionales presentes. Para esta caracterización se pesó 0.02 g del carbón libre de humedad, con 0.2 g de KBr puro, ambos materiales se mezclaron para preparar pastillas homogéneas empleando una prensa hidráulica aplicando una fuerza de 10.2 toneladas, la pastilla fue colocada en la celda e introducida en el compartimiento, para posteriormente hacer la lectura.

### 3.5.5 Análisis por fisisorción de nitrógeno

La determinación de área superficial y tamaño de poro se realizó por la metodología de análisis de fisisorción de nitrógeno en un equipo Autorsorb iQ ASiQwin modelo 6 versión 4.0 por medio de la adsorción y desorción de nitrógeno en las muestras previamente secas y desgasificadas a 300°C durante 58:50 h a vacío 0.1 mm Hg.

Los datos de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> sobre el adsorbente, V vs. P, se interpretaron con la ecuación de la isoterma de BET linealizada, que se expresa de la forma siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left( \frac{1}{V_{mc}} \right) + \left[ \left( \frac{C-1}{V_{mc}} \right) \left( \frac{P}{P_0} \right) \right]$$
$$c = \exp \left[ \frac{E_1 - E_2}{RT} \right]$$

Donde:

P = Presión de N<sub>2</sub> en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente (atm).

P<sub>0</sub> = Presión de saturación del N<sub>2</sub> a la temperatura del experimento (atm).

V = Volumen del N<sub>2</sub> adsorbido referido a presión y temperaturas normales (m<sup>3</sup>).

V<sub>mc</sub> = Volumen del N<sub>2</sub> adsorbido referido a presión y temperatura normales que se requiere para formar la monocapa sobre la superficie del adsorbente (m<sup>3</sup>).

$E_1$  = Calor de adsorción de la primera capa de  $N_2$  (cal/mol).

$E_2$  = Calor de licuefacción del  $N_2$  (cal/mol).

$R$ : Constante de los gases ideales ( $cm^3 \cdot atm/mol \cdot K$ ).

$T$  = Temperatura absoluta (K).

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

El cálculo de  $S$  se efectuó con la ecuación siguiente

$$S = \left( \frac{P_s - V_{mc}}{RT_0} \right) NSN_2$$

Donde:

$N$  = Número de Avogadro,  $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol.

$P_s$  = Presión estándar, 1 atm.

$S$  = Área específica del adsorbente ( $m^2$ ).

$SN_2$  = Área proyectada que ocupa una molécula de  $N_2$ ,  $16.2 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ .

$T_0$  = Temperatura estándar, 273.15 K

### **3.5.6 Difracción de Rayos X**

La presencia cristalina formada después de la impregnación húmeda fue determinada por difracción de rayos X en un rango de  $2\Theta$  entre  $5-80^\circ$ , en un difractómetro Rigaku Miniflex utilizando una radiación Cu- $\alpha$  con Ni-filtrado en una  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$  operado a 30 KV y 15 mA, con un tamaño de paso de 2 grados por minuto y muestreo cada 0.02 segundos y una rotación de 30 rpm. La determinación de las fases cristalinas y amorfas fue identificada por MDI-Jade® V.5.0.37 software.

### **3.5.7 Potencial zeta y punto isoeléctrico**

El potencial zeta (pzc) y el punto isoeléctrico (IEP) de ambos carbones fueron determinados en un analizador de potencial zeta y tamaño de partícula Nanobrook 90Plus Zeta, bajo la ecuación de Smoluchowski que es el modelo para partículas con movimiento browniano en solución (Reyes, Alejandro Baeza 2011), con una  $\lambda=640 \text{ nm}$ , temperatura de  $25^\circ \text{C}$  con un pH del agua desionizada de 6.6. La concentración de los materiales utilizados fue de 2 mg/L. Para la determinación de IEP se realizó la modificación de pH en un rango de 3-11 con soluciones NaOH y HCl de concentración 0.05 M.

## 3.6 Experimentos de adsorción de fluoruros

### 3.6.1 Cinética de adsorción

Para la obtención de los datos de cinética de adsorción del ion fluoruro se realizaron experimentos tipo lote, por triplicado. Se pesaron 100 mg por separado de CAP y CAMP, respectivamente, en envases de polipropileno con tapa y se adicionaron 15 mL de solución de NaF a 10 mg/L, los envases fueron transferidos a un baño de agitación a una temperatura constante de 25 °C, y una velocidad de agitación de 100 rpm y pH de 5; posteriormente, se tomaron muestras a diferentes tiempos de contacto de 5 a 300 min hasta alcanzar el equilibrio. El sobrenadante se analizó por método potenciométrico mediante un electrodo selectivo al ion fluoruro. El porcentaje de remoción se calculó a partir de la Ecuación 3-6, los resultados fueron analizados para conocer el modelo cinético con mejor ajuste con respecto a su valor de correlación, los modelos cinéticos empleados fueron Lagergren (Pseudo Primer Orden), Pseudo Segundo Orden y Elovich.

*Ecuación 3-6 Porcentaje de remoción.*

$$\text{Remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Donde:

$C_i$ =Concentración inicial de  $F^-$  en disolución (mg/L).

$C_f$ =Concentración final de  $F^-$  en disolución (mg/L).

### 3.6.2 Efecto de la dosis de adsorbente

La determinación de dosis de carbón se realizó en experimentos tipo lote variando la dosis de adsorbente de 100 a 1000 mg, adicionando 15 mL de solución de NaF, con una velocidad de agitación de 100 rpm con una temperatura de 25 °C y el tiempo de equilibrio obtenido en el punto 3.6.1.

### 3.6.3 Influencia de pH y temperatura

Para conocer las condiciones de influencia de pH y temperatura de adsorción de fluoruro, se realizó un diseño factorial combinado multinivel el cual consta de dos factores y tres niveles ( $3^2$ ) obteniendo como variable de respuesta el porcentaje de remoción de fluoruro. Los

factores, niveles y parámetros a evaluar del experimento se mencionan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, el experimento consto de 6 corridas mencionadas en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** con tres réplicas, teniendo así un total de 18 corridas las cuales se realizaron en un baño de agitación a 100 rpm durante el tiempo de equilibrio, dosis de adsorbente obtenidos en los puntos 3.6.1 y 3.6.2 adicionando a cada recipiente 15 mL de NaF a 10 mg/L; las muestras se analizaron por el método potenciométrico con electrodo selectivo para F<sup>-</sup>. Los resultados obtenidos se analizaron en el software Statgraphics Centurion XVI.

*Tabla 3.1 Codificación para diseño combinado.*

Factores	Clave	Unidades	Niveles		
			Bajo	Medio	Alto
Temperatura	A	°C	25	35	40
pH	B		5	--	7

*Tabla 3.2 Matriz experimental para diseño combinado.*

Número de corrida	Temperatura [°C]	pH
1	25	5
2	25	7
3	35	5
4	35	7
5	40	5
6	40	7

#### **3.6.4 Isotermas de adsorción de fluoruros**

Para la obtención de los isotermas de adsorción de fluoruros se utilizaron las condiciones de tiempo y dosis resultantes de los experimentos anteriores para cada material, variando la concentración de fluoruro en un intervalo de 10-1100 mg/L a un pH de 5 y temperatura de 25°C para ambos materiales en experimentos tipo lote. La capacidad de adsorción se calculó de acuerdo a la Ecuación 3-7, los datos resultantes se analizaron para conocer el modelo de isoterma con mayor ajuste de correlación. Los modelos analizados fueron Langmuir, Freundlich, Freundlich-Langmuir y Koble-Corrigan.

*Ecuación 3-7 Fórmula para capacidad de adsorción.*

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{ad}} * 100$$

$q_e$ =Capacidad de adsorción en un tiempo determinado (mg/g).

$C_i$ =Concentración inicial de F<sup>-</sup> en disolución (mg/L).

$C_f$ =Concentración final de F<sup>-</sup> en disolución (mg/L).

$V$ =Volumen de la solución con colorante (L).

$m_{ad}$ =Cantidad de masa (g).

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización del carbón activado

#### 4.1.1 Rendimiento de carbonización

El rendimiento de carbonización obtenido de la cáscara de aguacate Hass bajo las condiciones de carbonización es del 69.5 %. En los estudios realizados por A. Gómez, et. al. 2004, se determinó el rendimiento del carbón activado a partir de la cáscara de cacahuate a una temperatura de 857°C en un tiempo de 120 min teniendo como resultado un 28.91 %, J. Peña H., et. al. 2012 y Bello-Huitke, V. et. al., 2015, evaluaron el rendimiento de carbones activados a partir de la cáscara de naranja, nuez de pacanda y de castilla, así como de huesos de capulín obteniendo valores de entre 32 y 50.8 % de rendimiento a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 180 min.

Tabla 4.1 Tabla comparativa de rendimiento de carbonización.

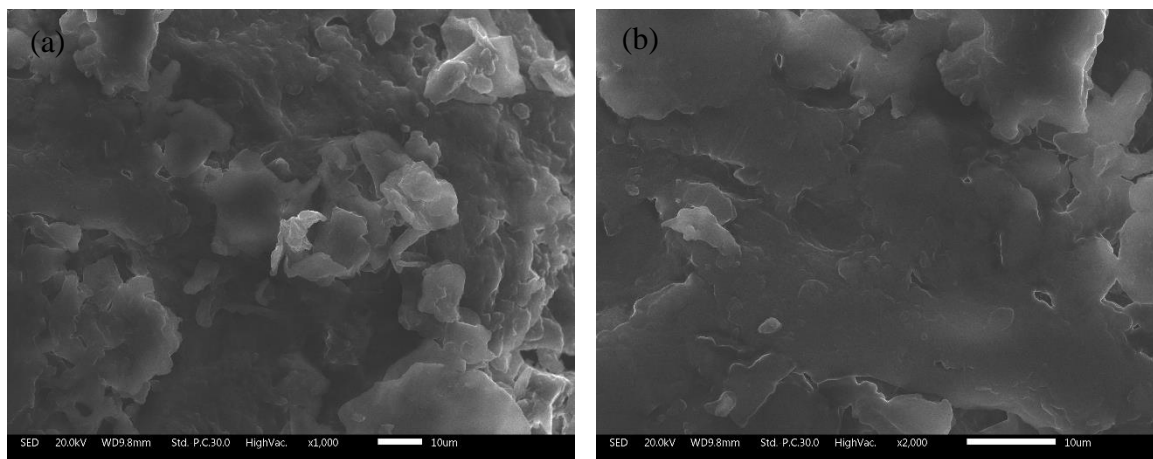
Materia prima	Temperatura [°C]	Tiempo de carbonización [min]	Rendimiento [%]	Referencia
Cáscara de cacahuate	857	120	28.91	(A. Gómez, et al. 2004)
Cáscara de naranja	500	120	36.52	(J. Peña H., et al. 2012)
Cáscara de nuez de pacanda	500	180	50.8	(Bello-Huitke, V. et al. 2015)
Cáscara de nuez de castilla	500	180	47.4	
Huesos de capulín	500	180	32	
Lodos de aguas residuales	850	60	38	
Conacarpus	800	240	23.19	(Cha et al. 2016)
Paja de arroz	500	60	49.6	
Cáscara de almendra de palma	500	60	53.5	
Cáscara de aguacate Hass	900	65	30	(Palma et al. 2016)
Cáscara de aguacate Hass	900	65	69.9	<i>Este trabajo</i>

De acuerdo con la investigación de (Cha et al. 2016) los carbones activados obtenidos a temperaturas mayores a los 500 °C por un tiempo mayor de 60 minutos da como resultado un menor rendimiento con respecto a los carbones obtenidos a temperaturas menores a 500°C con un tiempo de carbonización menor a 60 min; esto indica que, comparado con los porcentajes de rendimiento obtenidos con otros carbones activados partir de desechos de biomasa cruda (Tabla 4.1), el rendimiento de carbonización de la cáscara de aguacate es mayor a pesar de tener una temperatura de 900 °C y un tiempo de 60 min.

Palma et. al 2016, obtuvieron un rendimiento de 30% utilizando la cáscara de aguacate Hass, la diferencia entre los rendimientos obtenidos puede atribuirse a las diferentes composiciones de una cáscara y otra como resultado del tiempo entre que se trató la cáscara y se carbonizó (Rotta et al. 2015); así como de las condiciones climáticas, topográficas, orográficas y de manejo del huerto para el crecimiento del fruto (Salazar-García et al. 2011).

#### **4.1.2 Microscopía electrónica de barrido**

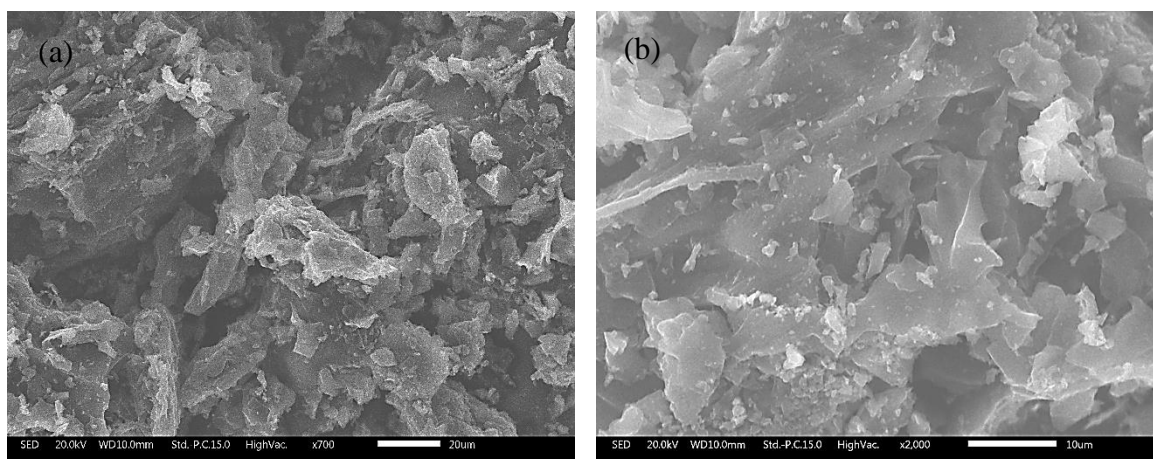
En la Figura 4.1 se muestran las micrografías de la cáscara tratada, donde se puede observar que presenta una morfología superficial lisa, amorfa y poco porosa.



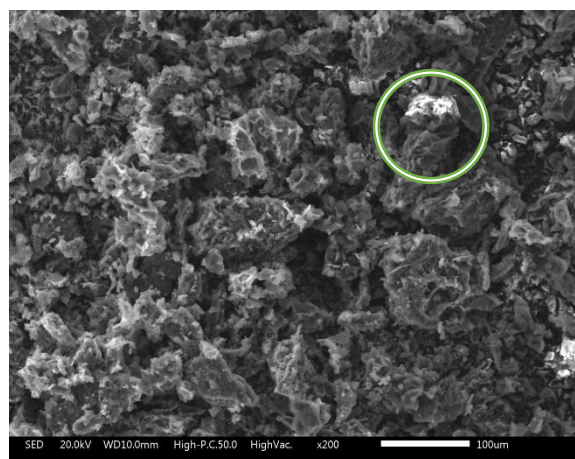
*Figura 4.1 Micrografía MEB de cáscara de aguacate tratada a 1000 x (a) y 2000 x (b).*

Las micrografías después de la calcinación de la cáscara tratada se muestran en la Figura 4.2, en ellas se revela que el carbón de cáscara de aguacate posee una superficie rugosa y porosa resultado del tratamiento térmico con atmósfera de N<sub>2</sub>, esta propiedad de porosidad promueve la adherencia de adsorbatos, estos resultados son similares a los encontrados por Palma et al. (2016) y Mendoza-Román (2018); presenta además partículas adheridas a la superficie como

se observa en la Figura 4.3. Para tener información acerca de estas partículas se realizó un micro análisis de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS) donde se encuentra la presencia de S, P, K, Ca y Mg, estos elementos son necesarios en el crecimiento del fruto y formación de la cáscara de aguacate (Salazar-García et al. 2011). Las concentraciones de estos elementos varían de acuerdo a las condiciones climáticas, topográficas, orográficas y de manejo del huerto (Salazar-García et al. 2016)(Mendoza-Román 2018).



*Figura 4.2 Micrografías de MEB del carbón activado a 700x (a) y 2000 x (b).*



<b>Elemento</b>	<b>[%] Peso</b>
C	90.45
O	5.92
Mg	0.34
P	0.5
S	0.09
K	2.24
Ca	0.47
<b>Total:</b>	<b>100</b>

*Figura 4.3 Micrografía y resultados del análisis EDS a carbón activado a 200x.*

Posterior al contacto con fluoruros, se realizó nuevamente MEB y EDS con la finalidad de obtener información sobre los cambios en la morfología de CAP y su composición química. En la Figura 4.7 se observa que CAP no sufre cambios en su morfología superficial después de estar en contacto con el fluoruro; sin embargo, el microanálisis muestra la presencia del elemento F en la superficie.

En el caso de CAMP las micrografías (Figura 4.4 (a)) muestran una porosidad superficial y partículas en forma de esferas con presencia de cristales pequeños cercanos a los 34.25 nm (Figura 4.4b). Se realizaron dos microanálisis: el primero a 700 x (Figura 4.5), donde se encuentra la presencia de Ca en un porcentaje aproximado de 1.04 en peso. El segundo análisis se realizó a 2000x (Figura 4.6) de manera puntual a las partículas encontradas, las cuales tienen aproximadamente un 2.73 % en peso de Ca, lo cual indica que la modificación resultó efectiva puesto que el Ca se adhirió en la superficie después de la impregnación húmeda y el tratamiento térmico.

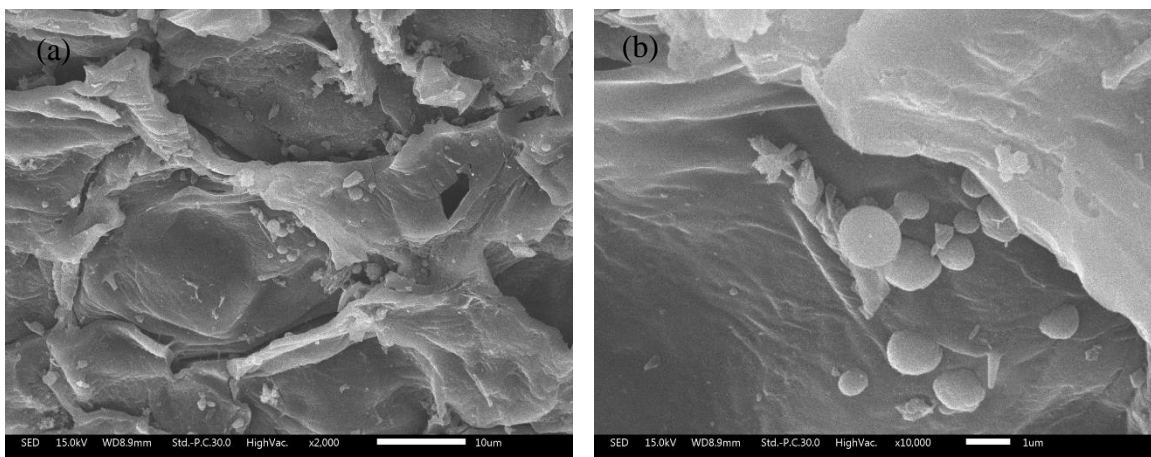
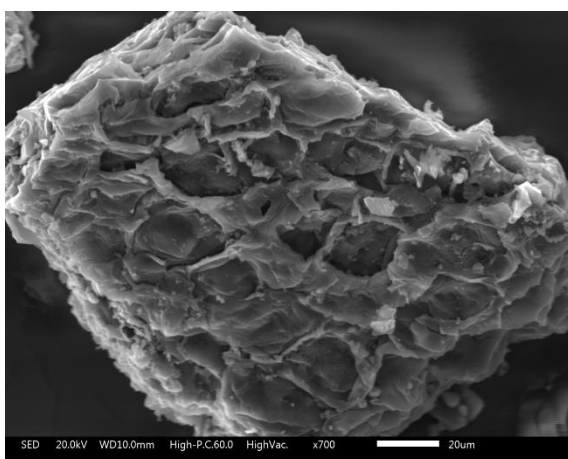
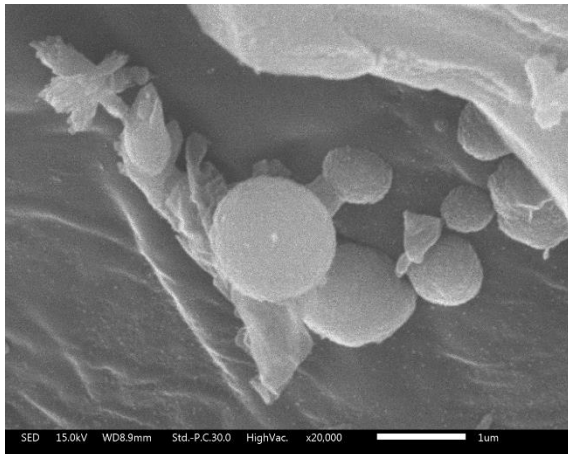


Figura 4.4 Morfología por MEB de CAMP a 2000 x (a) y 5000 x (b).



Elemento	[%] Peso
C	84.56
O	12.94
Ca	1.04
K	0.46
Mg	0.43
P	0.16
Cl	0.15
S	0.14
Na	0.07
Si	0.05
Total:	100

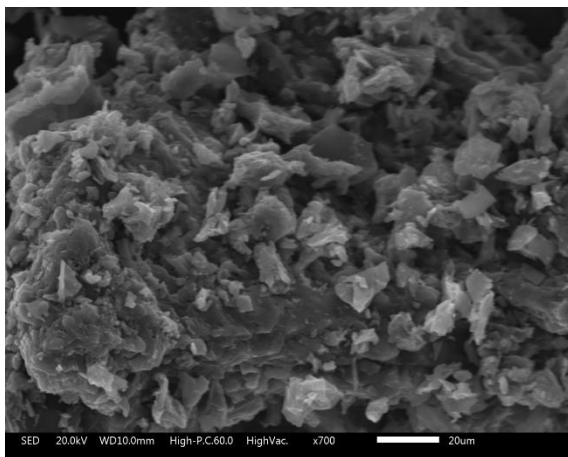
Figura 4.5 Análisis de EDS para CAMP a 700x.



Elemento	[%] Peso
C	83.18
O	12.29
Ca	2.73
Mg	0.58
K	0.55
Cl	0.2
P	0.19
S	0.15
Na	0.08
Si	0.06
Total	100

Figura 4.6 Resultados de EDS para partículas superficiales de CAMP 20000 x.

Posterior a los experimentos de adsorción con fluoruro, se analizó el material modificado CAMP a 700x (Figura 4.7), donde se observa un cambio en la morfología superficial debido al contacto entre el fluoruro en solución y el calcio, esto se pudo determinar por medio del análisis de EDS donde se encuentra una disminución del porcentaje de Ca de 0.45 con respecto al 1.04 inicial (Figura 4.5).



Elemento	[%] Peso
C	90.05
O	6.42
F	0.2
Na	0.18
Mg	0.27
P	0.33
S	0.1
K	2.01
Ca	0.45
Total:	100

Figura 4.7 Micrografía y resultados del análisis EDS posterior al contacto con  $F^-$  a 700 x de CAMP.

### 4.1.3 Análisis próximo

Los resultados obtenidos del análisis próximo de CAMP se muestran en la Tabla 4.2. Con lo que respecta a CAP, Mendoza-Román (2018) realizó una caracterización del material sin modificar bajo la misma metodología mencionada en el apartado 3.5.2, teniendo como resultado además una solubilidad en ácido del 2.16 %, solubilidad en agua de 1.73 % del material.

Tabla 4.2 Resultados del análisis proximal de CAP y CAMP.

	<b>Humedad</b> [%]	<b>Carbono fijo</b> [%]	<b>Materia volátil</b> [%]	<b>pH</b>	
CAP	0.01	51.82	0.39	9.88	(Mendoza-Román 2018)
CAMP	0.005	43.78	0.38	9.71	<i>Este trabajo</i>

En el caso de CAMP se tiene una disminución del contenido de carbono fijo y de materia volátil, ambos materiales presentan un pH alcalino de 9.88 para CAP y 9.71 para CAMP, respectivamente, y una similitud entre el contenido de cenizas y humedad.

Comparando los resultados obtenidos con los de otras investigaciones el pH básico está dado por la concentración total de grupos básicos determinados en el método de Boehm y relacionado con la temperatura de carbonización para su obtención, resultados similares de pH básicos se obtuvieron en carbones activados a partir de otras materias primas (Tabla 4.3) a temperaturas mayores de 500 °C. Se observa una diferencia entre la humedad de estos carbones atribuida a que el agua puede encontrarse en dos formas dentro de una muestra, una como agua ligada molecularmente o como agua libre, siendo esta última la más fácil de evaporar en las pruebas de humedad.

Tabla 4.3 Tabla comparativa de análisis próximo de carbones activados.

<b>Material</b>	<b>Humedad</b> [%]	<b>Cenizas</b> [%]	<b>Carbono fijo</b> [%]	<b>Materia volátil</b> [%]	<b>pH</b>	<b>Referencia</b>
Carbón activado de cáscara de tamarindo	5.72	4.48	-	-	6.97	(Sivasankar et al. 2012)
Carbón activado de lodos de aguas residuales	-	66.3	-	-	11.9	
Carbón activado de Conacarpus	-	8.64	-	-	12.38	
Carbón activado de paja de arroz	-	52.37	-	-	10.5	(Cha et al. 2016)
Carbón activado de cáscara de almendra de palma	-	52.37	-	-	6.9	
Carbón activado de cáscara de coco	10.54	19.24	81	0.01	10	(Rodríguez and Calvis 2017)
Carbón activado de cáscara de aguacate Hass	74.4	-	-	24.5	-	(Palma et al. 2016)
Carbón activado de cáscara de aguacate Hass	0.01	-	51.82	0.39	9.88	(Mendoza-Román 2018)
<i>Carbón activado de cáscara de aguacate Hass modificado con CaCl<sub>2</sub></i>	<i>0.005</i>	<i>-</i>	<i>43.78</i>	<i>0.38</i>	<i>9.71</i>	<i>Este trabajo</i>

#### 4.1.4 Determinación de sitios químicos superficiales

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos de la determinación de sitios activos por medio del método de Boehm, el material referido con la clave CAP-1 corresponde al carbón de cáscara de aguacate utilizando la técnica de Boehm sin considerar la contaminación

por CO<sub>2</sub>, es decir que durante el tiempo en que el material estuvo en contacto con la solución neutralizante el contenedor no fue sellado, debido a esto se realizó la técnica considerando el sellar los recipientes durante el tiempo de agitación, y disminuyendo el tiempo entre el cual la muestra fue abierta, filtrada y valorada. Al realizar los cálculos se presentan concentraciones mayores que en la técnica número 1, indicando que hay interacción entre el CO<sub>2</sub> atmosférico con la solución neutralizante, como lo reportado en los estudios de Mendoza-Román (2018) (Goertzen et al. 2010). La concentración de grupos superficiales está directamente relacionada a las propiedades químicas de superficie de los carbones activados y estas varían dependiendo del tratamiento utilizado para su modificación.

El aumento de grupos carboxílicos, fenólicos y lactonas de CAMP comparado con CAP se debe a que al momento de ser modificado con el CaCl<sub>2</sub> hay interacción química entre los grupos de superficie entre el carbón sin modificar y la solución CaCl<sub>2</sub> utilizada para la modificación, es decir se adiciona una cantidad mayor de grupos de superficie con la finalidad de aumentar la capacidad de interacción de la superficie de CAMP con el fluoruro.

*Tabla 4.4 Contenido de grupos superficiales de CAP y CAMP.*

	<b>Carboxílicos</b> [mmol/g]	<b>Lactonas</b> [mmol/g]	<b>Fenólicos</b> [mmol/g]	<b>Totales</b> [mmol/g]	
CAP-1	2.7337	1.7665	1.8731	6.3733	Este trabajo (Mendoza-Román 2018)
CAP	3.6011	3.062	2.7409	9.404	
CAMP	13.2956	7.9102	13.6002	34.806	<i>Este trabajo</i>

#### **4.1.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier**

El análisis del espectro infrarrojo de la cáscara de aguacate pretratada (Figura 4.8) presenta cinco picos asociados con los lípidos; a 2924.63 cm<sup>-1</sup> y 2854.3 cm<sup>-1</sup>, los cuales se relacionan con la vibración de estiramiento del enlace C-H de manera asimétrica y simétrica respectivamente. El tercero (1744.82 cm<sup>-1</sup>) está asociado con la vibración de estiramiento del enlace C=O. A 1457.77 cm<sup>-1</sup> se presenta un enlace C-H que posee una vibración tipo tijera del enlace C-H (Mondragón 2017). Los números de onda correspondientes a 1158.38 y 1057.76 cm<sup>-1</sup> se asocian a los grupos carboxilo provenientes de los azúcares solubles y otros compuestos como celulosa, hemicelulosa y lignina.

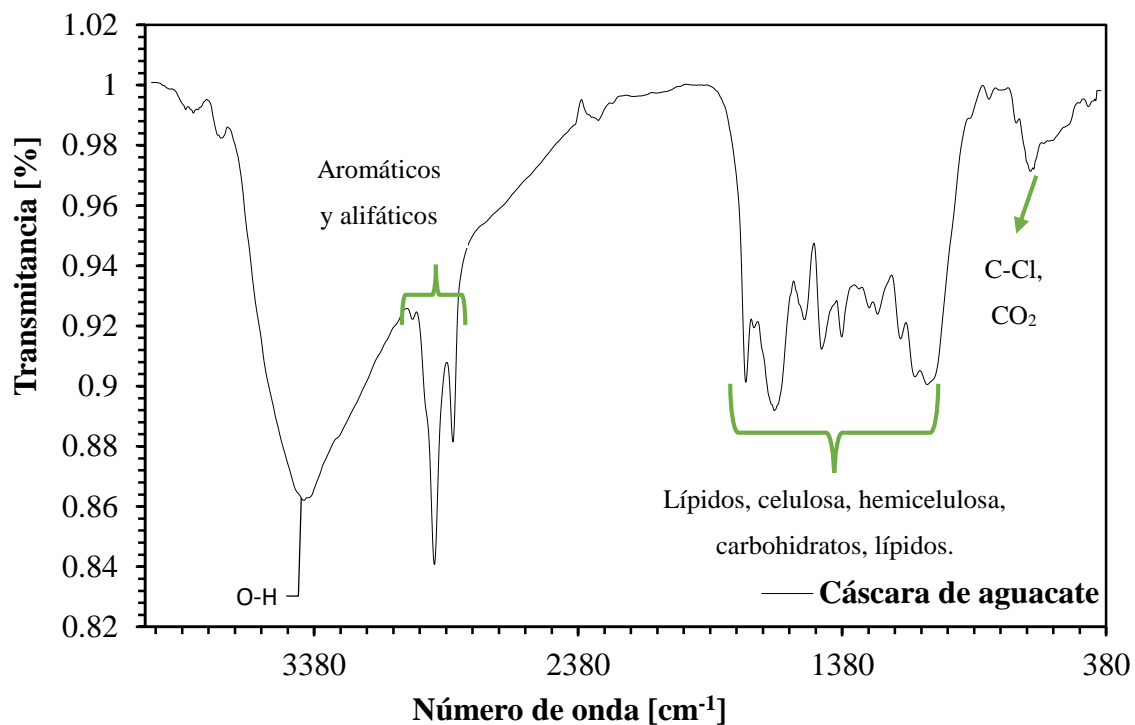


Figura 4.8 Espectro infrarrojo de la cáscara de aguacate pretratada.

Tabla 4.5 Números de onda para cáscara de aguacate pretratada..

Números de onda [cm <sup>-1</sup> ]	Rango [cm <sup>-1</sup> ]	Tipo de enlace	Grupo funcional	Compuestos químicos	Compuestos en CA
3733.82	3748-2947	O-H	Hidroxilos	Agua	Agua
3418.47	3400-3310	R-OH, O-H y N-H	Polímeros, alcoholes y aminas	Polímeros, aminas y muestras húmedas	Polímeros orgánicos
2924.63	2935-2850	-CH <sub>3</sub>	Metilos alifáticos y aromáticos	Alcanos	Polímeros orgánicos, lípidos (ác. linoleico y ácido. Linolénico).
2854.3	2935-2850	-CH <sub>3</sub>	Metilos alifáticos y aromáticos	Alcanos	Polímeros orgánicos, lípidos (ác. linoleico y ácido. Linolénico)..

2303.41	2300-2240	N=N, - C≡N	Nitrilo aislado o sales de diazonio	Amidas	Nitrógeno total-
1744.82	1765-1613	COO <sup>-</sup>	carboxilos	Ácidos carboxílicos	Celulosa, hemicelulosa, azucars solubles, lípidos (ác, linoleico y ác. Linoléxico).
1637.14	1765-1613	COO <sup>-</sup>	carboxilos	Ácidos carboxílicos	Celulosa, hemicelulosa, azucars solubles
1457.77	1470-1450	-CH <sub>3</sub>	Metilos alifáticos y aromáticos	Alcanos	Celulosa, hemicelulosa, azucars solubles, lípidos (ác, linoleico y ác. Linoléxico).
1381.35	1420-1200	O-H y COO <sup>-</sup>	carboxilos	Ácidos carboxílicos	Celulosa, hemicelulosa
1277.02	1420-1200	O-H y COO <sup>-</sup>	carboxilos	Ácidos carboxílicos	Celulosa, hemicelulosa
1245.79	1420-1200	O-H y COO <sup>-</sup>	Ácidos carboxílicos	Ácidos carboxílicos	Celulosa, hemicelulosa
1158.38	1300-1100	O-H y COO <sup>-</sup> , R- C=O-R <sub>1</sub>	Ácidos carboxílicos, Cetonas	Polisacáridos	Celulosa, hemicelulosa lípidos.
1057.76	1300-1050	R-C=O-O- R <sub>2</sub> , COO <sup>-</sup> , y R-C=O- R <sub>2</sub>	Ácidos carboxílicos, Esteres, cetonas	Polisacáridos	Celulosa, hemicelulosa, azucars solubles
823.62	840-790	R <sub>2</sub> C=CH-R	Aromáticos, alquenos	Polímeros orgánicos	Lignina
719.89	730-710	CO <sub>2</sub> , -CH <sub>2</sub> -	Dióxido de carbono,	Cadenas de alcanos	Celulosa, hemicelulosa, azucars solubles
666.39	667	CO <sub>2</sub> y C-Cl	Dióxido de carbono y cloro alcano	Cadenas de alcanos	

En la Figura 4.9 y Tabla 4.6 se presenta una comparación de los espectros de infrarrojo obtenidos de CAP antes y después de su contacto con fluoruro. Se observa la presencia de

grupos hidroxilos en ambos materiales, enlaces C-O, y C-H característicos de los carbones activados (Cha et al. 2016). El adsorbente CAP antes del contacto presenta números de onda relacionados con el grupo amino atribuidos a las proteínas de la cáscara y al contacto del gas N<sub>2</sub> durante la carbonización de la cáscara. Entre 1628.02 y 621.57 cm<sup>-1</sup> se observan picos relacionados a los grupos carbonilos y carboxílicos provenientes de las reacciones de oxidación de los lípidos a altas temperaturas. Posterior al contacto con fluoruro CAP presenta una modificación en las bandas correspondientes a 651.91 cm<sup>-1</sup> y 1628.2 cm<sup>-1</sup> donde se asocia a los enlaces de C-F, lo cual indica que los grupos carbonilos y carboxilos están implicados en el proceso de adsorción.

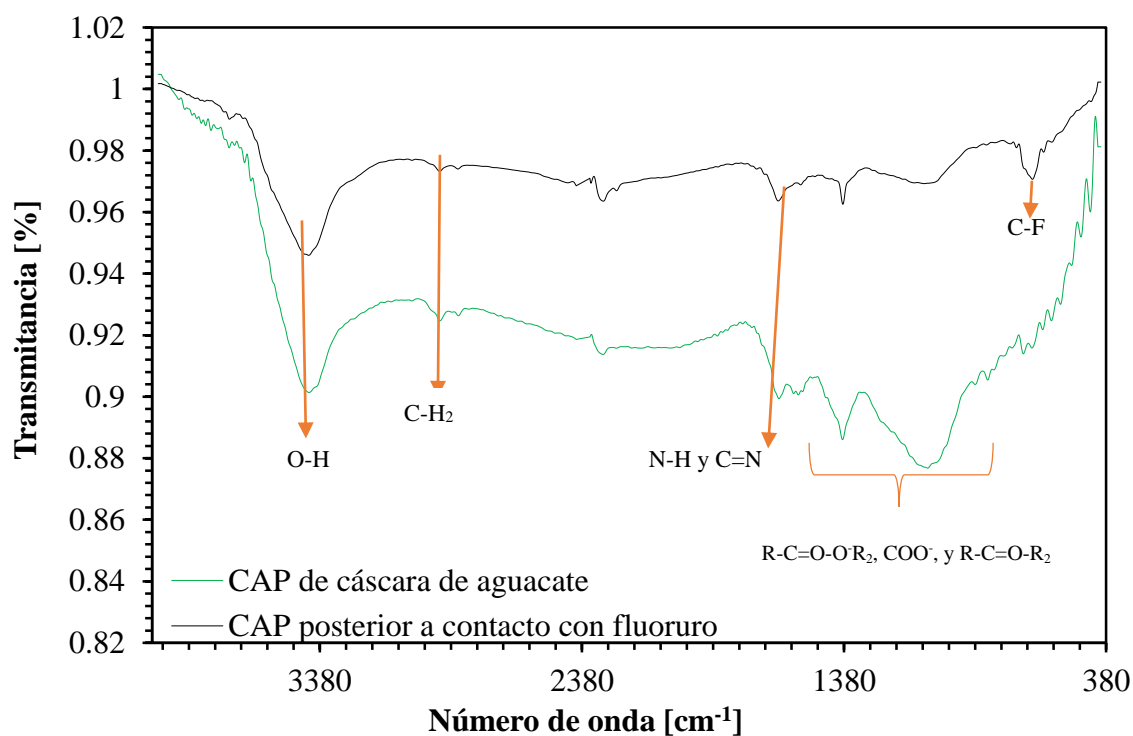


Figura 4.9 Espectros infrarrojos de CAP y de CAP posterior al contacto con F<sup>-</sup>.

Tabla 4.6 Números de onda para CAP y CAP posterior al contacto con F<sup>-</sup>

CAP	CAP/F	Rango [cm <sup>-1</sup> ]	Tipo de enlace	Grupo funcional	Compuestos químicos	Compuestos en CAP
3815.69	-	3748-2947	O-H	Hidroxilos, Alcoholes	Agua, alcohol	Agua
3725.81						
3666.83						

3421.29	3421.6	3400-3310	R-OH, O-H y N-H	Polímeros, alcoholes y aminas	Polímeros, aminas y alcohol, compuestos fenólicos	Polímeros orgánicos
2921.17	2916.2	2935-2850	C-H	Metilos alifáticos y aromáticos	Alcanos	Polímeros orgánicos
2299.45	-	2300-2240	N-H, C=N	Nitrilo, sales de diazonio	Anillos aromáticos	Lignina
1628.02	1618.2	1765-1613	COO <sup>-</sup>	carboxilos	Ácidos carboxílicos	Celulosa, hemicelulosa, azucares solubles
1553.91		1765-1613	R-C=O-R <sub>2</sub>	carbonilos	Cetonas	Celulosa, hemicelulosa, azucares solubles
1385.23	1380.9	1470-1450	C-H <sub>3</sub>	Metilos alifáticos y aromáticos	Alcanos	Celulosa, hemicelulosa, azucares solubles
1060.27	-	1300-1050	R-C=O-O <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> , COO <sup>-</sup> , y R-C=O-R <sub>2</sub>	Ácidos carboxílicos, esterés, cetonas	Polisacáridos	Celulosa, hemicelulosa, azucares solubles
831.39	-	840-790	R <sub>2</sub> C=CH-R	Aromáticos, alquenos	Polímeros orgánicos	Lignina
695.24	-	730-710	CO <sub>2</sub> , -CH <sub>2</sub> -	Dióxido de carbono,	Cadenas de alcanos	Celulosa, hemicelulosa, azucares solubles
621.57	651.91	667-611	CO <sub>2</sub> y C-F	Dióxido de carbono y fluoroalcano	Cadenas de alcanos	-
588.31	-	500-100	H y N-H	Hidronio, piridinas	Hidrógenos libres, piridinas	-
553.62						
475.52						
439.95						

Para el material modificado CAMP se obtuvieron dos espectros infrarrojos antes y después del contacto con el adsorbato (Figura 4.10) se realizó una comparación entre ambos espectros (Tabla 4.7), en el caso del espectro infrarrojo de CAMP previo al contacto se observan dos bandas de 1423 y 874.34 cm<sup>-1</sup> que se atribuyen al grupo CO<sub>3</sub> - (Chen y cols., 2008). También,

se puede distinguir la banda específica del grupo OH- en  $3394.4\text{ cm}^{-1}$  (Rojas-Mayorga y cols., 2013). Estos grupos carbonatos se atribuyen a la modificación con el  $\text{CaCl}_2$  cuando es expuesto a altas temperaturas sin una atmosfera controlada de gas, ya que el calcio reacciona con el  $\text{CO}_2$  y oxígeno del aire formando el  $\text{CO}_3$  (Tovar-García 2014). Cuando CAMP es puesto en contacto en solución con  $\text{F}^-$  presenta bandas relacionadas con el enlace C-F  $873.86$  y  $653.62\text{ cm}^{-1}$ , el cambio en dichas bandas indica que los grupos involucrados en la adsorción están relacionados con el carbonato, carboxilo, carbonilos e hidroxilo.

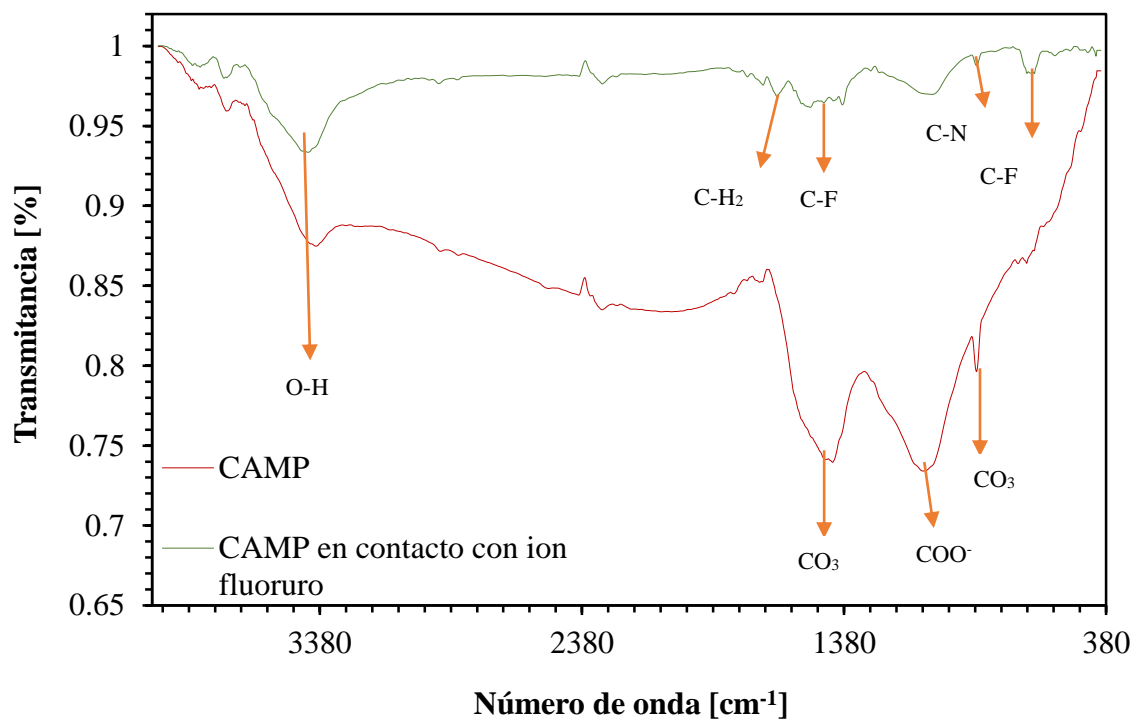


Figura 4.10 Espectros infrarrojo de CAMP y CAMP posterior al contacto con  $\text{F}^-$ .

Tabla 4.7 Números de onda de CAMP y CAMP posterior al contacto con  $\text{F}^-$ .

CAMP	CAMP/F	Rango [cm <sup>-1</sup> ]	Tipo de enlace	Grupo funcional	Compuestos químicos	Compuestos en CAMP
3736.97	3745.86 3683.42	3748-2947	O-H	Hidroxilos	Agua	Agua
3394.4	3424.49	3400-3310	R-OH, O-H y N-H	Polímeros, alcoholes y aminas	polímeros, aminas y muestras húmedas	Polímeros orgánicos

	1688.49		COO <sup>-</sup>	carboxilos	Ácidos carboxílicos	Celulosa, hemicelulosa, azúcares solubles
	1632.43					
	1508.54	1470-1450	-CH <sub>3</sub>	Metilos alifáticos y aromáticos	Alcanos	Celulosa, hemicelulosa, azúcares solubles
1423.23	1385.83	1420-1200	O-H y COO <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub>	Carboxilos, carbonatos	Ácidos carboxílicos, carbonatos	Celulosa, hemicelulosa, carbonato de calcio
1078.58	1042.51	1300-1050	R-C=O-O-R <sub>2</sub> , COO <sup>-</sup> , y R-C=O-R <sub>2</sub>	Ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas	Polisacáridos	Celulosa, hemicelulosa, azúcares solubles
874.34	873.86	840-790	R <sub>2</sub> C=CH-R, CO <sub>3</sub> , C-F	Aromáticos, alquenos, carbonato	Polímeros orgánicos, carbonato	Lignina, carbonato de calcio
	681.63	667	CO <sub>2</sub> y C-F	Dióxido de carbono y fluoro alcano	Anhídrido	Aldehído
	653.62					
	574.97	685-440	C-N	Amino	Aminas	Aminas
	449.33					
	418.24					

#### 4.1.6 Análisis por fisisorción de nitrógeno

Los resultados del análisis de área superficial y diámetro de poro para CAP y CAMP se muestran en la Tabla 4.8, donde se observa que ambos materiales son microporosos debido a que presentan un diámetro de poro < 2 nm. En la investigación de Mendoza-Román 2018 se realizó un análisis de área superficial y diámetro de poro de carbón de cáscara de aguacate los resultados indican una similitud con los encontrados en esta investigación para CAP sin embargo, los resultados obtenidos de área superficial por (Palma et al. 2016) para la misma materia prima difieren puesto que se encuentra un valor de 136.6 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de poro de 3-50 nm indicando un material mesoporoso. Se puede observar que el área superficial de CAMP tiene un incremento a 646.38 m<sup>2</sup>/g por el tratamiento de impregnación con CaCl<sub>2</sub>.

Tabla 4.8 Área superficial y diámetro de poro de CAMP y CAP.

	Diámetro de poro	Área superficial	
	[nm]	[m <sup>2</sup> /g]	
Carbón de cáscara de aguacate	0.515	328.96	(Mendoza-Román 2018)
CAP	0.516	322.13	Este trabajo
CAMP	0.496	646.389	Este trabajo

#### 4.1.7 Difracción de Rayos X

El difractograma obtenido (Figura 4.11) se analizó en el software MDI- Jade® V.5.0.37 teniendo como resultado la fase cristalina de hidrofilita o también llamada antarticitita ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) con un 99.6 % de coincidencia con su carta cristalográfica.

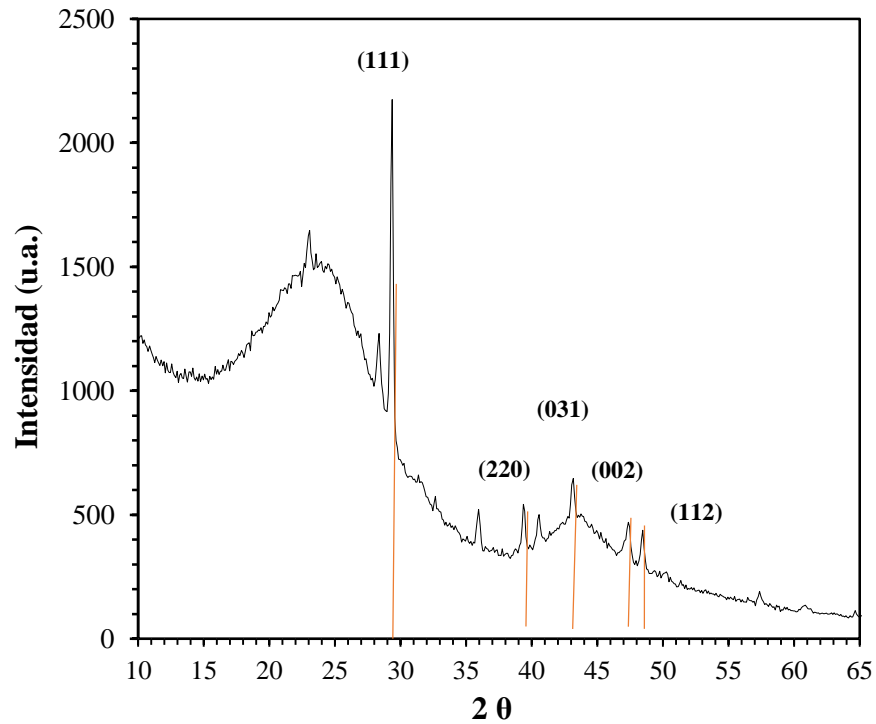


Figura 4.11 Difractograma de CAMP.

#### 4.1.8 Potencial zeta y punto isoeléctrico

Los valores obtenidos de potencial zeta (pzc) y movilidad de partícula (Tabla 4.9) muestran que ambos valores son negativos para CAP y para CAMP debido a que ambos materiales presentan un pH alcalino (9.88 y 9.71 respectivamente), atribuido a la presencia de grupos carboxílicos ionizados en la superficie.

Tabla 4.9 Resultados de potencial zeta y punto isoeléctrico.

<b>Material</b>	<b>Potencial zeta [mV]</b>	<b>Movilidad [(<math>\mu</math>/s)/(V/cm)]</b>	<b>IEP pH</b>
CAP	-31.025	-2.425	7.7
CAP/CaCl <sub>2</sub>	-34.175	-2.67	7

El punto isoeléctrico (IEP) es la carga superficial cero presente en un material, lo cual determina el comportamiento de adsorción en función del pH existente en solución. Para CAP (Figura 4.12) se obtuvo un IEP a un pH de 7.7, el material modificado con el CaCl<sub>2</sub> (Figura 4.13) presenta una disminución en su IEP a un pH de 7, cuando el pH es mayor al IEP la superficie del adsorbente tiene una carga negativa ya que los grupos ácidos están desprotonados y por la tanto interactúan preferiblemente con cationes (Palma et al. 2016), lo que indica que a valores de pH >IEP los materiales presentan una carga superficial negativa dificultando la remoción del F<sup>-</sup>, de forma contraria a valores de pH <IEP ambos materiales presentan una carga superficial positiva, favoreciendo así la adsorción del anión F<sup>-</sup> en la superficie de ambos materiales por atracción de Coulomb.

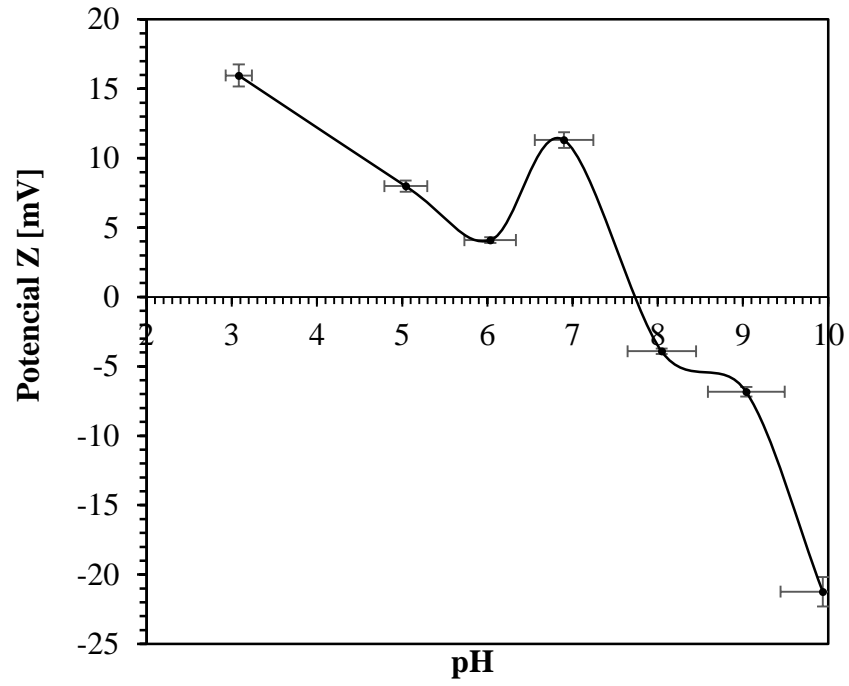


Figura 4.12 Punto isoeléctrico de CAP.

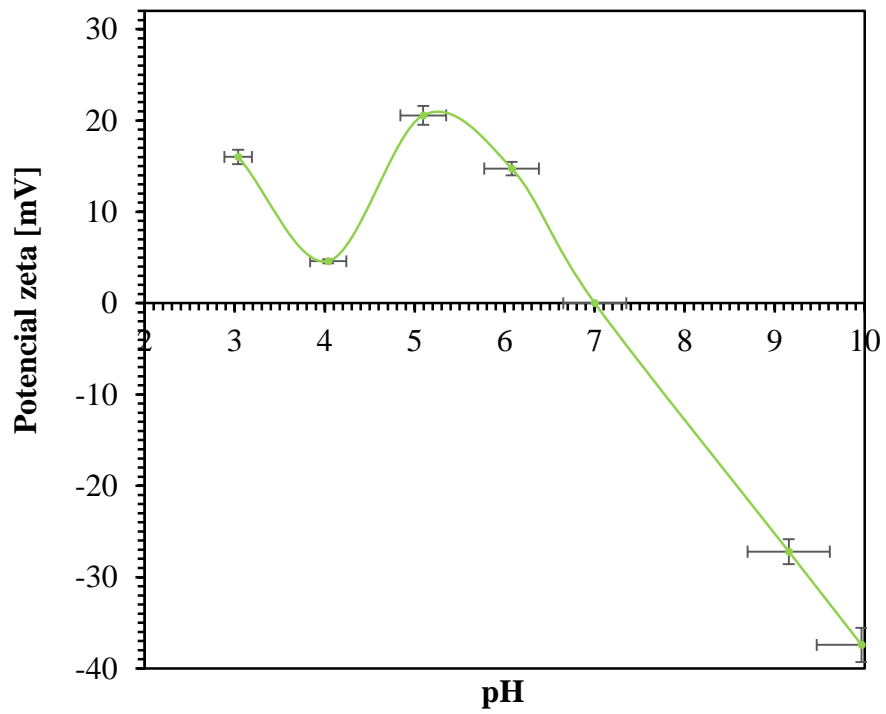


Figura 4.13 Punto isoeléctrico de CAMP.

Los datos obtenidos difieren de otras investigaciones presentados en la Tabla 4.10, en el caso del carbón activado de cáscara de tamarindo se obtiene una remoción de fluoruro a un pH 7.05 el cual es menor al IEP, el carbón activado evaluado por Palma et al., posee un IEP de 8.6, este valor no es similar encontrado en esta investigación aun cuando se utilizaron las mismas condiciones de obtención.

*Tabla 4.10 Tabla comparativa de punto isoeléctrico de carbones activados modificados y sin modificar.*

<b>Material</b>	<b>IEP</b>	<b>Referencia</b>
Carbón activado de cáscara de tamarindo con CaCO <sub>3</sub>	7.5	(Sivasankar et al. 2012)
Carbón activado de cáscara de coco	6.8	(Rodríguez and Calvis 2017)
Carbón activado de cáscara de aguacate Hass	8.6	(Palma et al. 2016)
<i>Carbón activado de cáscara de aguacate Hass</i>	<i>7.7</i>	<i>Este trabajo</i>
<i>Carbón activado de cáscara de aguacate Hass modificado con CaCl<sub>2</sub></i>	<i>7</i>	<i>Este trabajo</i>

## **4.2 Experimentos de adsorción de fluoruros**

### **4.2.1 Cinética de adsorción**

La Figura 4.14 muestra la gráfica del comportamiento cinético presentado por CAP a un pH de 5 y temperatura de 25°C, donde se observa que a los 5 minutos ocurre la primera fase de la cinética que se refiere a la adsorción en la superficie, la segunda fase se alcanza en un tiempo de 30 minutos donde ocurre la difusión del fluoruro en los poros internos del carbón, es hasta los 120 minutos donde se puede apreciar una reducción del fluoruro en solución. De acuerdo con los ajustes de los datos obtenidos con los modelos empíricos de cinética mencionados en la Tabla 4.11 el modelo con un valor mayor de correlación (0.8915) es el de Pseudo Primer Orden o Lagergren donde la velocidad es proporcional a la primera potencia de la concentración de fluoruro en solución; donde  $K_L$  representa a la constante de velocidad en el equilibrio y  $q_e$  la concentración de F<sup>-</sup> medida como mg entre gramo de CAP.

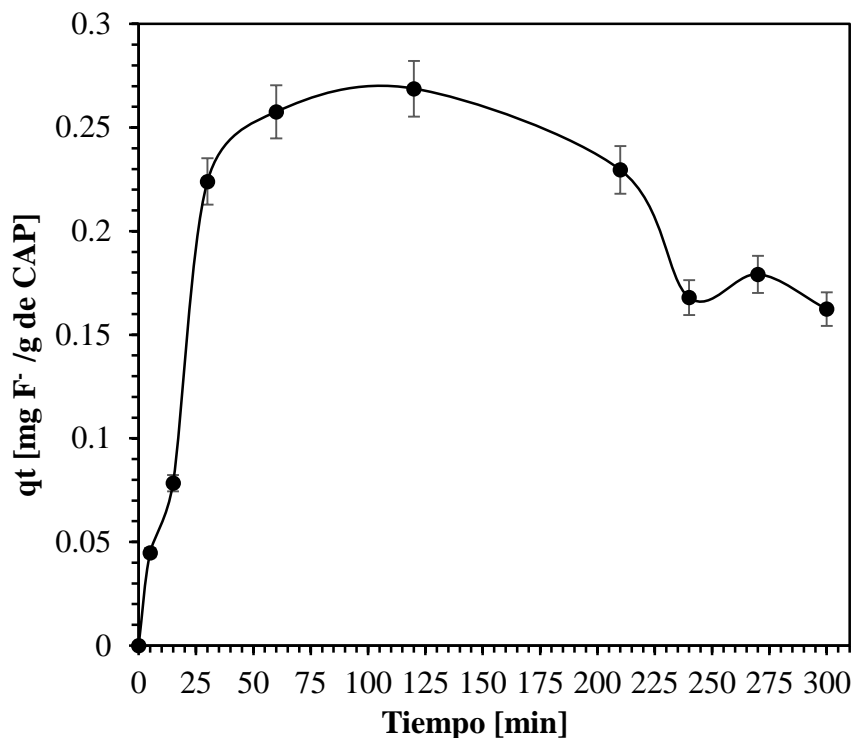


Figura 4.14 Cinética de adsorción de F con CAP.

Tabla 4.11 Valores de los parámetros/constantas cinéticos de CAP.

MODELO CINÉTICO	CONSTANTES	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN [R]
Lagergren (Pseudo primer orden)	$K_L=0.0590 \text{ min}^{-1}$ $q_e=0.2138 \text{ mg/g}$	0.8915
Pseudo segundo orden	$K_2= 0.1084 \text{ g/mg*min}$ $q_e=0.4490 \text{ mg/g}$	0.8489
Elovich	$\alpha=0.1446 \text{ mg/g*min}$ $\beta=32.4321 \text{ g/mg}$	0.7770

En la Figura 4.15 se muestra la gráfica de cinética presentado por CAMP a un pH de 5 y temperatura de 25°C. La primera fase de cinética se presenta en los 5 minutos de contacto, mientras que la segunda fase se alcanza en un tiempo de 30 minutos; a diferencia de CAP el tiempo de equilibrio de CAMP es de 180 minutos. El modelo cinético que se ajustó para este material con un factor de correlación de 0.8310 es el de Pseudo Primer Orden o Lagergren

donde  $K_L$  dio como resultado  $0.1230 \text{ min}^{-1}$  representando a la constante de velocidad en el equilibrio y  $q_e$   $0.1891 \text{ mg/g}$ .

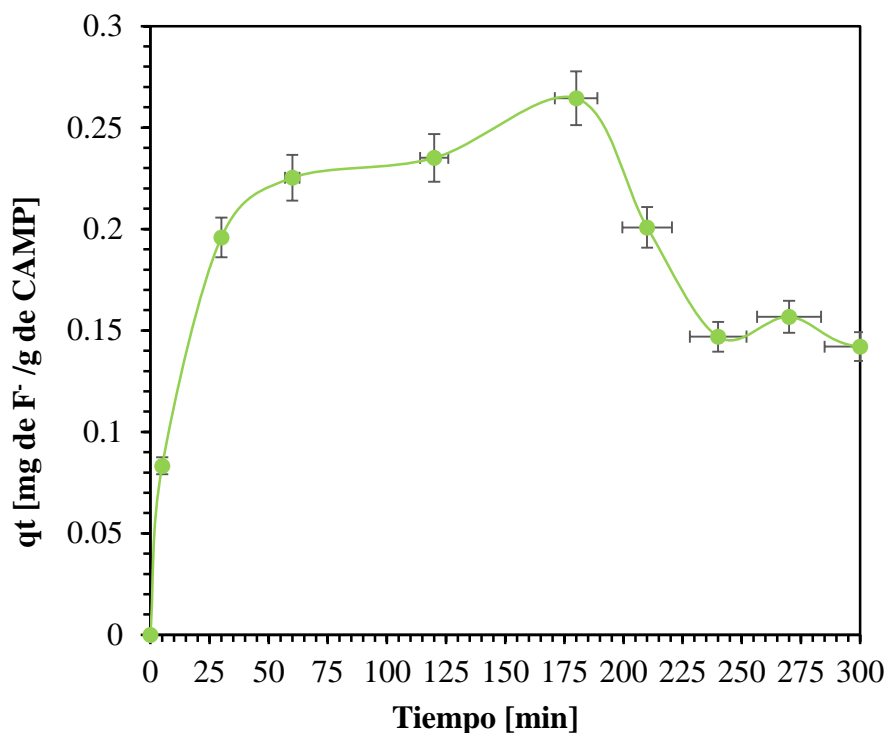


Figura 4.15 Cinética de adsorción de F con CAMP.

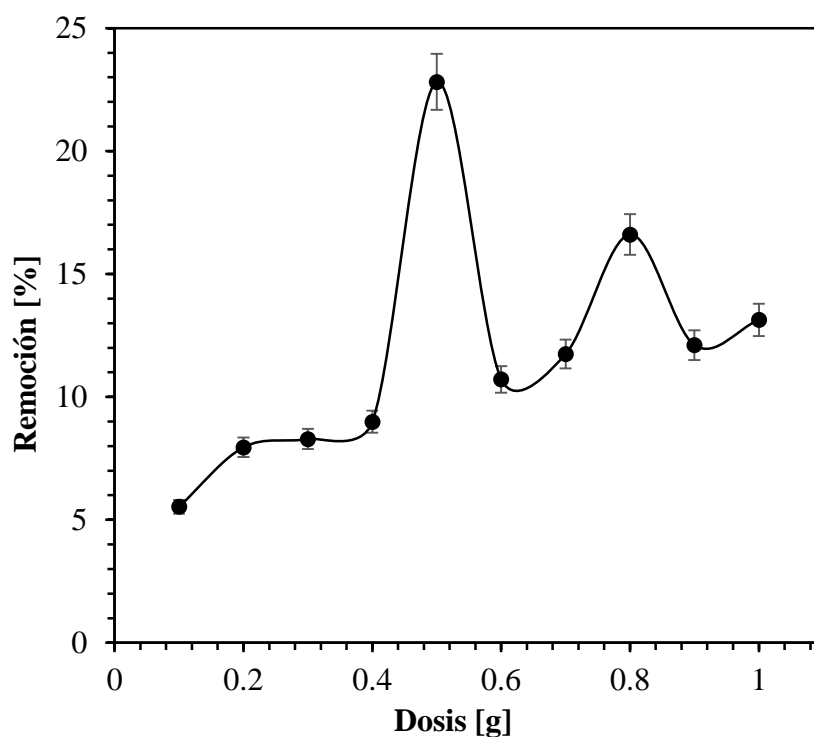
Tabla 4.12 Valores de los parámetros/constantes cinéticos de CAMP

MODELO CINÉTICO	CONSTANTES	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN [R]
Lagergren (Pseudo primer orden)	$K_L=0.1230 \text{ min}^{-1}$ $q_e=0.1891 \text{ mg/g}$	0.8310
Pseudo segundo orden	$K_2= 0.3334 \text{ g/mg*min}$ $q_e=0.3855 \text{ mg/g}$	0.8032
Elovich	$\alpha=49829.11 \text{ mg/g*min}$ $\beta=113.9902 \text{ g/mg}$	0.7334

#### 4.2.2 Efecto de la dosis de adsorbente

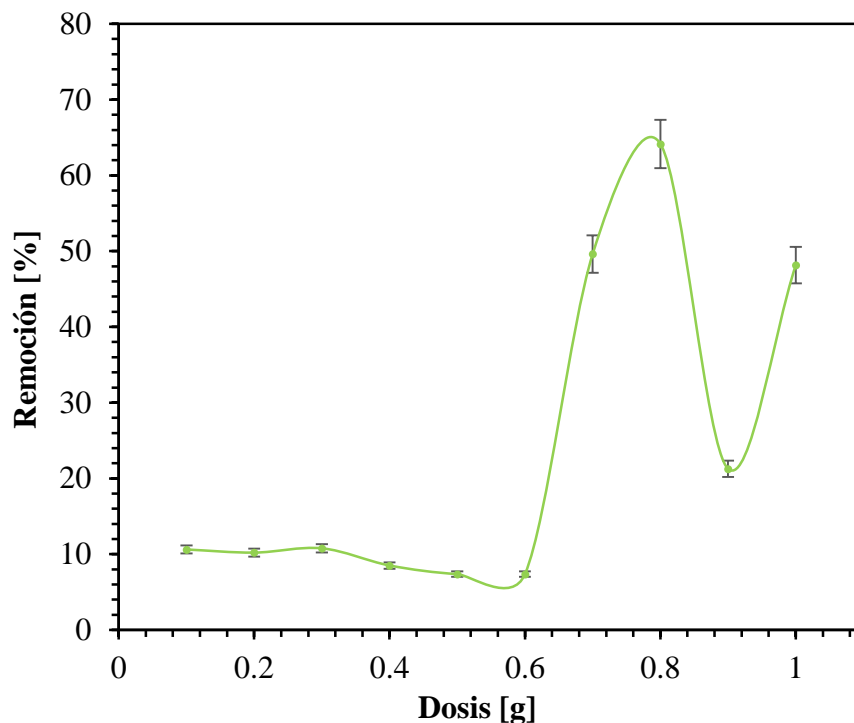
El efecto que tiene la dosis de CAP se llevó a cabo con un tiempo de equilibrio de 120 min, pH, temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y una velocidad de agitación de 100 rpm donde se observó (Figura 4.16) que al incrementar la dosis hasta 0.5 g de adsorbente se alcanzaba un 22.8142 % de

remoción de fluoruro, que bajo las condiciones experimentales antes mencionadas representa la mayor disminución de concentración de fluoruros respecto con las demás dosis empleadas.



*Figura 4.16 Dosis para CAP.*

En el caso del material modificado (CAMP) se realizó un experimento de efecto de dosis de adsorbente con las mismas condiciones de pH, temperatura y velocidad de agitación que CAP, sin embargo, se utilizó el tiempo de 180 min resultante de la cinética para este material. En la Figura 4.17 se aprecia que a concentraciones menores de 0.6 g de CAMP la remoción de fluoruro tiende al 7%, a partir de los 0.7 g de adsorbente se comienza a incrementar el porcentaje de remoción, hasta alcanzar el mayor decremento de concentración de fluoruro a los 0.8 g de CAMP.



*Figura 4.17 Dosis de CAMP.*

### **4.2.3 Influencia de pH y temperatura**

Los valores de las respuestas (porcentaje de remoción de F<sup>-</sup>) del diseño experimental empleado para conocer la influencia del pH y temperatura de CAP y CAMP se muestran en el ANEXO 2. Estos resultados fueron analizados obteniendo que en el caso de CAP (Figura 4.18) hay un porcentaje mayor de remoción con un pH de 7 que a un pH de 5, esto se asocia con el resultado obtenido de IEP de CAP que indica que a pH menores y cercanos de 7.7 la carga en solución del material queda positiva atrayendo en mayor forma al anión. Con lo que respecta a la temperatura podemos observar que para un pH de 7 al incrementar la temperatura a 35 y 40°C decrece gradualmente la remoción, obteniendo así que bajo estas condiciones de pH 7 CAP tiene su máxima remoción a los 25 °C.

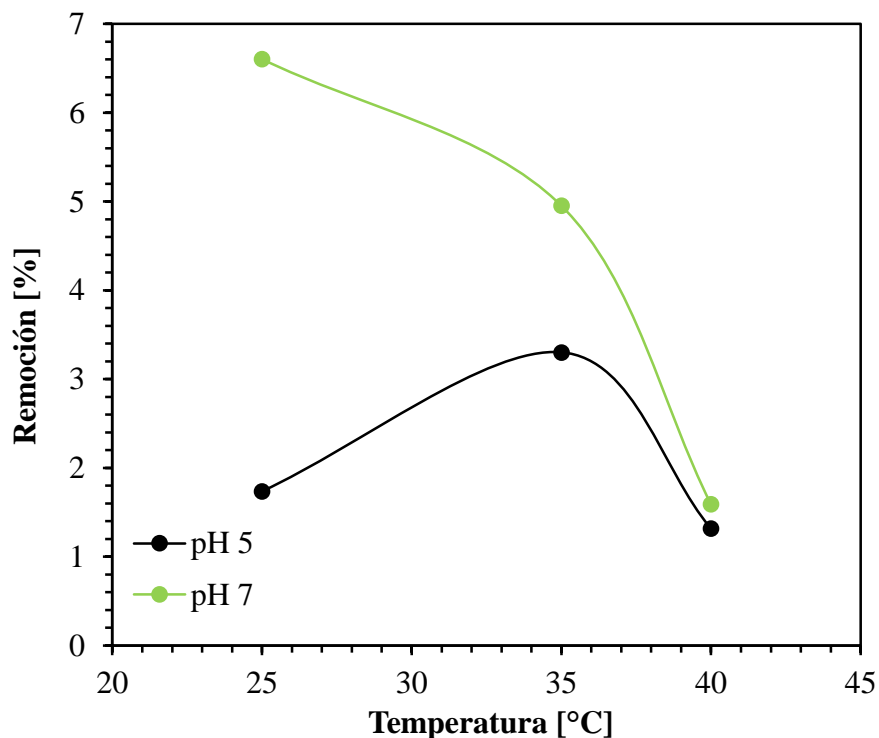


Figura 4.18 Influencia de pH y temperatura para CAP.

En el caso de CAMP a un pH de 5 se observa que 25°C se alcanza una remoción del 36.51% pero a medida en que la temperatura incrementa a 35°C su capacidad de remover al fluoruro decrece al 16 % y aumenta a un 29.38 % al alcanzar los 40°C. Con lo que respecta al su comportamiento a pH 7 la remoción tiene su máximo valor a los 40° y disminuyendo conforme baja a 25° teniendo valores entre 18 y 21.4%. De acuerdo al diseño experimental las condiciones para ambos materiales se presentan en la Tabla 4.13 sin embargo para fines de comparación en los experimentos de las isotermas de adsorción se decidió optar por realizarlos a 25°C y un pH de 7 para CAMP y CAP.

Tabla 4.13 Resultado de los diseños experimentales.

	CAP		CAMP	
	Temperatura	pH	Temperatura	pH
Diseño 3 <sup>2</sup> combinado	25° C	7	25° C	5

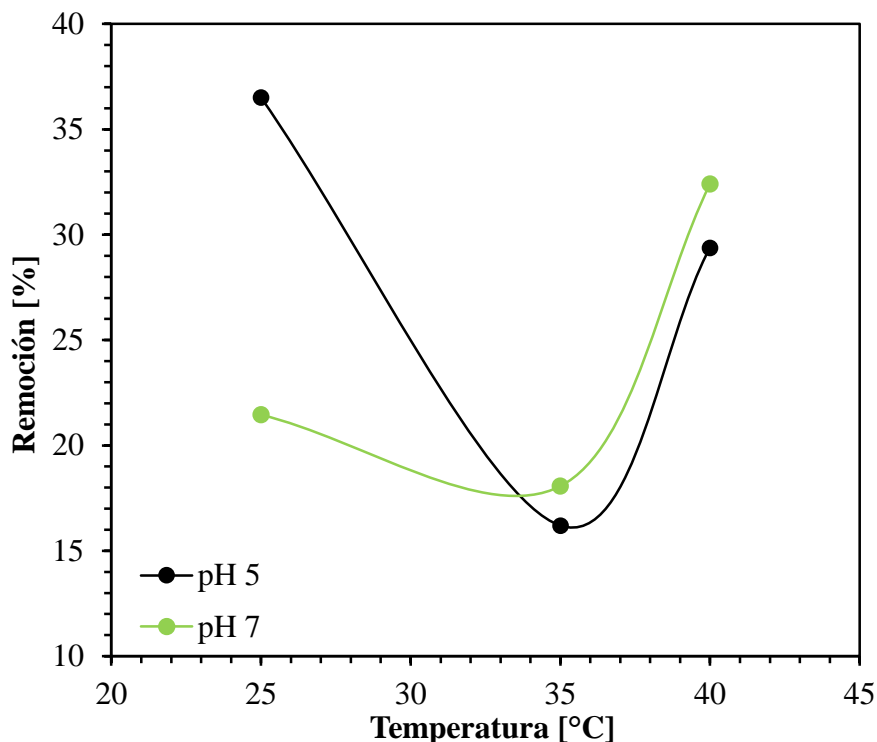


Figura 4.19 Influencia de pH y temperatura para CAMP.

#### 4.2.4 Isotermas de adsorción

De acuerdo con los resultados obtenidos se realizaron los isotermas de adsorción de fluoruro con un intervalo de concentraciones de 10-1100 mg/L de NaF con una temperatura de 25 °C, pH de 5 y una agitación de 100 rpm. La dosis utilizada fue de 0.5 y 0.8 g de CAP y CAMP respectivamente. La Figura 4.20 representa las isotermas de CAP y CAMP resultantes la cual indica que comparado con CAP, el material modificado con el CaCl<sub>2</sub> (CAMP ) tiene una tendencia a remover en mayor proporción al fluoruro. El comportamiento de CAMP está asociado al modelo empírico de Koble-Corrigan (Tabla 4.14) donde la adsorción es heterogénea y en monocapa, sin embargo se observa que entre las concentraciones de 10 a 200 mg F/L la forma corresponde a un isoterma Tipo I que de acuerdo a la IUPAC corresponde a la adsorción en sólidos microporosos donde el límite de adsorción está determinado por el volumen accesible frente al tamaño de poro; a concentraciones mayores de los 200 mg F/L CAMP presenta una forma escalonada de isoterma Tipo VI donde la

adsorción es en multicapa sobre una superficie no porosa, cada escalón representa una capa adsorbida.

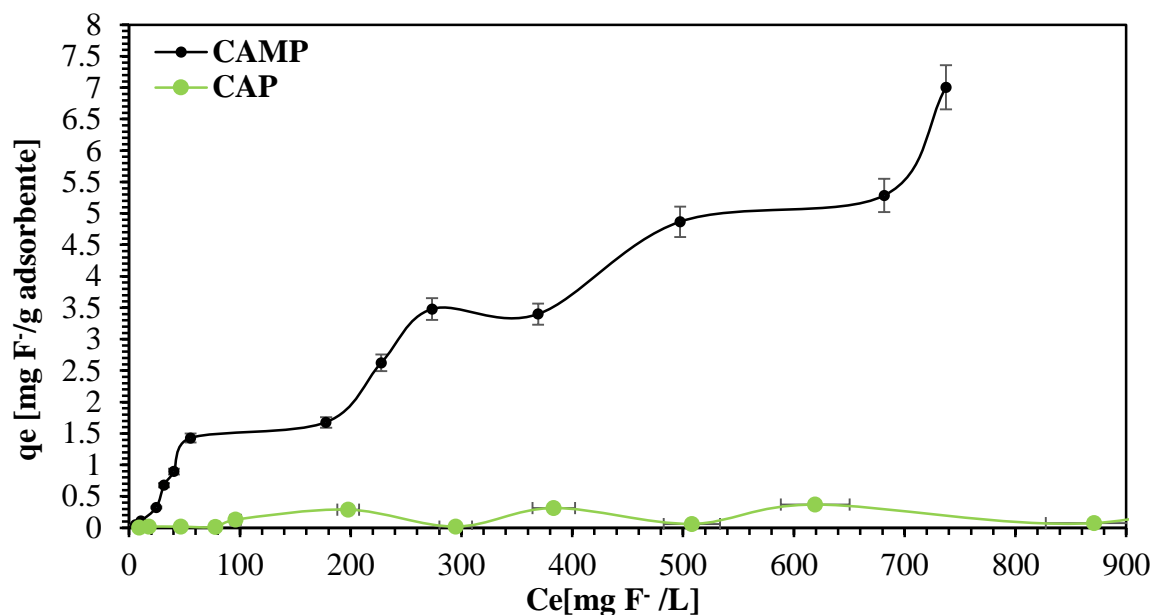


Figura 4.20 Isoterma de adsorción de CAMP y CAP.

Tabla 4.14 Valores de parámetros/constantes de isoterma de adsorción de CAMP.

MODELO ISOTERMA	CONSTANTES	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN [R]
Langmuir	qo=13.31957 b=0.001165	0.9463
Freundlich-Langmuir	K=0.344735 n=0.435998 a=0.000006	0.9103
Koble-Corrigan	A=0.176093 n=0.427235	0.9610
Freundlich	B=-0.032281 -----	-----

## 5 CONCLUSIONES

- La obtención de carbón activado de cáscara de aguacate (CAP) es una alternativa viable por su porcentaje de rendimiento comparado con carbones activados obtenidos a partir de desechos agroindustriales.
- CAP no es un adsorbente para aniones como el fluoruro, sin embargo, presenta características fisicoquímicas de pH, punto isoelectrico, contenido de grupos superficiales asociados a carbones activados utilizados para la adsorción de cationes.
- La modificación del carbón de la cáscara de aguacate con el  $\text{CaCl}_2$  incrementa el área superficial, el contenido de grupos de superficie y la adsorción de  $\text{F}^-$  en solución acuosa.
- Los principales grupos involucrados en la adsorción de  $\text{F}^-$  con CAMP son los carbonatos, carbonilos, carboxilos e hidroxilos.
- La adsorción de fluoruro para CAMP indica que es un fenómeno de superficie al ajustarse al modelo cinético de primer orden y al relacionarse con el modelo de Koble-Corrigan.
- El carbón modificado presenta porcentajes de remoción de fluoruros de hasta el 76.32% con una concentración inicial de 200 mg/L, a 25°C y pH 5, por lo que puede considerarse como una alternativa para la adsorción de fluoruros.

## ***REFERENCIAS***

- Alarcón-Herrera, María Teresa et al. 2013. “Co-Occurrence of Arsenic and Fluoride in Groundwater of Semi-Arid Regions in Latin America: Genesis, Mobility and Remediation.” *Journal of Hazardous Materials* 262:960–69.
- Alfaro, R. et al. 2002. “Radon Behavior in Springs and Wells around Cuitzeo Lake, Lerma River Basin, Mexico.” *Geofísica Internacional* 41(4):439–45.
- Alvares, Liana et al. 2011. “Phenol Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon Produced from Avocado Kernel Seeds.” *Chemical Engineering Journal* 174(1):49–57.
- ATSDR. 2003. *ToxFAQs<sup>TM</sup>: Fluoruros, Fluoruro de Hidrógeno y Flúor*.
- Bansal, Roop; and Meenakshi Goyal. 2005. *Activated Carbon Adsorption*. edited by T. & Francis.
- Bhatnagar, Amit, Eva Kumar, and Mika Sillanpää. 2011. “Fluoride Removal from Water by Adsorption-A Review.” *Chemical Engineering Journal* 171(3):811–40.
- Birkle, P. and B. Merkel. 2000. “ENVIRONMENTAL IMPACT BY SPILL OF GEOTHERMAL FLUIDS AT THE GEOTHERMAL FIELD OF LOS AZUFRES, MICHOACÁN, MEXICO.” *CEUR Workshop Proceedings* 1621(December):36–43.
- Boehm, H. P. 1994. “Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons.” *Carbon* 32(5):759–69.
- Carrasco-Núñez, Gerardo et al. 2015. “A New Geothermal Exploration Program at Los Humeros Volcanic and Geothermal Field ( Eastern Mexican Volcanic Belt ).” *World Geothermal Congress 2015* (April):19–25.
- Cha, Jin Sun et al. 2016. “Production and Utilization of Biochar: A Review.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 40:1–15.
- Corral-Capulin, N. G., A. R. Vilchis-Nestor, E. Gutiérrez-Segura, and M. Solache-Ríos. 2018. “The Influence of Chemical and Thermal Treatments on the Fluoride Removal from Water by Three Mineral Structures and Their Characterization.” *Journal of Fluorine Chemistry* 213(April):42–50.

- Cortés-Martínez, Raúl. 2007. *Efecto de La Modificación de Una Zeolita Natural Mexicana En La Sorción de Cadmio y 4-Clorofenol*.
- Dhillon, Ankita, Surendra Prasad, and Dinesh Kumar. 2017. "Recent Advances and Spectroscopic Perspectives in Fluoride Removal." *Applied Spectroscopy Reviews* 52(3):175–230.
- Edmunds, W. Mike and Pauline L. Smedley. 1992. "Fluoride in Natural Waters - Springer." *Essentials of Medical Geology* 1–44.
- Edwards, Ian A. S. et al. 1989. *Introduction to Carbon Science*. First. Butterworth & Co.
- Elizalde-González, P. and Alejandra A. Pela. 2007. "Characterization of Adsorbent Materials Prepared from Avocado Kernel Seeds : Natural , Activated and Carbonized Forms." 78:185–93.
- Figuroa, Jorge G., Isabel Borrás-Linares, Jesús Lozano-Sánchez, Rosa Quirantes-Piné, and Antonio Segura-Carretero. 2018. "Optimization of Drying Process and Pressurized Liquid Extraction for Recovery of Bioactive Compounds from Avocado Peel By-Product." *Electrophoresis* 1–27.
- Gómez-Vasconcelos, Martha Gabriela, Víctor Hugo Garduño-Monroy, José Luis Macías, Paul W. Layer, and Jeff A. Benowitz. 2015. "The Sierra de Mil Cumbres, Michoacán, México: Transitional Volcanism between the Sierra Madre Occidental and the Trans-Mexican Volcanic Belt." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 301:128–47.
- Goodarzi, Fatemeh et al. 2016. "The Prevalence of Dental Fluorosis and Exposure to Fluoride in Drinking Water: A Systematic Review." *JODDD Journal of Dental Research Dental Clinics Dental Prospects J Dent Res Dent Clin Dent Prospect* 10(103):127–35.
- Gorchev, H. G. and G. Ozolins. 2011. "WHO Guidelines for Drinking-Water Quality." *WHO Chronicle* 38(3):104–8.
- Huízar Álvarez, Rafael, J. Joel Carrillo Rivera, and Faustino Juárez. 2016. "Fluoruro En El Agua Subterránea: Niveles, Origen y Control Natural En La Región de Tenextepango, Morelos, México." *Investigaciones Geográficas, Boletín Del Instituto de Geografía* 2016(90):40–58.

- Inyang, Mandu I. et al. 2016. "A Review of Biochar as a Low-Cost Adsorbent for Aqueous Heavy Metal Removal." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46(4):406–33.
- Iriel, Analia, Stijn P. Bruneel, Nahuel Schenone, and Alicia Fernández Cirelli. 2018. "The Removal of Fluoride from Aqueous Solution by a Lateritic Soil Adsorption: Kinetic and Equilibrium Studies." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 149(November 2017):166–72.
- Jadhav, Sachin V. et al. 2015. "Arsenic and Fluoride Contaminated Groundwaters: A Review of Current Technologies for Contaminants Removal." *Journal of Environmental Management* 162:306–25.
- Jiménez-Becerril, J. and Marcos Solache-Ríos. 2012. "Fluoride Removal from Aqueous Solutions by Boehmite." *Water, Air, and Soil Pollution* 223(3):1073–78.
- Kang, Feiyu, Yern Seung Kim, and Chong Rae Park. 2016. *Chapter 13 – Titration Method for the Identification of Surface Functional Groups*. Tsinghua University Press Limited.
- Khan, S. M. Mazhar Nazeem and A. Ravikumar. 2013. "Role of Alkalinity for the Release of Fluoride in the Groundwater of Tiruchengode Taluk, Namakkal District, Tamilnadu, India." *Chemical Science Transactions* 2(S1):302–8.
- Kwiatkowski, J. F. 2011. *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications*.
- Macías-Pérez, M. C., M. A. Lillo-Ródenas, A. Bueno-López, C. Salinas-Martínez de Lecea, and A. Linares-Solano. 2008. "SO<sub>2</sub> Retention on CaO/Activated Carbon Sorbents. Part II: Effect of the Activated Carbon Support." *Fuel* 87(12):2544–50.
- Márquez-Mendoza, Sludge S., M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, and E. Gutiérrez-Segura. 2012. "Fluoride Removal from Aqueous Solutions by a Carbonaceous Material from Pyrolysis of Sewage." *Water, Air, and Soil Pollution* 223(5):1959–71.
- Marsh, H. and F. Rodríguez-Reinoso. 2006. *Characterization of Activated Carbon*.
- Mašek, Ondřej, Peter Brownsort, Andrew Cross, and Saran Sohi. 2013. "Influence of Production Conditions on the Yield and Environmental Stability of Biochar." *Fuel* 103:151–55.

- Mekonnen, Elsay, Menberu Yitbarek, and Tesfaye Refera Soreta. 2015. "Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cr ( VI ) onto Some Selected Local Adsorbents." 45–52.
- Mendoza-Román, Mara Elena. 2018. "Adsorción de Colorantes Textiles Aniónicos y Catiónicos En Soluciones Acuosas."
- Mondragón, Pedro. 2017. *Espectroscopia Ir*. Vol. 32.
- Netzahuatl Muñoz, Alma Rosa, Gabriela Pineda-Camacho, Blanca Estela Barragán-Huerta, and Eliseo Cristiani-Urbina. 2010. "EVALUACIÓN DE LA CÁSCARA DEL AGUACATE PARA LA REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE Y CROMO TOTAL DE SOLUCIONES ACUOSAS. (Spanish)." *CENIC. Ciencias Químicas* 41:1–10.
- Oickle, Alicia M., Sarah L. Goertzen, Katelyn R. Hopper, Yasmin O. Abdalla, and Heather A. Andreas. 2010. "Standardization of the Boehm Titration: Part II. Method of Agitation, Effect of Filtering and Dilute Titrant." *Carbon* 48(12):3313–22.
- Palma, Carolyn, Lucia Lloret, Antonio Puen, Maira Tobar, and Elsa Contreras. 2016. "Chinese Journal of Chemical Engineering Production of Carbonaceous Material from Avocado Peel for Its Application as Alternative Adsorbent for Dyes Removal." *CJCHE* 24(4):521–28.
- Preedy, V. R. 2015. *Fluorine. Chemistry, Analysis, Function and Effects*. edited by V. R. Preedy. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.
- Ramírez-Montoya, L. A. et al. 2014. "Preparation, Characterization and Analyses of Carbons with Natural and Induced Calcium Compounds for the Adsorption of Fluoride." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105:75–82.
- Reyes, Alejandro Baeza, Arturo Garcia. 2011. "Principios de Electroquímica Analítica." *Principios de Electroquímica Analítica* 1–77.
- Rodríguez, Mónica Hernández and Alexis Otero Calvis. 2017. "Características Físicoquímicas Del Carbón Activado de Conchas de Coco Physiochemical Characteristic of Activated Carbon of Coconut Shell Resumen Introducción." *Revista Cubana Química* 29(1):26–38.

- Rotta, Eliza Mariane et al. 2015. "Use of Avocado Peel (*Persea Americana*) in Tea Formulation: A Functional Product Containing Phenolic Compounds with Antioxidant Activity." *Acta Scientiarum. Technology* 38(1):23.
- Roy, Swapnila, Papita Das, Shubhalakshmi Sengupta, and Suwendu Manna. 2017. "Calcium Impregnated Activated Charcoal: Optimization and Efficiency for the Treatment of Fluoride Containing Solution in Batch and Fixed Bed Reactor." *Process Safety and Environmental Protection* 109:18–29.
- Ruggieri, F., J. Saavedra, J. L. Fernandez-Turiel, D. Gimeno, and M. Garcia-Valles. 2010. "Environmental Geochemistry of Ancient Volcanic Ashes." *Journal of Hazardous Materials* 183(1–3):353–65.
- SAGARPA. 2016. "Atlas 2016." 1–145.
- SAGARPA. 2011. "Monografía Del Aguacate."
- Sálazar-García Samuel, Medina-Carrillo Raquel Enequina, Álvarez-Bravo Arturo. 2016. "Evaluación Inicial de Algunos Aspectos de Calidad Del Fruto de Aguacate 'Has' producido En Tres Regiones de México." *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas* 7:277–89.
- Salazar-García, Samuel, Isidro José, Luis González-Durán, ; Luis, and Mario Tapia-Vargas. 2011. "Influencia Del Clima, Humedad Del Suelo Y Época De Floración Sobre La Biomasa Y Composición Nutricional De Frutos De Aguacate 'Hass' En Michoacán, México." *Revista Chapingo Serie Horticultura* 17(2):183–94.
- Salud, Secretaría de. 2015. *Manual Para El Uso de Fluoruros Dentales En La República Mexicana Manual Para El Uso de Fluoruros Dentales En La República Mexicana*.
- Sayili, Hasan, Fuat Güzel, and Yunus Önal. 2015. "Conversion of Grape Industrial Processing Waste to Activated Carbon Sorbent and Its Performance in Cationic and Anionic Dyes Adsorption." *Journal of Cleaner Production* 93:84–93.
- Sevilla, Universidad de. 2002. "Manual Del Carbón Activo." *Aula.Aguapedia.Org* 1–89.
- Sharma, k. Sanjay and Rashmi Sanghi. 2012. *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*. edited by S. K. Sharma and S. Rashmi. India: Springer.

- SIAP. 2016. "Atlas Agroalimentario 2016." 1.
- Sivasankar, V., S. Rajkumar, S. Muruges, and A. Darchen. 2012. "Tamarind (Tamarindus Indica) Fruit Shell Carbon: A Calcium-Rich Promising Adsorbent for Fluoride Removal from Groundwater." *Journal of Hazardous Materials* 225–226:164–72.
- Somorjal, Garbor A. and Yimin Li. 2011. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. 2nd Editio.
- Subsecretaría de Minería. 2017. "Perfil de Mercado de La Fluorita." 1–32.
- Tovar-García, Leonardo D. 2014. "Universidad Autónoma de San Luis Potosí . Universidad Autónoma de San Luis Potosí . Facultad de Economía ."
- Vázquez-Guerrero, Adriana, Ruth Alfaro-Cuevas-Villanueva, José Guadalupe Rutiaga-Quiñones, and Raúl Cortés-Martínez. 2016. "Fluoride Removal by Aluminum-Modified Pine Sawdust: Effect of Competitive Ions." *Ecological Engineering* 94:365–79.
- Yadav, Krishna Kumar, Neha Gupta, Vinit Kumar, Shakeel Ahmad Khan, and Amit Kumar. 2018. "A Review of Emerging Adsorbents and Current Demand for Defluoridation of Water: Bright Future in Water Sustainability." *Environment International* 111(November 2017):80–108.
- Yuh-Shan, HO. 2004. "Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions." 59(1):171–77.
- Zhao, Guixia, Xilin Wu, Xiaoli Tan, and Xiangke Wang. 2011. "Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review." *The Open Colloid Science Journal* 4(Ii):19–31.

## ***ANEXO 1 CURVA DE CALIBRACIÓN***

La concentración de fluoruro en las muestras se calculó a partir de la curva de calibración de concentración del ion contra la lectura obtenida en el fluorometro, la cual se preparó a partir de una solución patrón de 100 mg/L de NaF y posteriormente se realizaron diluciones de concentración entre 0.5 a 20 mg/L. La curva obtenida (Figura 0.1) se ajusta mediante el método de mínimos cuadrados, se calcula la pendiente, el coeficiente de correlación y la ordenada al origen. Se sustituyen los datos en la Ecuación 0-1.

*Ecuación 0-1*

$$[F^-] = F.D. * \left[ \frac{y-b}{m} \right]$$

Donde:

$[F^-]$  = Concentración de fluoruro [mg/L].

$m$  y  $b$  = Constantes obtenidas del ajuste.

$y$  = Concentración marcada por el fluorometro [mg/L].

$F.D.$  = Factor de dilución.

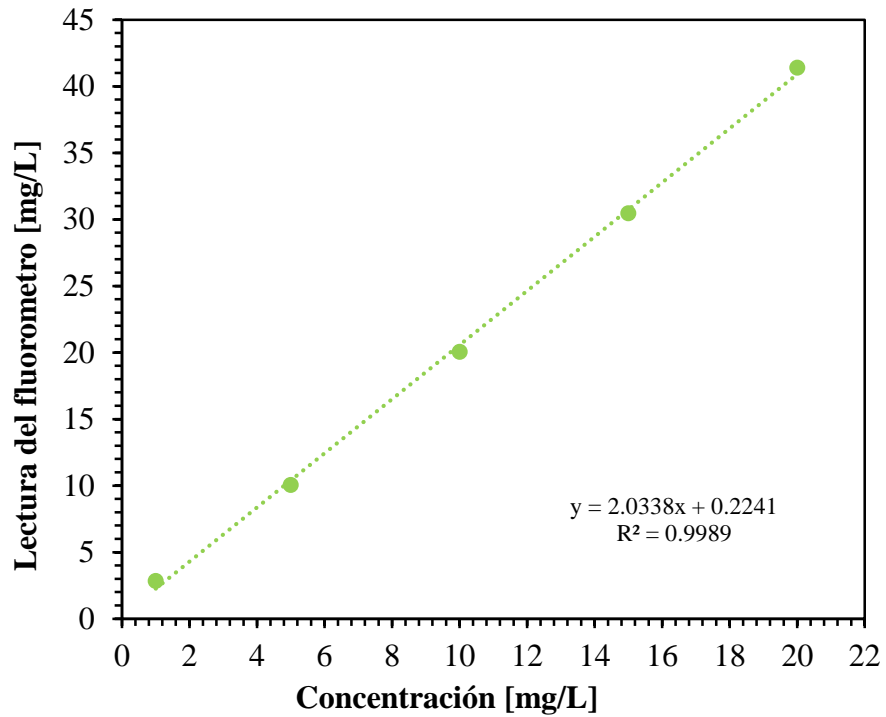


Figura 0.1 Curva de calibración para fluoruros.

## ANEXO 2

Tabla 0.1 Datos experimentales del diseño experimental.

Corrida	Temperatura	pH	CAMP	CAP
	[°C]		[% Remoción F <sup>-</sup> ]	[% Remoción F <sup>-</sup> ]
1	25	5	37.2058	2.6056
2	35	5	17.2136	2.4765
3	40	5	29.7491	1.32
4	25	7	21.1062	7.4295
5	35	7	17.3837	6.1913
6	40	7	32.4021	1.1939
7	25	5	37.2058	1.3028
8	35	5	16.2011	3.7148
9	40	5	28.6473	2.64
10	25	7	22.1615	6.1913
11	35	7	18.4126	4.953

12	40	7	33.4147	2.3878
13	25	5	35.1389	1.3028
14	35	5	15.1835	3.7148
15	40	5	29.7491	0
16	25	7	21.1062	6.1913
17	35	7	18.4123	3.7148
18	40	7	31.3895	1.1939

