

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIUDAD JUÁREZ
INSTITUTO DE CIENCIAS BIOMÉDICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO-BIOLÓGICAS



DESARROLLO DE COMPÓSITOS CERÁMICOS NANOESTRUCTURADOS
PARA REMOCIÓN DE METALES EN SISTEMAS ACUOSOS

TESIS

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

QUÍMICO-BIOLÓGICAS

Presenta

M. en C. JOSÉ HAFID ROQUE RUIZ

Cd. Juárez, Chihuahua, México

Marzo, 2020

APROBACIÓN DE LA TESIS

“Desarrollo de compósitos cerámicos nanoestructurados para remoción de metales pesados en sistemas acuosos”, reporte de investigación preparado por José Hafid Roque Ruiz como requerimiento parcial para obtener el grado de

DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

ha sido aprobado y aceptado por:

Dr. Simón Yobanny Reyes López

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Jonatan Torres Pérez

ASESOR

Dr. Jose Rurik Farias Mancilla

ASESOR

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo

ASESOR

Dra. Mónica Galicia García

ASESOR

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

DESARROLLO DE COMPÓSITOS CERÁMICOS NANOESTRUCTURADOS PARA REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN SISTEMAS ACUOSOS

Se permite el uso académico de información contenida en esta tesis, siempre y cuando se otorgue el crédito correspondiente al autor. Para la reproducción parcial o total de este documento con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita de las autoridades que avalan esta tesis.

Dr. Juan Pedro Flores Margez

COORDINADOR DE DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

Dr. José Alberto López Díaz

JEFE DEL DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

C.D. Salvador Nava Martínez

DIRECTOR DEL INSTITUTO DE CIENCIAS BIOMÉDICAS

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

“DESARROLLO DE COMPÓSITOS CERÁMICOS NANOESTRUCTURADOS PARA REMOCIÓN DE METALES EN SISTEMAS ACUOSOS”

Elaborado por: José Hafid Roque Ruiz

En el presente trabajo fueron obtenidas fibras de alúmina y de hidroxiapatita-sílice por medio del proceso sol-gel y la técnica de electrohilado y se estudió su capacidad para adsorber metales pesados. El diámetro promedio de las fibras en verde fue de 400 ± 100 nm para las fibras de alúmina y 250 ± 65 nm para las fibras de hidroxiapatita-sílice. Las fibras de alúmina preparadas con una mayor relación molar de nitrato de aluminio son más estables y mantienen su morfología. El diámetro promedio de las fibras tratadas térmicamente es de 153 ± 39 nm. Las fibras de alúmina con la mayor relación molar tratadas a 800°C (S6 800) están conformadas por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que las fibras tratadas a 1600°C (S6 1600) se componen de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. El proceso de adsorción de Cd (II) y Pb (II) utilizando las fibras de alúmina sigue el modelo de Freundlich, por lo que la adsorción tiene lugar sobre una superficie heterogénea. Las fibras de alúmina S6 800 mostraron la mayor capacidad de adsorción de plomo (24.04 mg/g) y cadmio (67.81 mg/g). El comportamiento cinético sigue el modelo de Pseudo-segundo orden. Las fibras de hidroxiapatita-sílice tratadas térmicamente presentaron un diámetro promedio de 150 ± 40 nm. El proceso de adsorción por las fibras de hidroxiapatita-sílice se ajusta al modelo de Freundlich, con una capacidad de adsorción de 466.98 y 93.30 mg/g de Pb (II) y Cd (II), respectivamente. La cinética de adsorción sigue el modelo de pseudo-segundo orden, lo cual sugiere que el proceso de adsorción es de naturaleza química. Además, la adsorción de Cd (II) y Pb (II) ocurre principalmente por un proceso de intercambio iónico. Por lo tanto, las fibras de alúmina y de hidroxiapatita-sílice fabricadas por electrohilado representan un material eficiente para la remoción de cadmio y plomo presentes en medio acuoso.

CONTENIDO

| | |
|---|-----------|
| ÍNDICE DE CUADROS | 1 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 2 |
| INTRODUCCIÓN | 4 |
| HIPÓTESIS | 6 |
| OBJETIVO GENERAL | 7 |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 7 |
| FUNDAMENTOS TEORICOS Y ANTECEDENTES | 8 |
| METALES PESADOS | 8 |
| <i>Cadmio (Cd)</i> | 9 |
| <i>Plomo (Pb)</i> | 10 |
| <i>Normatividad mexicana</i> | 11 |
| MÉTODOS TRADICIONALES DE REMOCIÓN DE METALES | 12 |
| <i>Precipitación química</i> | 12 |
| <i>Intercambio iónico</i> | 14 |
| <i>Coagulación-floculación</i> | 15 |
| METODOLOGÍAS ALTERNATIVAS..... | 15 |
| <i>Filtración por membranas</i> | 15 |
| <i>Electrodeposición</i> | 16 |
| <i>Electrodialisis</i> | 17 |
| <i>Fotocatálisis</i> | 17 |
| <i>Adsorción</i> | 18 |
| Carbón activado | 19 |
| Adsorbentes de bajo costo..... | 19 |
| Bioadsorbentes | 19 |
| MATERIALES CERÁMICOS EN PROCESOS DE ADSORCIÓN | 22 |
| <i>Tipo de cerámicos en investigación</i> | 22 |
| Alúmina..... | 192 |
| Hidroxiapatita..... | 194 |
| AVANCES DE INVESTIGACIÓN EN CERÁMICOS..... | 25 |
| PROCESO SOL-GEL | 32 |
| PROCESO DE ELECTROHILADO | 33 |
| NECESIDAD DE INVESTIGACIÓN..... | 35 |
| MATERIALES Y MÉTODOS | 37 |
| DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN | 37 |
| <i>Alúmina (Al₂O₃)</i> | 39 |
| Preparación de soluciones precursoras..... | 39 |
| Obtención de fibras por electrohilado | 380 |
| Caracterización..... | 381 |

| | |
|--|--------------------------------------|
| <i>Hidroxiapatita</i> $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ | 383 |
| Preparación de soluciones precursoras..... | 383 |
| Obtención de fibras por electrohilado | 384 |
| Tratamiento térmico | 385 |
| Caracterización..... | 385 |
| <i>Estudios de equilibrio de adsorción de metales pesados en fibras de alúmina (Al_2O_3) y en fibras de hidroxiapatita-sílice ($HA-SiO_2$)</i> | 387 |
| <i>Estudio Cinético de la adsorción de metales pesados por las fibras cerámicas utilizadas</i> | 49 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.0 |
| ALÚMINA (Al_2O_3) | ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.0 |
| <i>Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)</i> ... Error! Bookmark not defined.1 | |
| <i>Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de fibras a 100°C</i> | Error! Bookmark not defined.4 |
| <i>Análisis Térmicos</i> | Error! Bookmark not defined.5 |
| <i>Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de muestras tratadas térmicamente</i> | 58 |
| <i>Espectroscopia Infrarroja (FTIR) de muestras tratadas térmicamente</i> | 68 |
| <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i> | 73 |
| <i>Fisorción de nitrógeno (N_2) por la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET)</i> | 75 |
| <i>Estudios de equilibrio de adsorción</i> | 76 |
| <i>Estudios cinéticos de adsorción de metales pesados</i> | 84 |
| HIDROXIAPATITA HA $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ | 87 |
| <i>Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)</i> | 87 |
| <i>Fisorción de nitrógeno (N_2) por la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET)</i> | 89 |
| <i>Análisis Térmicos</i> | 90 |
| <i>Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de las fibras de hidroxiapatita-sílice</i> | 93 |
| <i>Difracción de Rayos X (DRX) de las fibras de hidroxiapatita-sílice tratadas térmicamente</i> | 94 |
| <i>Estudios cinéticos de adsorción de metales pesados</i> | 95 |
| <i>Estudios de equilibrio de adsorción</i> | 99 |
| CONCLUSIONES | 104 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 106 |

ÍNDICE DE CUADROS

| | |
|---|-----|
| Cuadro 1. Límites máximos permisibles de metales pesados y cianuros en bienes nacionales según la NOM-001-SEMARNAT-1996..... | 12 |
| Cuadro 2. Relaciones molares de reactivos utilizados en la preparación de soluciones precursoras para la obtención de fibras de alúmina por el método sol-gel y electrohilado. | 40 |
| Cuadro 3. Diámetro promedio y desviación estándar (nm) de las muestras de alúmina en las distintas etapas del tratamiento térmico..... | 65 |
| Cuadro 4. Constantes de equilibrio de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd (II) y Pb (II) por las fibras S6 800 y S6 1600..... | 81 |
| Cuadro 5. Factor de separación (R_L) calculado para el proceso de adsorción de Cd (II) y Pb (II) utilizando las fibras S6 800 (γ - Al_2O_3) y S6 1600 (α - Al_2O_3). | 83 |
| Cuadro 6. Parámetros cinéticos de los modelos aplicados a la adsorción Cd (II) y Pb (II) por las fibras S6 800 y S6 1600. | 87 |
| Cuadro 7. Parámetros cinéticos de los modelos aplicados a la adsorción de Cd (II) y Pb (II) por las fibras cerámicas de hidroxiapatita-sílice..... | 99 |
| Cuadro 8. Parámetros calculados de los modelos de isothermas de Langmuir y de Freundlich para la adsorción de Cd (II) y Pb (II) por fibras cerámicas de HA-SiO ₂ | 104 |
| Cuadro 9. Factor de separación (R_L) calculado para el proceso de adsorción de Cd (II) y Pb (II) utilizando las fibras de hidroxiapatita-sílice (HA-SiO ₂). | 105 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Equipo de electrohilado empleado en la fabricación de fibras polímero-cerámico a partir de las soluciones precursoras (Laboratorio de Materiales Híbridos Nanoestructurados D1-201). | 41 |
| Figura 2. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras deshidratadas a 100°C obtenidas a partir de distintas soluciones precursoras: a) S1; b) S2; c) S3; d) S4; e) S5; f) S6. Todas las micrografías fueron observadas a 10,000X..... | 53 |
| Figura 3. Espectros infrarrojos de las fibras tratadas a 100°C que fueron obtenidas a partir de diferentes soluciones precursoras. | 55 |
| Figura 4. Evolución térmica de las fibras precursoras caracterizadas por distintas técnicas: a) ATG; b) ATD (rojo) y CDB (azul). Análisis realizados entre 25 y 1400°C, con una rampa de calentamiento de 20°C/min en atmosfera de aire..... | 58 |
| Figura 5. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras tratadas a 800°C: a) S1 50,000x; b) S2 50,000x; c) S3 10,000x; d) S4 10,000x; e) S5 20,000x; f) S6 20,000x..... | 61 |
| Figura 6. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras tratadas a 1600°C: a) S1 4,500x; b) S2 5,000x; c) S3 5,000x; d) S4 5,000x; e) S5 11,000x; f) S6 10,000x. | 64 |
| Figura 7. Espectro obtenido por Energía Dispersiva de Rayos X de: a) fibras en verde y b) muestras tratadas a 1600°C..... | 66 |
| Figura 8. Espectros infrarrojos de las fibras tratadas térmicamente a: a) 800°C y b) 1600°C, obtenidas a partir de diferentes soluciones precursoras.. | 69 |
| Figura 9. Evolución térmica de las fibras precursoras observada por medio de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)..... | 72 |
| Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de las fibras de alúmina obtenidas por medio de tratamiento térmico a: a) 800°C; y b) 1600°C. | 74 |
| Figura 11. Isotermas de Adsorción de Cd (II) por las fibras de alúmina S6 800 (γ -Al ₂ O ₃) y S6 1600 (α -Al ₂ O ₃). Las líneas representan la isoterma de Freundlich. | 80 |
| Figura 12. Isotermas de Adsorción de Pb (II) por las fibras de alúmina S6 800 (γ -Al ₂ O ₃) y S6 1600 (α -Al ₂ O ₃). Las líneas representan la isoterma de Freundlich. | 81 |
| Figura 13. Modelos cinéticos de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de Cd (II) por las fibras de alúmina S6 800 (γ -Al ₂ O ₃) y S6 1600 (α -Al ₂ O ₃). | 86 |
| Figura 14. Modelos cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de Pb (II) por las fibras de alúmina S6 800 (γ -Al ₂ O ₃) y S6 1600 (α -Al ₂ O ₃). | 86 |
| Figura 15. Imagen de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las fibras en verde observadas a: a) 5000X y b) 20,000X; y de las fibras después del tratamiento térmico a 900°C: c) 5000X y d) 20,000X. | 89 |

| | |
|--|-----|
| Figura 16. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno BET de las fibras de hidroxiapatita-sílice tratadas a 900°C..... | 90 |
| Figura 17. Análisis Termogravimétrico (ATG) de las fibras precursoras de hidroxiapatita-sílice, realizado entre 25 y 1400°C con rampa de 20°C/min. La línea negra representa el cambio en peso, mientras que la línea roja representa la derivada del peso. | 92 |
| Figura 18. Termogramas de Calorimetría Diferencial de Barrido (línea negra) y Análisis Térmico Diferencial (línea azul) de las fibras precursoras de hidroxiapatita-sílice. | 92 |
| Figura 19. Espectro Infrarrojo de las fibras de hidroxiapatita-sílice en verde (línea negra) y tratadas térmicamente (línea roja)..... | 94 |
| Figura 20. Patrón de Difracción de Rayos X (DRX) de las fibras de hidroxiapatita-sílice tratadas térmicamente..... | 95 |
| Figura 21. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado a la adsorción de iones de metales pesados utilizando fibras de HA-SiO ₂ : a) adsorción de Cd (II) y b) adsorción de Pb (II)..... | 98 |
| Figura 22. Isothermas de adsorción de iones de metales pesados por las fibras cerámicas de HA-SiO ₂ : a) isoterma de adsorción de Cd (II) y b) isoterma de adsorción de Pb (II). Las líneas representan la isoterma de Freundlich..... | 102 |

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados presentes en medio acuoso se originan de fuentes naturales, como la lixiviación de rocas y minerales, y de distintas fuentes antropogénicas (Järup, 2003). Los metales son elementos ampliamente utilizados en procesos industriales como la galvanoplastia, fabricación de pigmentos y baterías, y procesos de electro-platinado. La presencia de metales pesados en medios acuáticos como ríos, lagos y océanos es generada por emisiones y descargas no tratadas (Witek-Krowiak *et al.*, 2011; Tchounwou *et al.*, 2012). La incorporación de los metales pesados al medio y a las cadenas tróficas representa un serio problema ambiental, ya que no se biodegradan y tienden a acumularse en tejidos, causando enfermedades y daños metabólicos (Volesky, 2001). Con el fin de prevenir los efectos negativos de los metales pesados, distintas agencias ambientales han emitido normas que establecen los límites máximos permisibles de estos elementos. Por lo tanto, las industrias requieren de implementar metodologías que permitan controlar los niveles de metales pesados en sus efluentes y así ajustarse a la normatividad vigente (Unuabonah *et al.*, 2008; Witek-Krowiak *et al.*, 2011). Distintos métodos han sido empleados para tratar efluentes, como la precipitación química, intercambio iónico y coagulación-floculación. Sin embargo, estas tecnologías presentan ciertos inconvenientes, como altos costos y generación de grandes volúmenes de lodos.

A causa de lo anterior, se ha buscado desarrollar metodologías alternativas de bajo costo y alta eficiencia. La adsorción es una de las alternativas más importantes, ya que es un proceso eficiente y económico para la remoción de metales pesados en medio acuoso (Noogle, 1996). Además, la adsorción es de manejo sencillo y puede remover una gran variedad de contaminantes (Noogle, 1996; Witek-Krowiak *et al.*, 2011; Fu y Wang, 2011). Los materiales más utilizados en procesos de adsorción de metales pesados incluyen residuos agrícolas (Veglio y Beolchihi, 1997; Ho y McKay, 1998; Kratochvil y Volesky, 1998; Witek-Krowiak *et al.*, 2011; Feng *et al.*,

2011), carbón activado (Mouni *et al.*, 2011), biomasa, arcillas (Lin y Juang, 2002) y cerámicos (Peng *et al.*, 2015).

Recientemente se ha incrementado el interés en el uso de materiales cerámicos en procesos de adsorción. La alúmina es uno de los materiales cerámicos más importantes, ya que cuenta con variadas aplicaciones, como la fabricación de soportes catalíticos, dispositivos electrónicos, herramientas de corte, abrasivos, y recubrimientos contra la corrosión (Boumaza *et al.*, 2009). Otro material con uso potencial en adsorción es la hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, que es un cerámico de estructura hexagonal que se encuentra presente en huesos y dientes. Este material puede ser utilizado en procesos de adsorción, ya que es hidrofílico y presenta 2.6 grupos P-OH/nm² que actúan como sitios activos (Brundavanam *et al.*, 2015). En la superficie de los óxidos cerámicos se encuentran presentes sitios activos, como M-(OH)-(OH₂), los cuales intervienen en la adsorción de cationes metálicos. Además, los materiales cerámicos son estables en un amplio intervalo de pH y de temperatura (Fernandes-Macêdo *et al.*, 2007; Boumaza *et al.*, 2009; Boumaza *et al.*, 2010). Sin embargo, los cerámicos son utilizados principalmente en forma de partícula, lo cual conlleva desventajas como la formación de aglomerados, pérdida de área superficial y de sitios activos. Por esta razón se ha buscado realizar modificaciones, como el uso de materiales de soporte o estructuras como fibras cerámicas (Chand y Pakade, 2015). El electrohilado es una técnica que permite obtener fibras cerámicas para distintos fines, como los procesos de remoción (Bhardawaj y Kundu, 2010). Las fibras cerámicas son económicas, y permiten la adsorción de una mayor cantidad de metal por gramo de material, ya que la estructura de fibra continua evita las aglomeraciones y aumenta la eficiencia.

En el presente trabajo se evaluó la capacidad y la velocidad de adsorción de metales pesados por parte de fibras electrohiladas de dos materiales cerámicos, alúmina e hidroxiapatita, los cuales presentan un gran potencial en procesos de adsorción de contaminantes.

HIPÓTESIS

El uso combinado de técnicas de procesamiento cerámico y de obtención de fibras por electrohilado permitirá obtener un material nanoestructurado con propiedades físicas y químicas elevadas en procesos catalíticos y de remoción de metales

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una nueva ruta de obtención de materiales cerámicos con morfología fibrilar, combinando las técnicas de procesamiento cerámico y la técnica de electrohilado.

Objetivos específicos

Optimizar los parámetros de obtención de nanofibras de polímero-cerámico por electrohilado y parámetros de sinterización de fibras polímero-cerámico en la obtención de fibras cerámicas.

Obtener fibras cerámicas electrohiladas, compuestas de alúmina y de hidroxiapatita, con alta área superficial y porosidad.

Analizar las características tanto físicas, químicas y microestructurales de los nanocompositos cerámicos y polímero-cerámico obtenidos para su manipulación en el desarrollo de un dispositivo removedor de metales.

Evaluar el comportamiento cinético de adsorción de los nanocompositos cerámicos (alúmina e hidroxiapatita) y polímero-cerámico obtenidos para determinar la cantidad metal adsorbido por gramo de fibra con respecto al tiempo.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ANTECEDENTES

Metales Pesados

Los metales pesados constituyen un grupo de elementos que se caracterizan por poseer una densidad atómica mayor a 6 g/cm^3 y peso atómico de entre 63.5 y 200.6 g/mol (Fu y Wang, 2011). Estos elementos se encuentran presentes en suelo y agua dentro un amplio intervalo de concentraciones. Entre los metales con importancia ambiental y biológica pueden mencionarse el Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Hierro (Fe), Manganeseo (Mn), Mercurio (Hg), Molibdeno (Mo), Níquel (Ni), Plomo (Pb) y Zinc (Zn) y el metaloide Arsénico (As). De ellos, algunos son nutrientes esenciales, mientras otros generan problemas a causa de su toxicidad. Entre los efectos negativos que los metales pesados ejercen sobre la salud humana se encuentran daño renal y óseo (cadmio), daño neurológico (mercurio y plomo), cáncer de piel y pulmón, hiperqueratosis, cambios de pigmentación (arsénico) (Järup, 2003).

La toxicidad ejercida por los metales pesados puede variar en base al estado de oxidación en el que está presente. El pH del medio en el que los metales se encuentran es un factor que determina este estado de oxidación. De esta manera, los metales pueden estar presentes como iones solubles, carbonatos, óxidos o hidróxidos. Además, las diferentes formas químicas que adoptan los metales pesados poseen características particulares de disponibilidad y absorción por las plantas (Flores, 2008).

Entre los metales pesados de importancia ambiental destacan el cadmio (Cd) y el plomo (Pb). Las propiedades químicas, usos industriales y efectos en la salud causados por estos metales son descritos a continuación.

Cadmio (Cd)

El cadmio es un metal blanco brillante, dúctil, maleable y resistente a la corrosión, con densidad de 8.642 g/cm³. El cadmio es el componente principal en el mineral conocido como Greenockita, sin embargo, la principal fuente industrial es el refinado de menas de zinc, cobre y plomo, ya que este mineral es escaso. El cadmio es utilizado en el galvanizado de acero, la estabilización de Policloruro de vinilo (PVC), como pigmento en vidrio y plásticos (CdS, CdSe), elaboración de baterías Ni-Cd, además de formar parte de distintas aleaciones. Las baterías fabricadas con este metal se utilizan en herramientas y cámaras. El cadmio también se utiliza en chips, resistencias, detectores infrarrojos y semiconductores. Fenómenos como la erosión ocasionan el transporte de Cadmio hacia ríos y mares. Además, su tendencia a bioacumularse lo vuelve un contaminante de gran importancia ambiental (Saldívar, Tovar y Fortoul, 2004).

La absorción de este metal ocurre principalmente por vía oral y respiratoria. El consumo de alimentos contaminados con cadmio puede ocasionar irritación estomacal, náusea, vómito, diarrea, dolor muscular y abdominal y salivación. La distribución en el organismo humano ocurre por vía sanguínea y se almacena en hígado, riñones, glándulas salivales, páncreas, músculo y sistema nervioso central. La excreción ocurre a través de orina y heces fecales, aunque una pequeña cantidad puede ser eliminada a través de cabello y leche materna. El riñón es el órgano que se ve más afectado por la exposición a cadmio. Los principales efectos son proteinuria y pérdida de la capacidad de filtración. La exposición puede ocasionar efectos en el sistema respiratorio, como irritación faríngea, broncopulmonar y tos, principalmente en casos de exposición ocupacional. Además, es considerado como un posible agente causante de cáncer. Los efectos negativos producidos por este metal se presentan cuando su acumulación supera la capacidad de mecanismos metabólicos que conducen a su eliminación. Un mecanismo es llevado a cabo por la metalotioneína, que es una proteína presente en el organismo humano que ejerce un efecto protector

ante concentraciones bajas de cadmio, ya que posee grupos sulfhidrido (-SH) que forman complejos con metales divalentes como Zn^{+2} y Cd^{+2} , para ser eliminados en la orina (Saldívar, Tovar y Fortoul, 2004).

Plomo (Pb)

El Plomo (Pb) es un metal de color blanco azulado que se oxida rápidamente en presencia de aire. En estado puro el plomo elemento es maleable, poco dúctil y no es buen conductor de la electricidad. El peso atómico y la densidad de este elemento es de 207.19 g/mol y 11.35 g/cm³, respectivamente. Los estados de oxidación del plomo son +2 y +4. Además, resiste el ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico, sin embargo, puede disolverse lentamente en ácido nítrico. Al ser anfótero, el plomo puede formar sales en presencia de ácidos, y formar sales derivadas del ácido plúmbico. Las principales fuentes industriales de plomo son los minerales Galena (PbS), Cerusita (PbCO₃), Anglesita (PbSO₄) y el Óxido de plomo (PbO). Es encontrado con frecuencia en menas de uranio y torio, proveniente de su desintegración radioactiva. Uno de los compuestos que ha sido utilizado ampliamente es el “Blanco de plomo” $Pb_3(OH)_2CO_3$, el cual era empleado en la elaboración de pinturas, sin embargo, fue prohibido en la década de 1970 a causa de su toxicidad (Saldívar, Tovar y Namihira, 2004).

Los compuestos orgánicos Tetraetilo y Tetrametilo de plomo eran utilizados como antidetonantes de gasolina. El plomo es biodisponible en todas sus formas químicas y la exposición ocurre principalmente por vía respiratoria. La segunda vía de entrada es la oral, mientras que la absorción cutánea solo sucede cuando forma parte de compuestos orgánicos. Aproximadamente el 94% de la carga total de plomo en adultos se localiza en tejido óseo, mientras que en infantes solo el 73%. La excreción ocurre por medio de la orina, además de pequeñas cantidades eliminadas por cabello, lagrimas, saliva, heces y sudor. Durante el embarazo puede ser eliminado a través de leche materna o placenta (Saldívar, Tovar y Namihira, 2004).

Carrizales *et al* (2006) estudiaron los niveles de contaminación y la exposición infantil a plomo ocasionados por una fundidora localizada en la comunidad de Morales, San Luis Potosí. De las muestras de suelo analizadas, el 90% contenían una cantidad superior a 400 mg/kg de metal recomendados por USEPA. Por otra parte, la población más afectada son los niños de entre 3 y 6 años, quienes en promedio presentaron un nivel medio de 10 mg/dL de plomo en sangre. Por lo tanto, es necesario que en la zona se implementen técnicas que permitan la reducción de los niveles de plomo en el ambiente.

Normatividad mexicana

La normatividad vigente en México establece los límites máximos permisibles de metales pesados presentes en descargas de aguas residuales. Las principales son NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997. La primera trata de los límites máximos permisibles en descargas en aguas y bienes nacionales, mientras que la segunda y tercera establecen los límites permitidos en descargas a sistemas de alcantarillado (urbano o municipal) y aguas tratadas reutilizadas en servicios públicos. En el Cuadro 1 se muestran los límites máximos permisibles de varios metales pesados en descargas de aguas residuales. Además, los límites máximos permisibles de metales pesados y otros contaminantes en agua potable son indicados por la norma NOM-127-SSA1-1994. De acuerdo con la norma, los límites permisibles de plomo y cadmio son 0.01 y 0.005 mg/L, respectivamente.

Cuadro 1. Límites máximos permisibles de metales pesados y cianuros en bienes nacionales según la NOM-001-SEMARNAT-1996.

| Parámetros (mg/L) | Ríos | | | | Embalses naturales y artificiales | | | | | | Aguas costeras | | | | | |
|-------------------|-----------------------|-----|--------------------|-----|-----------------------------------|-----|-----------------------|-----|--------------------|-----|---|-----|------------|-----|-----------|-----|
| | Uso en riego agrícola | | Uso público urbano | | Protección de la vida acuática | | Uso en riego agrícola | | Uso público urbano | | Explotación pesquera, navegación y otros usos | | Recreación | | Estuarios | |
| | PM | PD | PM | PD | PM | PD | PM | PD | PM | PD | PM | PD | P | PD | PM | PD |
| Arsénico | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.2 |
| Cadmio | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.2 |
| Cianuros | 1.0 | 3.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 1.0 | 2.0 |
| Cobre | 4.0 | 6.0 | 4.0 | 6.0 | 4.0 | 6.0 | 4.0 | 6.0 | 4.0 | 6.0 | 4.0 | 6.0 | 4.0 | 6.0 | 4.0 | 6.0 |
| Cromo | 1.0 | 1.5 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 0.5 | 1.0 |
| Mercurio | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.00 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | 1 | 2 | 05 | 1 | 5 | 1 | 1 | 2 | 05 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Níquel | 2.0 | 4.0 | 2.0 | 4.0 | 2.0 | 4.0 | 2.0 | 4.0 | 2.0 | 4.0 | 2.0 | 4.0 | 2.0 | 4.0 | 2.0 | 4.0 |
| Plomo | 0.5 | 1.0 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.4 | 0.5 | 1.0 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.4 | 0.5 | 1.0 | 0.2 | 0.4 |
| Zinc | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 |

Métodos tradicionales de remoción de metales

Entre los métodos utilizados en la remoción de estos elementos se encuentran la precipitación química, intercambio iónico, adsorción, filtración con membranas y tratamientos electroquímicos (Fu y Wang, 2011). Estas metodologías se describen a continuación.

Precipitación química

Es el más utilizado por la industria debido a su sencillez y bajo costo de operación, y consiste en agregar reactivos que formen precipitados insolubles con los iones metálicos, los cuales son posteriormente separados por medio de sedimentación y filtración. Existen dos técnicas principales de precipitación química, la primera utiliza hidróxidos, mientras la segunda emplea sulfuros (Fu y Wang, 2011).

a) Precipitación de hidróxidos

Es la técnica de precipitación más utilizada y está basada en el hecho de que la solubilidad de varios iones metálicos disminuye en un rango de pH 8 y 11, convirtiéndose en hidróxidos. Los compuestos más utilizados en la precipitación de iones metálicos son el hidróxido de calcio Ca(OH)_2 e hidróxido de sodio NaOH . El hidróxido de calcio es el compuesto más utilizado en el tratamiento de agua residual de procesos mineros (Feng *et al.*, 2000) Además, puede mejorarse la precipitación agregando materiales que incrementen el tamaño de partícula, como las cenizas volantes. También pueden emplearse agentes coagulantes como alumbre, sales de hierro y polímeros orgánicos. Sin embargo, esta técnica presenta limitaciones, ya que genera grandes volúmenes de lodos difíciles de disponer, y el pH ideal para precipitar iones metálicos varía de acuerdo con el elemento en cuestión, además de que los hidróxidos formados son anfotéricos dependiendo del pH. Además, esta técnica solo es eficaz cuando se remueven concentraciones elevadas de iones metálicos (Dąbrowski *et al.*, 2004; Fu y Wang, 2011).

b) Precipitación por sulfuros

La principal ventaja de la precipitación por sulfuros consiste en que estos compuestos presentan menor solubilidad que los hidróxidos, y no son anfóteros. La baja solubilidad de los sulfuros permite una mayor remoción en un rango más amplio de pH. Además, los lodos de sulfuros metálicos son más densos que los lodos de hidróxidos, por lo cual son de más fácil manejo y disposición, y es un proceso más rápido que utilizando hidróxidos. Entre los compuestos utilizados se encuentra la Pirita (FeS), sulfuro de sodio (NaS), bisulfuro de sodio (NaHS) y sulfuro de calcio (CaS) (Feng *et al.*, 2000). Recientemente han sido empleadas bacterias sulforreductoras, que oxidan compuestos orgánicos y liberan H_2S , el cual reacciona con los iones metálicos y forman sulfuros insolubles. Sin embargo, el uso de sulfuros presenta desventajas, como la emisión de compuestos tóxicos

(H₂S) a bajo pH, y generación de coloides difíciles de separar por sedimentación o filtración. Además, el equipo necesario para el secado de los lodos requiere de espacio extra (Feng *et al.*, 2000; Fu y Wang, 2011). Una desventaja importante del uso de técnicas de precipitación radica en que los efluentes obtenidos contienen distintas sales, cuya concentración debe posteriormente disminuirse a límites aceptables, lo cual incrementa el costo (Feng *et al.*, 2000).

Intercambio iónico

Esta técnica posee ventajas como la capacidad de tratar grandes volúmenes de agua, eficiencia elevada y cinética rápida. Los compuestos utilizados son resinas, naturales y sintéticas, que intercambian cationes ambientalmente neutrales por los iones metálicos. Las más utilizadas presentan grupos sulfónicos (SO₃H) y carboxílicos (COOH). En este método influyen factores como pH, temperatura, concentración inicial, tiempo y carga iónica. Existen nuevos materiales para utilizarse en intercambio iónico que presentan selectividad por elementos específicos. Por ejemplo, resinas con grupos fosfónicos R-PO(OH)₂, aminofosfónicos NH₂-PO(OH)₂, e iminodiacetato NH(CH₂CO₂H)₂, presentan afinidad por plomo y cadmio. Resinas derivadas de N-(hidroxialquil) picolaminas presentan gran afinidad por el cobre a pH menor a 2 (Dąbrowski *et al.*, 2004).

Las resinas deben de ser regeneradas mediante tratamientos químicos una vez que su capacidad de intercambio se ha agotado, lo cual incrementa costos e incrementa la complejidad del procedimiento. Un material con uso potencial son las zeolitas, debido a su abundancia y bajo costo, por lo que pueden utilizarse en control de la contaminación y recuperación de metales (Cincotti *et al.*, 2006). El aprovechamiento de zeolitas en intercambio iónico permanece a nivel de laboratorio y se requieren más estudios para realizarlo a nivel industrial. Otro punto importante es que el intercambio iónico resulta costoso al tratar grandes volúmenes de agua a baja concentración de metales pesados (Fu y Wang, 2011).

Coagulación-floculación

La coagulación es un procedimiento que consiste en desestabilizar coloides empleando agentes como aluminio, sulfato ferroso y cloruro férrico, que neutralizan cargas y forman precipitados. Por otra parte, la floculación consiste en adicionar polímeros para así formar aglomerados a partir de las partículas presentes. Los floculantes más utilizados son el cloruro de polialuminio, sulfato poliférrico y poliacrilamida. Sin embargo, estas técnicas no remueven los iones metálicos completamente, por lo que es necesario complementar con otros procedimientos (Fu y Wang, 2011). Otra desventaja que este método presenta es la generación de una gran cantidad de lodos y sedimentos. Por ejemplo, de acuerdo con Dąbrowski *et al* (2004), cuando el cobre (II) y cadmio (II) están presentes en agua residual a una concentración de 0.1 g/dm^3 , el lodo resultante ocupa un volumen entre 9 y 10 veces mayor que el original.

Metodologías alternativas

Filtración por membranas

El tratamiento con membranas consiste en colocar capas delgadas de distintos materiales entre dos fases a través de las que ocurre un proceso de transporte tras aplicar una cantidad apropiada de fuerza. La fuerza comúnmente es proporcionada por una diferencia de presión o de concentración a ambos lados de la membrana. Existen tres tipos de separación por medio de membranas, los cuales son filtración, ultrafiltración y osmosis inversa, dependiendo, entre otros, del diámetro de poro. Las principales características que estas películas deben presentar son alta permeabilidad y selectividad, estabilidad química y térmica y baja velocidad de obstrucción (Benito *et al.*, 2004). Las principales ventajas del uso de membranas son alta eficiencia, fácil operación y mejor aprovechamiento del espacio. Además, la eficiencia de esta técnica puede ser mejorada mediante la adición de agentes surfactantes, como Dodecil sulfato de sodio, o polímeros

hidrosolubles para generar micelas y complejos que son retenidos por la membrana utilizada. Sin embargo, las principales limitantes de la aplicación de esta técnica incluyen el alto costo, complejidad del proceso y saturación de membrana (Fu y Wang, 2011).

Electrodeposición

La electrodeposición consiste en un tratamiento electroquímico en el cual es depositada una capa metálica sobre la superficie de un electrodo. Funciona en base a una corriente eléctrica que se desplaza entre dos metales diferentes colocados en un medio conductor. Esta técnica es utilizada principalmente con la finalidad de proteger contra la corrosión. Uno de los ejemplos más conocidos del uso de esta técnica es la Oxidación anódica, en la que es depositada una película de óxido sobre un material metálico. En el caso del acero inoxidable se utiliza óxido de cromo (Lara *et al*, 2007). Sin embargo, la electrodeposición también ha sido investigada como método de recuperación de metales en solución acuosa. Esta técnica no genera residuos permanentes tras la remoción de iones metálicos, es rápida y requiere menos reactivos. Las principales desventajas radican en la gran inversión inicial y el uso de electricidad, lo que limita su implementación (Fu y Wang, 2011).

La recuperación electrolítica de metales presentes en una solución acuosa con agentes quelantes fue objeto de estudio por Oztekin y Yazicigil (2006). Estos investigadores evaluaron el fenómeno empleando una celda de dos cámaras separada por una membrana de intercambio catiónico (CEM, por sus siglas en inglés). Las soluciones catalíticas fueron preparadas a partir de cantidades equimolares de sulfatos de cobre (II), cobalto (II), níquel (II) y de tres agentes quelantes (EDTA, NTA y citrato). Por otra parte, la solución analítica consistió en Nitrato de sodio (NaNO_3) 0.1 M. Cada 15 min fueron tomadas muestras de solución para comprobar si los iones metálicos estaban siendo transportados hacia el ánodo. Los pH óptimos para la recuperación del metal fueron 3 para el

católito y 6 para el anólito. El agente quelante con el que fue recuperado el mayor porcentaje de cobre fue el Citrato, seguido por NTA y EDTA. Los resultados obtenidos indican que la electrodeposición es un método viable para la recuperación de metales, siempre y cuando se proporcionen las condiciones adecuadas (Oztekin y Yazicigil, 2006).

Electrodiálisis

Este procedimiento consiste en utilizar un potencial eléctrico para desplazar especies ionizadas a través de una membrana de intercambio iónico. Las membranas empleadas son fabricadas a partir de polímeros con características aniónicas o catiónicas. Esta tecnología presenta gran especificidad de separación, sin embargo, se ve limitada por el paulatino agotamiento de la membrana y el consumo de energía (Barakat, 2011).

Fotocatálisis

Este método consiste en lograr la reducción u oxidación de las especies contaminantes en una suspensión de un compuesto semiconductor, como TiO_2 , CeO_2 o ZnS al exponerse a una fuente de radiación ultravioleta. Este método permite tratar gran variedad de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos, sin embargo, el tiempo necesario para el tratamiento es mayor que en otros métodos (Barakat, 2011).

Adsorción

Otro método que ha sido utilizado en la remoción de metales pesados es la adsorción. La adsorción es un fenómeno que consiste en la retención de una sustancia sobre la superficie de un sólido o un líquido. La sustancia concentrada en la superficie se denomina fase adsorbida o adsorbato, mientras que a la que se adhiere se le denomina adsorbente. La cantidad de adsorbato retenido

depende de factores como su concentración en el medio, el área superficial del adsorbente, así como temperatura y presión (gases). El grado de adsorción puede ser incrementado mediante la activación del material empleado y puede realizarse a través de procedimientos como calentamiento en vacío entre 350 y 1000°C (Maron y Prutton, 2007). Existen dos tipos de adsorción: fisiadsorción y quimiadsorción. En la primera el equilibrio se alcanza rápidamente y es reversible. Por el contrario, la quimiadsorción es más específica y se presenta cuando las sustancias participantes tienden a reaccionar químicamente entre sí (Maron y Prutton, 2007).

La adsorción es reconocida como un método efectivo y económico para la remoción de metales pesados en aguas residuales. Entre las ventajas de este procedimiento se encuentran la flexibilidad en el diseño y operación, generación de efluentes de gran calidad y que, al ser un proceso reversible, el material adsorbente puede ser reutilizado (Fu y Wang, 2011).

Los materiales utilizados en este método son seleccionados con base a características como capacidad de adsorción, habilidad de regeneración, parámetros cinéticos, costo y disponibilidad. La capacidad de adsorción se define como la masa en miligramos de la sustancia retenida, por unidad de masa en gramos del material adsorbente (mg/g). Esta característica se determina experimentalmente mediante isotermas de adsorción, mientras que la velocidad a la que ocurre el proceso es evaluada mediante parámetros cinéticos. El costo y disponibilidad del material adsorbente son de gran importancia, por lo que en diferentes estudios se ha buscado utilizar residuos de procesos industriales o de origen biológico (Witek-Krowiak *et al.*, 2011), como carbón activado (Mouni *et al.*, 2011), residuos vegetales, biomasa microbiana (Veglio y Beolchihi, 1997; Ho y McKay, 1998; Kratochvil y Volesky, 1998) o arcillas (Lin y Juang, 2002).

Carbón activado.

El carbón activado es un material ampliamente utilizado en remoción de bajas concentraciones de metales (10-100 mg/L) y otros contaminantes, ya que posee micro y mesoporos que representan una gran área superficial (Mouni *et al.*, 2011). Sin embargo, el carbón activado comercial es obtenido a partir de carbón mineral y las fuentes de este recurso se agotan, lo cual incrementa el costo y limita su uso. Esto ha llevado a buscar alternativas, como el uso de aditivos (magnesio, alginatos, ácido tánico, surfactantes), o materias primas abundantes y de bajo costo (cortezas, cáscaras, residuos avícolas). El carbón activado es el material adsorbente más utilizado, sin embargo, es relativamente costoso, lo que llevó a la búsqueda de otros materiales (Fu y Wang, 2011).

Adsorbentes de bajo costo.

Los adsorbentes de bajo costo más estudiados son los residuos agrícolas e industriales, así como materias primas naturales. Entre estas últimas se encuentran arcillas (como caolinita y montmorillonita), y materiales como lignina, diatomita, lignito, aragonito, turba y zeolitas naturales (Bhattacharyya y Gupta, 2008; Fu y Wang, 2011).

Bioadsorbentes.

El uso de bioadsorbentes es relativamente reciente, sin embargo, presentan una alta efectividad en remoción de metales pesados y son de bajo costo. Estos materiales consisten en biomasa como cortezas, lignina, caparazones y conchas de invertebrados, algas, bacterias, hongos y levaduras. En un estudio realizado por Witek-Krowiak *et al.*, (2011), fue evaluada la adsorción de iones Cu^{+2} y Cr^{+3} en solución acuosa empleando cáscara de cacahuate (*Arachis hypogaea*). Primero, este material fue lavado con agua corriente y posteriormente con agua destilada con la finalidad de remover partículas adheridas a la superficie. Una vez limpias las cáscaras de cacahuate fueron deshidratadas a 50°C por 24 h, tras lo

cual fueron molidas hasta alcanzar un tamaño menor a 30 μm . Por otra parte, las soluciones utilizadas fueron preparadas a partir de patrones de CuSO_4 y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ a una concentración de 1000 mg/L. El pH fue ajustado mediante la adición de HCl y NaOH 0.1 N. De las soluciones preparadas se transfirieron 100 mL a matraces y se les añadió el adsorbente por 24 h, tras lo cual fue determinada la concentración de los metales en el material mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).

Los estudios de la cinética de adsorción fueron realizados tomando muestras (3 mL) a diferentes intervalos de una solución con una concentración de 100 mg/L, a la que previamente se le añadieron 0.1 g de material adsorbente. Las isothermas de adsorción obtenidas muestran que la cáscara de cacahuate presenta una gran capacidad para retener Cu^{+2} , la cual fue de 25.39 mg/g en monocapa, mientras que la adsorción de Cr^{+3} fue de 27.86 mg/g. Por lo tanto, la cáscara de cacahuate resulta ser una buena opción para la remoción de estos metales en medio acuoso (Witek-Krowiak *et al.*, 2011).

Feng *et al.* (2011) evaluaron el uso de otro residuo agrícola, en este caso cáscara de naranja, en la remoción de cadmio (Cd^{+2}), plomo (Pb^{+2}) y níquel (Ni^{+2}) presentes en solución acuosa. Este material fue considerado como una opción debido a su contenido en moléculas como pectina, celulosa, hemicelulosa y lignina. Además, el material fue modificado mediante copolimerización. Las soluciones madre empleadas fueron preparadas a una concentración de 0.1 g/L, utilizando nitrato de plomo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, sulfato de cadmio CdSO_4 y nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

El experimento fue realizado añadiendo 0.05 g del material preparado a 25 mL de solución, la cual se mantuvo en agitación a 30°C por 3 h a 120 rpm. Una vez terminado el tiempo de agitación, las muestras fueron centrifugadas por 5 min a 4000 rpm, tras lo cual el sobrenadante fue analizado por Espectrometría de Absorción Atómica con la finalidad de conocer la concentración residual de

metales pesados. En un experimento similar fue evaluada la influencia del pH en un rango entre 2 y 7. La mayor absorción de estos elementos fue observada a un pH de 5.5 (80-90%).

Por otra parte, la cinética fue estudiada empleando soluciones con una concentración de 50 mg/L en periodos de tiempo que variaron de 0 a 400 min. La isoterma de Langmuir indica que el adsorbato se incorpora al bioadsorbente en forma de monocapa. Todos los experimentos fueron realizados en duplicado. Las mejores capacidades de adsorción de iones metálicos en cáscara de naranja fueron 476.1, 293.3 y 162.6 mg/g, para plomo, cadmio y níquel, respectivamente. La adsorción en cáscara de naranja modificada fue mayor que en los experimentos realizados con cáscara no modificada. La cinética de adsorción de los iones metálicos fue de pseudo segundo orden, mientras que los cambios de energía libre de Gibbs (ΔG°) resultaron en -3.77 kJ/mol (Pb^{+2}), -4.99 kJ/mol (Cd^{+2}) y -4.22 kJ/mol (Ni^{+2}), lo que indica que se trata de un proceso espontáneo. La curva obtenida mostró una alta adsorción durante los primeros 30 min, sin embargo, el equilibrio fue alcanzado en aproximadamente 150 min. Además, los grupos responsables de la remoción de estos elementos fueron principalmente carboxilos e hidroxilos. El experimento conducido para lograr la desorción de los tres iones metálicos mostró que esto es posible empleando una solución de ácido clorhídrico (HCl) 0.05 M (Feng *et al.*, 2011).

Materiales cerámicos en procesos de adsorción

Recientemente se ha incrementado el interés en el uso de materiales cerámicos en procesos de adsorción. Sin embargo, son utilizados principalmente en forma de partícula, lo cual conlleva ciertas desventajas, como la formación de aglomerados, pérdida de área superficial y de sitios activos disponibles. Los aspectos negativos dificultan la recuperación posterior del material, haciendo necesarios equipos de separación adicionales. Por esta razón se ha generado interés en realizar modificaciones a los materiales cerámicos, como utilizar materiales como soporte o estructuras como fibras cerámicas (Chand y Pakade, 2015).

Tipo de cerámicos en investigación

Para entender el uso de materiales cerámicos en procesos de adsorción y catálisis en el siguiente apartado se exponen las principales características químicas, físicas y microestructurales, así como las aplicaciones de la alúmina y de la hidroxiapatita.

a) Alúmina.

La alúmina (Al_2O_3) es un material cerámico polimorfo que cuenta con varias formas cristalográficas de transición metaestables (χ , κ , γ , δ , θ - Al_2O_3), y una forma estable (α - Al_2O_3), la cual cristaliza a altas temperaturas (Fernandes-Macêdo *et al.*, 2007). La alúmina representa uno de los cerámicos más importantes, ya que cuenta con variadas aplicaciones, como la fabricación de soportes catalíticos, dispositivos electrónicos, herramientas de corte, abrasivos, recubrimientos contra la corrosión, así como su uso en implantes y prótesis (Boumaza *et al.*, 2009).

La formación de las distintas fases depende de varios factores, entre los que se encuentra el tipo de precursor, granulometría, presencia de impurezas y vía de síntesis. La forma de gamma alúmina (γ - Al_2O_3) posee una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) tipo espinela, deficiente en sitios catiónicos, capas

cúbicas de oxígeno (O^{2-}) y aluminio (Al^{+3}) en posiciones tetraédricas y octaédricas. La estructura de la delta alúmina ($\delta-Al_2O_3$) sigue un arreglo tetragonal y consta de tres espinelas apiladas, en la que el Al^{+3} ocupa $13\frac{1}{3}$ de cada 16 sitios octaédricos, y los ocho tetraedros de la estructura de espinela convencional. La theta alúmina ($\theta-Al_2O_3$) posee una estructura cristalina monoclinica isomórfica a $\beta-Ga_2O_3$. En esta fase el oxígeno se encuentra en una estructura cúbica centrada en las caras, y el aluminio está distribuido equitativamente entre sitios octaédricos y tetraédricos. Por otra parte, la forma alfa alúmina ($\alpha-Al_2O_3$) presenta la estructura del corindón, consistente en capas hexagonales compactas (HCP) de oxígeno y aluminio, el cual ocupa dos tercios de los sitios octaédricos (Fernandes-Macêdo *et al.*, 2007; Boumaza *et al.*, 2009).

La cristalización a partir de la Boehmita ($Al(OH)_3$) ocurre a $300^\circ C$ para la forma gamma, mientras que, para la forma alfa, la transformación tiene lugar a aproximadamente $1200^\circ C$. La generación de las formas delta y theta sucede a $850^\circ C$ y $1100^\circ C$, respectivamente. Sin embargo, estas dos fases, más la forma gamma pueden estar presentes de forma simultánea en una muestra de alúmina. Otra fuente de alúmina es la Gibbsita ($Al_2(OH)_6$) a partir de la que se obtienen cristalitas de mayor tamaño que las obtenidas de la boehmita (Fernandes-Macêdo *et al.*, 2007; Boumaza *et al.*, 2009; Boumaza *et al.*, 2010).

Existen distintos métodos físicos y químicos utilizados en la obtención de alúmina (Al_2O_3). El proceso sol-gel es un método químico que presenta varias ventajas para la síntesis de alúmina y otros cerámicos. Por ejemplo, los reactivos pueden interactuar a nivel molecular, lo que permite el control sobre el tamaño de partícula y su homogeneidad (Rayaeiyan y Bagheri-Mohagheghi, 2013a). Entre los precursores utilizados se encuentran compuestos organometálicos, carboxilatos y sales inorgánicas (Mahapatra *et al.*, 2011; Rajaeiyan y Bagheri-Mohagheghi, 2013b; Zhao *et al.*, 2014). Los precursores son hidrolizados para obtener un sol y reciben tratamientos especiales para obtener materiales con base en alúmina (Noordin y Liew, 2010).

b) Hidroxiapatita

Otro material usado en adsorción es la hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, que es un cerámico de estructura hexagonal que se encuentra presente en huesos y dientes. Este material puede ser utilizado como una matriz en procesos de adsorción, ya que es hidrofílico, y de estructura porosa, donde los 2.6 grupos P-OH/nm² actúan como sitios de unión (Brundavanam *et al.*, 2015). Diferentes estudios han demostrado que la hidroxiapatita preparada artificialmente es biocompatible y no tóxica. Además, es estable en pH fisiológico (~7), sin embargo, puede ser utilizada en ambientes reductores y oxidantes (Chand y Pakade, 2015).

La hidroxiapatita y otros compuestos de fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ han sido utilizados para recubrir prótesis e implantes metálicos, ya que está comprobado que mejoran la biocompatibilidad y promueven la colonización por células del paciente. Además, ha sido demostrado que la hidroxiapatita tiene la capacidad de adsorber iones metálicos liberados por el desgaste y corrosión de los implantes. El proceso de adsorción de iones metálicos por hidroxiapatita comienza con su transporte y unión a sitios activos superficiales, para posteriormente ser transferidos a la estructura interna (Brundavanam *et al.*, 2015). Sin embargo, en las condiciones utilizadas normalmente en procesos de remoción de metales, las nanopartículas tienden a sedimentarse y formar aglomeraciones. Esta ha sido la razón por la que se busca optimizar su desempeño mediante su incorporación a soportes sólidos o en estructuras núcleo-envoltura (core-sheath) (Brundavanam *et al.*, 2015; Chand y Pakade, 2015). Los planos cristalográficos característicos de la hidroxiapatita son (002), (211), (112), (300), (202), (310), (222), (213) y (004). (Brundavanam *et al.*, 2015).

Avances de investigación en cerámicos

La cinética de la transición entre las fases γ (gamma) y α (alfa) fue estudiada por Fernandes-Macêdo *et al.* (2007), quienes sintetizaron las distintas fases partiendo de un gel de Nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y urea (CON_2H_4). El gel fue deshidratado a 300°C para obtener un xerogel, que posteriormente fue calcinado a cuatro temperaturas diferentes (750°C , 800°C , 850°C y 900°C). La caracterización fue llevada a cabo por Resonancia Magnética Nuclear de Giro de Angulo Mágico (^{27}Al MAS RMN), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (XRD) y Adsorción de Nitrógeno por Brunauer-Emmet-Teller (BET). Los investigadores determinaron que a 900°C la totalidad de la muestra estaba formada por alfa alúmina, y fue atribuido a que la alta área superficial del xerogel ($425 \text{ m}^2/\text{g}$) ocasionó una disminución importante en la energía de activación aparente requerida para la transición de fases respectivamente. Además, la relación de cristalización sigue un incremento sigmoideo, indicando que la transformación en alfa alúmina tiene lugar por un mecanismo de nucleación y crecimiento (Fernandes-Macêdo *et al.*, 2007).

Kim *et al* (2007) reportan la síntesis de polvos de alúmina a partir de boehmita preparada por la técnica de sol-gel. Los reactivos utilizados fueron Isopropóxido de aluminio AIP, Ácido acético AA y 2-propanol IPA. Las relaciones molares utilizadas que permitieron la mayor área superficial fueron $\text{H}_2\text{O}/\text{AIP} \sim 4$, $\text{IPA}/\text{AIP} \sim 19$, $\text{AA}/\text{AIP} \sim 0.02$. La síntesis comenzó con la preparación de una solución de isopropóxido de aluminio en 2-propanol, a la que se le agregó lentamente el ácido acético y agua en las proporciones indicadas. En el siguiente paso el gel obtenido se dejó envejecer por 20 h a 80°C y se secó al vacío. Los polvos de alúmina fueron obtenidos por calcinación del gel durante 5 h a $500\text{-}1100^\circ\text{C}$. La boehmita obtenida presentó un área superficial aproximada de $442.9 \text{ m}^2/\text{g}$. Se determinó que la boehmita se descompuso en γ -alúmina a 700°C , la fase θ se formó a 800°C , mientras que la fase α -alúmina apareció a 1000 y 1100°C . Se determinó que las transiciones de fase suceden más lentamente al obtener polvos de alúmina por

calcinación del gel de boehmita por el procedimiento descrito que utilizando precursores comerciales.

Boumaza *et al.* (2009) estudiaron las transiciones de fase de alúmina obtenida a partir de boehmita (AlOOH) y las caracterizaron por las técnicas de Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopia Infrarroja (IR). La materia prima fue calcinada a siete diferentes temperaturas (873, 1123, 1223, 1273, 1293, 1323 y 1573 K) durante 24 h y enfriadas con aire. A 873K fue determinado que solo estaba presente la fase gamma, representada por un hombro ubicado entre 350-850 cm^{-1} , característico de una estructura compleja desordenada. La banda de 380 cm^{-1} representa la vibración de flexión de los enlaces Al-O en posición tetraédrica (AlO₄) y octaédrica (AlO₆), mientras que a 600 y 800 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de estiramiento de los enlaces octaédricos y tetraédricos, respectivamente. En las muestras calcinadas entre 1123 y 1323 K no se distinguen las fases delta y theta empleando DRX, pero si fueron detectadas mediante IR. La fase theta se distinguió por tres dobletes característicos (330 y 370; 560 y 620; y 760 y 820 cm^{-1}). El segundo y tercer doblete representan las vibraciones de estiramiento de sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente (Boumaza *et al.*, 2009).

Muestras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidas por calcinación de boehmita y gibbsita fueron caracterizadas por Boumaza *et al.* (2010). La caracterización fue realizada por FTIR, DRX, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis térmicos (ATG y ATD). La transformación de boehmita en γ -alúmina fue un proceso endotérmico ocurrido entre 473 y 773K, y la formación de α -alúmina sucedió entre 1468-1508K (exotérmico). En el caso de la gibbsita, la transición a α -alúmina ocurrió entre 1473-1533K.

Norouzbeigi y Edrissi (2011) reportan una metodología para obtener nano-polvos de alúmina por el método de combustión. La optimización de los parámetros de obtención fue realizada por medio de un diseño Taguchi. Este método permite comparar la influencia de diferentes variables independientes (Factores) en diferentes niveles sobre un resultado obtenido. Permite ahorrar tiempo y disminuir

costos al optimizar y permitir predecir el resultado de los experimentos. Fueron utilizados 5 factores: Tipo de Combustible principal (A), Tipo de combustible aditivo (B), Relación combustible: oxidante (C), pH de la solución (D) y relación combustible aditivo/principal. Los factores más importantes por orden de influencia fueron C>A>B>E>D, mientras que los valores óptimos fueron A2 (Histidina), B4 (1,6-diaminohexano), C2 (0.7St), D4 (2) y E2 (0.15). En combinación con un ANOVA, se predijo que utilizando los parámetros optimizados se obtendría alúmina con un área superficial de 72.8 m²/g.

La síntesis de polvos de gamma alúmina por medio del método sol-gel fue llevada a cabo por Macêdo *et al.* (2004), utilizando Nitrato de aluminio como precursor cerámico y urea como agente precipitante. La urea permite el control de la hidrólisis y formación de un gel de hidróxido de aluminio Al(OH)₃. Según los autores, los iones de aluminio (Al⁺³) se encuentran rodeados por una capa de coordinación compuesta principalmente por agua. Al añadir urea y calentar, este compuesto actuó como un agente acomplejante que sustituyó a las moléculas de agua que rodeaban a los iones y permitió que el proceso de nucleación fuera mayor que el de crecimiento. Durante el tiempo de calentamiento a 90°C durante 12 h tuvo lugar la hidratación de los iones Al⁺³, transformándose en partículas de Al(OH)₃. Al incrementarse el pH de 2 a 8, las partículas de hidróxido de aluminio formaron redes entre sí y se transformaron en un gel transparente. Para el caso del gel transparente fueron detectados picos a 62.5 ppm, que corresponde con iones Al⁺³ tetraédricos (AlO₄) en el centro de un polícatión, y a aproximadamente 0 ppm, que representa a los iones presentes en la red del gel de hidróxido de aluminio.

Kang *et al* (2011) prepararon fibras de alúmina a partir Cloruro de aluminio y Polivinilpirrolidona. Fueron preparadas 3 soluciones con diferente concentración PVP/Etanol, después le fue añadida por goteo una solución de AlCl₃/Agua y se agitó. Las fibras electrohiladas fueron secadas y calcinadas, obteniéndose diámetros promedio de 100-800 nm. Se determinó que el diámetro de fibra es

directamente proporcional a la concentración de la solución de PVP, mientras que el incremento en voltaje y temperatura de calcinación causan una disminución de diámetro de fibra. De acuerdo con los autores, el incremento en concentración de PVP aumenta la viscosidad de la solución precursora. La disminución de diámetro al incrementar la temperatura de calcinación es ocasionada por la pérdida de materia orgánica y transiciones de fase. En la primera temperatura (450°C) fueron observados picos característicos de la alúmina amorfa, mientras que a 900 y 1100°C se observaron las fases gamma y alfa, respectivamente.

Fibras continuas de alúmina fueron obtenidas por Tan *et al* (2011) a partir del método sol-gel. El polímero PVP fue añadido para incrementar la capacidad de hilado del gel de hidróxido de aluminio. En el primer paso, conocido como síntesis, el nitrato de aluminio y el ácido glicólico ($C_2H_4O_3$) reaccionan para formar Glicolato de aluminio. En el segundo paso, el glicolato de aluminio $Al(C_2H_3O_3)$ pasa por un proceso de hidrólisis en el que se obtiene hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ y se regenera el ácido glicólico. El tercer paso consiste en la polimerización, en el que diferentes moléculas hidróxido de aluminio se condensan mediante la pérdida de agua. De acuerdo con los autores, la capacidad de hilado del gel se incrementa al añadir PVP por que los iones Al^{+3} forman complejos de coordinación con los átomos de oxígeno y nitrógeno presentes en el polímero. El último proceso es similar al descrito en el artículo anterior, en el que la urea sustituía al agua en la capa de coordinación de los iones Al^{+3} , y de esta manera previno el crecimiento incontrolado de las partículas de hidróxido de aluminio antes de ocurrir la formación del gel. Las fibras hiladas más fácilmente fueron las obtenidas con una relación en peso de 10 g $Al(NO_3)_3$, 3 g $C_2H_4O_3$ y 1.5 g PVP. A través de estas proporciones fue obtener fibras continuas de mayor longitud.

Panda y Ramakrishna (2007) compararon el efecto de dos polímeros y dos precursores diferentes en la obtención de nanofibras de alúmina. Los polímeros utilizados fueron Polivinil alcohol (PVA) y Oxido de polietileno (PEO), mientras

que los dos precursores evaluados fueron nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y acetato de aluminio. Fue reportado que las concentraciones óptimas para la elaboración de fibras electrohiladas fueron 10p% y 5p% para PVA y PEO, respectivamente. Las soluciones a electrohilar fueron preparadas con concentraciones de 10 y 50% de precursor de aluminio. Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido mostraron que la mejor combinación fue PVA/acetato de aluminio 50%, ya que permitió la obtención de fibras continuas sin presencia de cuentas. Por el contrario, las fibras preparadas a partir de soluciones polímero-nitrato de aluminio fueron altamente higroscópicas, por lo que su recolección fue difícil. Posteriormente, las fibras fueron calcinadas a 1300°C para obtener nanofibras compuestas por α -alúmina.

Liu *et al* (2013) describieron un método sencillo para obtener fibras porosas huecas de alfa alúmina por medio de la técnica de electrohilado utilizando una aguja simple. El diámetro de las fibras recién electrohiladas fue de 840 ± 227 nm, mientras que el diámetro después de sinterizar a 1300°C fue de 278 ± 58 nm. Esto fue causado por la descomposición gradual del polímero y del nitrato de aluminio. Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido demuestran la formación de estructuras huecas. De acuerdo con los autores, este fenómeno es causado por el Efecto Kirkendall, el cual comienza con la descomposición del nitrato de aluminio en la superficie de la fibra y su transformación en alúmina. El nitrato localizado al interior de la fibra se oxida lentamente, por lo que se genera un gradiente en el que el nitrato de aluminio migra al exterior de la fibra, mientras que la alúmina migraría al interior. Sin embargo, la diferencia en cuanto a puntos de fusión ocasiona que el desplazamiento de la alúmina sea muy lento, generando una vacante.

La estructura de espinela de la γ -alúmina consiste en una capa de Oxígenos con empaquetamiento cúbico y átomos de aluminios localizados aleatoriamente en sitios tetraédricos y octaédricos. El uso de alúmina en el tratamiento de aguas residuales ha atraído la atención, ya que se trata de un compuesto con alta

resistencia mecánica, gran área superficial, además de ser estable química y térmicamente. (Peng *et al.*, 2015).

Peng *et al* (2015) fabricaron membranas porosas huecas a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gamma alúmina) por medio de la técnica de electrohilado. Las fibras cerámicas fueron elaboradas a partir de soluciones precursoras preparadas con Nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ /Poliacrilonitrilo (PAN), y posteriormente sinterizadas. A diferencia de otros trabajos, estos investigadores obtuvieron estructuras huecas utilizando equipo dotado con un capilar simple, en lugar de una disposición coaxial comúnmente utilizada. La formación de fibras de estructura hueca porosa fue atribuida al Efecto Kirkendall. La caracterización fue realizada a través de Microscopia Electrónica de Barrido, Análisis Termogravimétrico y Difracción de Rayos X. El área superficial y el tamaño medio de poro, determinados por la técnica Brunauer-Emmet-Teller, fue de $67.17 \text{ m}^2/\text{g}$ y 17.3 nm , respectivamente. Ambas características pueden ser controladas mediante la modificación de la relación $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{PAN}$.

La capacidad de adsorción de las fibras porosas huecas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue probada empleando soluciones de tres colorantes comunes, determinándose que en 60 min de agitación a una relación de 50 mg/L fue adsorbida una cantidad superior al 90% del colorante. De acuerdo con los resultados obtenidos por los investigadores, fue demostrado el potencial uso de las membranas de alúmina para procesos de remediación, catálisis o en biomedicina (Peng *et al.*, 2015).

Shen *et al* (2015) prepararon fibras de alúmina por electrohilado, a las que se les añadió un reactivo conocido como PAMAM-G1 (Poliámidoamina) con la finalidad de dirigir la formación de una estructura mesoporosa. La primera etapa consistió en la técnica sol-gel, la cual comenzó con la preparación del dendrimero a partir de PAMAM-G1 y etanol. Posteriormente se agregó una solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en PVP/Etanol. La solución precursora obtenida fue electrohilada y las fibras fabricadas fueron secadas a 60°C durante 24 h. La sinterización se realizó a 4 diferentes temperaturas. A 450 y 550°C solo está presente alúmina amorfa,

mientras que en las calcinaciones realizadas a 700 y 800°C se detectaron las fases gamma y delta, respectivamente. El mecanismo de formación de la estructura mesoporosa comenzó con la hidrólisis del nitrato de aluminio para formar hidróxido de aluminio. Este último interactuó con los grupos amino e imino del dendrimero, formando puentes de hidrógeno. La materia orgánica fue eliminada durante la calcinación, dejando solo fibras de alúmina mesoporosas.

Brundavanam *et al.* (2015) estudiaron la cinética y comportamiento de nanopartículas de hidroxiapatita (30 nm) para la remoción de Hierro (Fe^{+2}), Cobre (Cu^{+2}) y Zinc (Zn^{+2}). El material fue obtenido mediante tratamiento por ultrasonido y microondas de una solución preparada a partir de Nitrato de calcio tetrahidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y Bifosfato de potasio KH_2PO_4 . Los estudios de adsorción fueron realizados añadiendo 0.1 g de hidroxiapatita a soluciones con una concentración de 300 mg/L. La adsorción de metales por parte del material fue caracterizada por medio de Espectroscopia de Adsorción Atómica. De acuerdo con los estudios de cinéticos el modelo de Pseudo-segundo orden (PSO), describe mejor la adsorción de Fe^{+2} y Cu^{+2} , mientras que la adsorción de Zn^{+2} se ajusta más al modelo de Difusión Intraparticular (DIP). La cantidad máxima adsorbida por gramo de material (q_{max}) fue de 61.35, 55.25 y 48.54 mg/g para Cu^{+2} , Fe^{+2} y Zn^{+2} , respectivamente, de acuerdo con la isoterma de Langmuir. Esta isoterma fue la que demostró mayor coeficiente de correlación (r^2) para los dos primeros metales, por el contrario, la adsorción del zinc se mostró más correlacionado al modelo de Freundlich (Brundavanam *et al.*, 2015).

La adsorción de Plomo (Pb^{+2}), Cadmio (Cd^{+2}) y Níquel (Ni^{+2}) por nanopartículas de hidroxiapatita impregnadas en pulpa de manzana fue estudiada por Chand y Pakade (2015). Estos investigadores sintetizaron las nanopartículas cerámicas a partir de Bifosfato de potasio KH_2PO_4 e hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en solución, que fue colocada a 70°C por 30 min y posteriormente el pH fue ajustado a 10. La cantidad máxima de metal adsorbida fue de 303, 250 y 100 mg/g para Pb^{+2} , Cd^{+2} y Ni^{+2} , respectivamente, de acuerdo con la isoterma de Langmuir.

Proceso Sol-gel

En el proceso sol-gel son utilizadas soluciones compuestas por precursores como alcóxidos metálicos, carboxilatos o sales inorgánicas. La primera etapa del proceso es la hidrólisis del precursor y la formación de un sol por medio de condensación. El sol consiste en una solución rica en partículas coloidales en suspensión conformadas principalmente por hidróxidos metálicos. En la siguiente etapa tiene lugar la polimerización de las partículas coloidales a baja temperatura para obtener un gel consistente en una red tridimensional de cadenas moleculares. Posteriormente, el gel recibe tratamientos especiales para obtener cerámicos con el tamaño y morfología requeridos para su aplicación. Los principales parámetros que influyen en la obtención de materiales cerámicos a través del proceso sol-gel son el pH, temperatura, tiempo de reacción y concentración inicial (Rajaeiyan y Bagheri-Mohagheghi, 2013b; Tan *et al.*, 2011).

La síntesis de alúmina por el proceso sol-gel ha sido realizada a partir de precursores organometálicos como isopropóxido, pentanedionato y tri-*t*-butóxido de aluminio. Sin embargo, estos compuestos son costosos y su procesamiento requiere de etapas adicionales (Kim *et al.*, 2014; Milanović *et al.*, 2013; Niez *et al.*, 2005) como el uso de ácidos como catalizadores, y largos periodos de calentamiento y agitación (Tang y Yu, 2015). Además, algunos precursores orgánicos son altamente reactivos por lo que la etapa de hidrólisis resulta difícil de controlar (Rajaeiyan y Bagheri-Mohagheghi, 2013a; Macêdo *et al.*, 2004). Por el contrario, el nitrato de aluminio es el precursor más apropiado para la preparación a nivel industrial de cerámicos con base en alúmina por el método sol-gel. Las principales ventajas que este precursor cerámico posee son su bajo costo y el ahorro en tiempo necesario para obtener soles hilables (Song *et al.*, 1999; Peng *et al.*, 2015). De acuerdo con la literatura, los nanomateriales elaborados a partir del nitrato de aluminio presentan menor diámetro promedio y la transición de fase para obtener alúmina tiene lugar a temperaturas inferiores a las requeridas por otras sales de aluminio (Kim *et al.*, 2008).

Proceso de electrohilado

El desarrollo de la nanotecnología ha atraído la atención de investigadores interesados en las propiedades únicas de los materiales a nanoescala (Bhardawaj y Kundu, 2010). El electrohilado es una técnica utilizada en la elaboración de nanofibras continuas de polímero (Zheng-Ming *et al.*, 2003), y que en años recientes ha recibido atención debido a su simplicidad, versatilidad y rentabilidad (Bhardawaj y Kundu, 2010). Por medio de esta técnica es posible fabricar nanofibras a bajo costo con usos potenciales en diversas áreas como filtración, catálisis, adsorción y fabricación de electrodos (Dai *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2015; Esfahani *et al.*, 2017).

La técnica de electrohilado consiste en aplicar un campo eléctrico de gran intensidad a una solución del polímero deseado. De esta forma es obtenida una red no tejida de nanofibras después de que la solución mencionada se desplaza hacia una placa colectora. Además del uso de soluciones de polímeros, también puede utilizarse los polímeros fundidos. La principal ventaja que esto último presenta es que no es requerido el uso de solventes. Las propiedades de las nanofibras elaboradas pueden ser modificadas controlando las condiciones aplicadas al polímero. Los parámetros que más afectan significativamente a este proceso y a las nanofibras producidas son la viscosidad, peso molecular, concentración del polímero, voltaje, distancia respecto al colector y conductividad. Por lo tanto, resulta de suma importancia controlarlos para así obtener las características esperadas. Otro punto importante consiste en controlar defectos de las nanofibras, como formación de gotas y poros (Bhardawaj y Kundu, 2010).

El método de electrohilado ha sido utilizado por alrededor de 60 años, y hasta fechas recientes han sido utilizados alrededor de 200 tipos de polímeros con la finalidad de obtener fibras de distintos diámetros (Zheng-Ming *et al.*, 2003;

Bhardawaj y Kundu, 2010). Entre las características de mayor interés se encuentran el comportamiento mecánico y biocompatibilidad.

El electrohilado es un método efectivo de obtener membranas altamente porosas conformadas por fibras de escala nanométrica. Las membranas poseen un futuro prometedor en el tratamiento de aguas residuales, desalinización de agua de mar y remoción de compuestos orgánicos volátiles, debido a su alta porosidad área superficial elevada por unidad de masa. Diferentes métodos han sido estudiados con el fin de mejorar las propiedades de las membranas para su uso en aplicaciones ambientales, e implementarlos en conjunto con el electrohilado. Entre ellos se encuentra la preparación de polímeros funcionales, elaboración de compósitos inorgánico/polímero y modificación de fibras electrohiladas (Feng *et al.*, 2013). Las nanofibras cerámicas han atraído la atención para su uso en distintas áreas debido a su pequeño diámetro promedio, alta área superficial específica y alta porosidad. Además, la estructura interconectada de las fibras permite el flujo de líquidos y gases con poca resistencia (Li y Xia, 2004; Dai *et al.*, 2011; Tang y Yu, 2015). Los factores más importantes que influyen en la preparación de fibras cerámicas por medio del proceso sol-gel y la técnica de electrohilado son el tipo de precursor utilizado y su concentración (Panda y Ramakrishna, 2007; Albetran *et al.*, 2015). La fabricación de fibras cerámicas se divide en tres pasos: preparación de soluciones precursoras, electrohilado, y tratamiento térmico (Dai *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2012).

Mediante el método de electrohilado Neghlani *et al.* (2011) elaboraron nanofibras de Poliacrilonitrilo aminadas. Las nanofibras fueron obtenidas a partir de dos soluciones de 10 y 12p% de Poliacrilonitrilo/Dimetilformamida (PAN/DFM). El proceso de aminación consistió en sumergir 17 lotes de las nanofibras en una mezcla de 31.515 g de Dietilentriamina, 1 g de Carbonato de sodio y 100 mL de agua destilada, y fue confirmada por espectroscopia infrarroja. La cantidad de Cu^{+2} adsorbida por las nanofibras fue de 116.522 mg/g. El modelo de isoterma de Langmuir fue el que más se ajustó a los datos obtenidos. No fue observada

adsorción para pH inferior a 2. Por el contrario, la mayor adsorción fue observada a pH 5, a partir del cual no hubo cambios. La rugosidad de la superficie, evaluada mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés), aumentó después de adsorber los iones Cu^{+2} . Los parámetros termodinámicos fueron calculados a tres diferentes temperaturas (298, 313 y 328 K). En los tres casos, el cambio en energía libre de Gibbs (ΔG°) fue negativo (-0.579, -3.33 y -3.926, respectivamente. (Neghlani *et al.*, 2011).

Necesidad de investigación

De acuerdo con la literatura citada, el proceso de adsorción es la tecnología alternativa con mayor potencial para utilizarse en procesos de remoción de metales pesados, ya que es económica, de implementación más simple, y no genera gran volumen de lodos. Entre los materiales adsorbentes destacan los cerámicos, ya que son estables química y térmicamente, y mediante el control de los parámetros de obtención pueden obtenerse cerámicos con las características más apropiadas para su uso en procesos de remoción. Sin embargo, en la mayoría de los estudios llevados a cabo los han utilizado en forma de partícula o de polvos, lo cual limita la capacidad y cinética de adsorción. A causa de esto, diferentes grupos de investigación han enfocado su atención en fijar estas partículas cerámicas utilizando soportes, o recientemente, fabricar materiales cerámicos en forma de fibra continua.

El uso de fibras aventaja a las partículas en que se elimina la aglomeración y obstrucción de sitios activos disponibles. Consultando la literatura disponible, se observó que las fibras cerámicas reportadas por distintos autores son utilizadas principalmente en la remoción de colorantes. Por lo tanto, en el presente trabajo se elaborarán fibras cerámicas de alúmina y de hidroxiapatita para ser utilizadas en la remoción de metales pesados presentes en solución acuosa. Estos tres materiales cerámicos presentan un potencial promisorio en procesos de remoción de metales pesados. De la misma manera, serán evaluadas la

capacidad de remoción de metales pesados y la cinética de adsorción. Como otros autores han previamente reportado, características como el área superficial elevada y la porosidad del material son factores cruciales que influyen en los procesos de adsorción, por lo que los parámetros de obtención serán optimizados para así producir fibras con las características requeridas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Diseño de la Investigación.

Actualmente se busca obtener materiales de alta calidad, prácticos y baratos que no sean de importación y que permitan mejorar la calidad de vida en distintos aspectos. Como una opción para resolver esta problemática se ha presentado la técnica de electrohilado, la cual utiliza campos electrostáticos fuertes para fabricar fibras con diámetro a partir de 50 nm.

En el presente proyecto de investigación se reporta la fabricación de fibras cerámicas densas por medio del proceso de electrohilado. Además, el comportamiento cinético, el equilibrio de adsorción y la capacidad de adsorción fueron evaluados. Los materiales elaborados se dividen en dos categorías. La primera consiste en fibras de alúmina (Al_2O_3) tratadas a 800 y 1600°C, por lo que están compuestas principalmente por las fases cristalinas gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), respectivamente. La segunda categoría consiste en fibras constituidas por un composito hidroxiapatita-sílice (HA-SiO₂). Las soluciones precursoras empleadas en el proceso de electrohilado se obtuvieron por el método sol-gel. De esta manera, se fabricaron membranas cerámicas de alta densidad, diámetro controlado, alta pureza y estructura cristalina estable, cuya cinética y capacidad de adsorción fueron determinadas en pruebas de remoción de metales.

A continuación, se describe el procedimiento utilizado para la obtención de soluciones precursoras de alúmina, hidroxiapatita, seguido por la descripción del proceso de electrohilado que permitió conseguir la estructura de fibra continua.

Alúmina (Al₂O₃).

Preparación de soluciones precursoras.

Las soluciones precursoras utilizadas para la obtención de fibras de alúmina fueron preparadas por el proceso sol-gel modificando la ruta de síntesis reportada por Shen *et al.* (2015). Primero, se preparó una solución de polivinilpirrolidona PVP (PM 1,300,000 Alfa Aesar ®) al 12%, utilizando agua desionizada y etanol como solventes. Este polímero es utilizado para aportar viscosidad a las soluciones precursoras y facilitar la formación de fibras durante el electrohilado. Después fue agregada una cantidad determinada de nitrato de aluminio nonahidratado Al(NO₃)₃·9H₂O (PM 375.13 g/mol, J. T. Baker ®) como precursor cerámico. Además, fue preparada una solución del copolímero Pluronic 127 (Sigma-Aldrich ®) en etanol, y mezclada con la solución anterior hasta obtener un producto homogéneo. La relación molar final de los solventes utilizados (agua desionizada:etanol) fue de 1:1.7. En total fueron preparadas 6 soluciones precursoras cerámico-polímero con distintas relaciones molares, como se muestra en el Cuadro 2. A cada solución se le agregó una cantidad determinada de precursor cerámico y se mezclaron con una solución de Pluronic 127 en etanol. El nitrato de aluminio fue agregado en relaciones molares de 1.5, 3.0, 4.0, 4.0, 6.0 y 10.0 a las soluciones S1, S2, S3, S4, S5 y S6, respectivamente. El copolímero Pluronic 127 es añadido a las soluciones precursoras con la finalidad de favorecer la formación de fibras de estructura mesoporosa. El Pluronic 127 es un surfactante no iónico que induce la formación de micelas (Shen *et al.*, 2015; Ren *et al.*, 2016). Las soluciones fueron homogeneizadas por agitación magnética y en los productos resultantes los solventes utilizados estuvieron presentes en una relación molar de 1:1.7 de agua desionizada:Etanol. A las soluciones precursoras S4 y S6 les fue agregado hidróxido de amonio NH₄OH (28-30% Jalmek®) para evaluar su efecto en la morfología en las distintas etapas del tratamiento térmico. El hidróxido de amonio ha sido empleado en estudios previos para producir la hidrólisis forzada de sales de aluminio y acelerar la generación de coloides de hidróxidos de este metal

(Kloprogge *et al.*, 1998; Duong *et al.*, 2005; Saha *et al.*, 2015). La formación de hidróxidos como boehmita y gibbsita es necesaria para la obtención de soluciones precursoras de alúmina por el proceso sol-gel. Las relaciones molares de cada reactivo utilizado en la preparación de soluciones precursoras se muestran en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Relaciones molares de reactivos utilizados en la preparación de soluciones precursoras para la obtención de fibras de alúmina por el método sol-gel y electrohilado.

| Solución | AN* (mol) | Solvente Agua:Etanol (1:1.7 mol) | P127 (mol) | NH ₄ OH (mol) |
|----------|--------------|--|--------------------|-----------------------------|
| S1 | 1.5 | 600 | 3x10 ⁻³ | --- |
| S2 | 3.0 | 600 | 3x10 ⁻³ | --- |
| S3 | 4.0 | 600 | 8x10 ⁻³ | --- |
| S4 | 4.0 | 600 | 8x10 ⁻³ | 4.28 |
| S5 | 6.0 | 600 | 3x10 ⁻³ | --- |
| S6 | 10.0 | 600 | 2x10 ⁻² | 4.67 |

*AN=Al(NO₃)₃·9H₂O

Obtención de fibras por electrohilado.

Las soluciones preparadas fueron transferidas a jeringas de vidrio Fortuna Optima ® con aguja de acero y volumen de 10 mL y se colocaron en una bomba de inyección KD Scientific Legato 100. El proceso de electrohilado se realizó en un equipo Nabond NEU-Pro, utilizando diferentes valores de Voltaje (kV), Flujo de alimentación (µL/min) y Distancia de la aguja al colector (cm). También se registraron los valores ambientales de temperatura (°C) y humedad relativa (%). El equipo de electrohilado se montó como se muestra en la Figura 1. Las fibras en verde obtenidas a partir de las soluciones precursoras se colectaron en un trozo de papel aluminio colocado sobre un rodillo giratorio. Este procedimiento fue

llevado a cabo repetidas ocasiones con la finalidad de determinar los parámetros óptimos de voltaje, flujo de alimentación y distancia bajo los cuales se obtuvieron los menores valores de diámetro promedio y desviación estándar. Los parámetros óptimos que se identificaron fueron empleados en la obtención de las fibras precursoras empleadas en las siguientes etapas del proyecto, como la caracterización y pruebas de equilibrio de adsorción y modelos cinéticos.

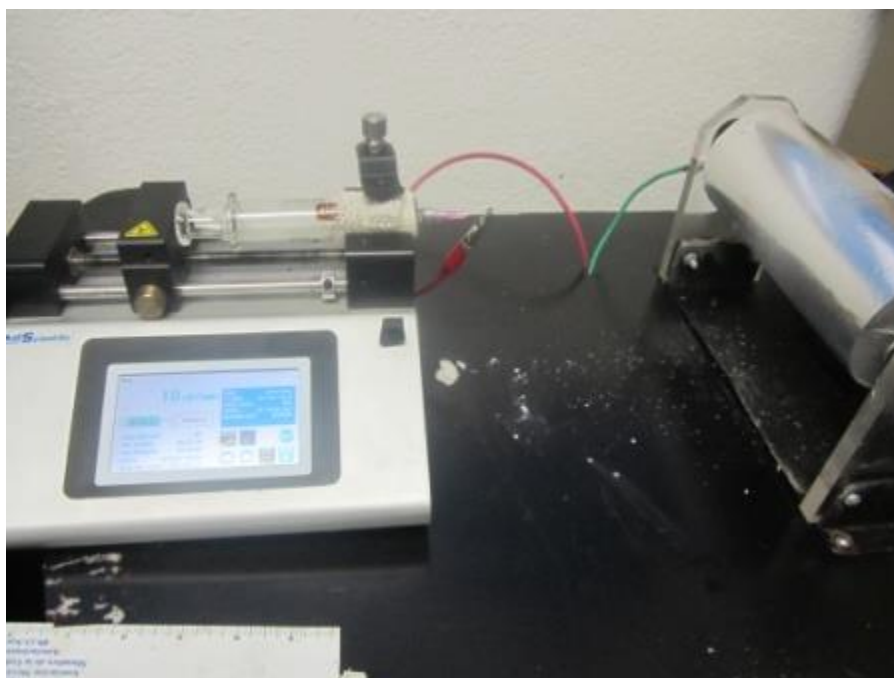


Figura 1. Equipo de electrohilado empleado en la fabricación de fibras polímero-cerámico a partir de las soluciones precursoras (Laboratorio de Materiales Híbridos Nanoestructurados D1-201).

Caracterización.

La morfología y el diámetro promedio de las fibras en verde obtenidas por electrohilado, así como de las muestras tratadas térmicamente, fueron determinados por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB). Los equipos utilizados fueron un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de Schottky SU5000 Hitachi y un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010

PLUS/LA. Previamente, las muestras habían sido recubiertas con una delgada capa de oro por medio de un instrumento Denton Vacuum DeskV, con el fin de aumentar la conductividad de las fibras y facilitar la obtención de imágenes. El diámetro promedio de fibras y de cuentas presentes en las imágenes obtenidas se calculó por medio del software SigmaScan Pro, versión 5.0.0 (Systat Software Inc., Reino Unido). Para obtener los valores de diámetro promedio y desviación estándar se realizó la medición de 500 fibras presentes en imágenes con una magnificación de 2000X. La distribución del tamaño de las fibras y cuentas presentes en las muestras fue calculada por medio del Software Origin.

La técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) fue utilizada para identificar las bandas vibracionales características de enlaces y grupos funcionales de las especies presentes en las fibras en verde y en las muestras tratadas térmicamente a 800 y 1600°C. El instrumento utilizado fue un espectrómetro Bruker Alpha Platinum con la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés), cristal de diamante, resolución de 4 cm^{-1} , 32 barridos en el intervalo de número de onda 4000-400 cm^{-1} .

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras en verde y en las tratadas térmicamente (800 y 1600°C). El instrumento empleado fue un difractómetro X'Pert PRO PANalytical, con radiación $\text{Cu K}\alpha=1.54056$, 20 kV, en un ángulo 2θ de 10 a 80°, y velocidad de barrido de 2°/min por el método de polvos.

La evolución térmica desde las fibras en verde hasta obtener un material cerámico denso fue determinada por medio de las técnicas de Análisis Termogravimétrico (ATG), Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) utilizando un instrumento SDT Q600 V20.9 Build 20. Esta etapa de caracterización fue realizada para conocer el proceso de descomposición del polímero utilizado e identificar las temperaturas en que tienen lugar las transiciones entre las fases cristalinas de los cerámicos que conforman las muestras.

El área superficial y porosidad de las muestras preparadas fueron caracterizadas por la técnica de fisisorción de nitrógeno (N₂) utilizando la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Como paso previo al análisis las muestras se trataron a 150°C por 2 h para eliminar el agua adsorbida presente en los materiales. El análisis se realizó con un instrumento ASAP2010, Micromeritics.

Tratamiento térmico

Antes de realizar el tratamiento térmico, las fibras electrohiladas en verde fueron colocadas a 100°C por 24 h en una estufa eléctrica Heratherm OGS60 Thermoscientific, con la finalidad de eliminar humedad adsorbida. El tratamiento térmico se realizó para eliminar la materia orgánica presente y obtener un material cerámico denso. El tratamiento se dividió en dos etapas sucesivas. En la primera, las muestras en verde fueron calcinadas a 800°C por 6 h empleando una rampa de calentamiento de 2°C/min, en una mufla eléctrica ThermoScientific Thermolyne FB1410M. Posteriormente, las muestras fueron tratadas a 1600°C por 2 h en un horno eléctrico Nabertherm P310, utilizando la misma rampa. La caracterización por difracción de rayos X, Fisisorción de nitrógeno BET, y de equilibrio y cinética de adsorción se realizaron a los materiales tratados térmicamente, mientras que los análisis por espectroscopia infrarroja, microscopia electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X se realizaron a las muestras antes y después del tratamiento.

Hidroxiapatita Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂

Preparación de soluciones precursoras.

La fabricación de fibras de hidroxiapatita se realizó por el proceso sol-gel y electrohilado siguiendo la ruta reportada por Garibay Alvarado *et al.* (2017). Los reactivos utilizados fueron nitrato de calcio tetrahidratado Ca(NO₃)₂·4H₂O (PM 236.15 g/mol, Sigma-Aldrich ®), trietil fosfito (C₂H₅O)₃P (PM 166.16 g/mol, Sigma-Aldrich ®), etanol, ácido clorhídrico HCl, tetraetil ortosilicato TEOS (C₂H₅)₄Si (PM

Mr 208.33 g/mol, Sigma-Aldrich ®) y polivinilpirrolidona PVP (PM 360,000). Las fibras elaboradas consisten en un compuesto de hidroxiapatita-silice (HA-SiO₂), y el proceso seguido para obtenerlas se describe a continuación. Primero, un sol de sílice fue preparado con una relación molar de 1:2:2:0.1 de TEOS, etanol, agua desionizada, y ácido clorhídrico, respectivamente.

El proceso de elaboración del sol de hidroxiapatita comienza con la disolución de nitrato de calcio en etanol. Después, la solución resultante fue agregada por goteo a una solución de trietil fosfito en etanol. Previamente, el trietil fosfito pasó por un proceso de hidrólisis al disolverlo en etanol. La solución precursora de hidroxiapatita se mantuvo bajo agitación constante por 24 h a 40°C, y después se le permitió envejecer por 6 h a 60°C. Finalmente, el sol de hidroxiapatita se dejó evaporar por 1 h hasta alcanzar un contenido de sólidos del 80 p/v%. Para facilitar la formación de fibras continuas durante el proceso de electrohilado, cada sol de sílice o de hidroxiapatita fue mezclado con una solución de PVP al 10 w/v% en etanol. De esta manera, se obtienen soluciones precursoras con la viscosidad requerida para obtener fibras homogéneas. El sol de sílice fue agregado en una proporción del 10 p/v% a la solución de PVP, mientras que el sol de hidroxiapatita fue añadido en una proporción del 20 p/v%.

Obtención de fibras por electrohilado.

La fabricación de las fibras precursoras fue realizada de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación. Las dos soluciones precursoras de hidroxiapatita y sílice fueron mezcladas y se homogeneizaron mediante agitación magnética. Después, la solución resultante se transfirió a una jeringa de vidrio Fortuna Optima ® con aguja de acero y volumen de 10 mL, la cual se colocó en una bomba de inyección KD Scientific Legato 100 dentro de un equipo Nabond NEU-Pro. Para el proceso de electrohilado se emplearon los parámetros reportados por Garibay Alvarado *et al.* (2017), que fueron 1 mL/h, 12 cm, y 8 kV de flujo de alimentación, distancia entre aguja y colector, y voltaje, respectivamente.

Tratamiento térmico

Antes de realizar el tratamiento térmico, las fibras en verde se colocaron en una estufa eléctrica Heratherm OGS60 ThermoScientific a 50°C por 24 h para eliminar humedad adsorbida. Después, las fibras fueron tratadas térmicamente a 900°C por 1 h utilizando una mufla eléctrica ThermoScientific FB1410M. La rampa de calentamiento empleada fue de 0.5°C/min. El tratamiento térmico fue llevado a cabo con la finalidad de eliminar la materia orgánica correspondiente al polímero y de esta manera obtener fibras cerámicas de hidroxiapatita-sílice (HA-SiO₂).

Caracterización

La caracterización de las muestras de fibras en verde y de fibras cerámicas tratadas térmicamente se realizó por medio de las técnicas mencionadas a continuación. La morfología y diámetro promedio de las fibras fueron observados por la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un microscopio electrónico de emisión de campo Schottky SU5000 Hitachi y un microscopio electrónico de barrido analítico JEOL JSM-6010 PLUS/LA. Al igual que en el procedimiento indicado para las muestras de alúmina, el diámetro promedio de fibra fue calculado a partir de 500 fibras individuales utilizando el software Sigma Scan Pro, Versión 5.0.0. Las fibras observadas fueron recubiertas por una capa de oro en un instrumento Denton Vacuum DeskV para incrementar la conductividad de la muestra y permitir la obtención de las micrografías.

La técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) fue utilizada para determinar las bandas vibracionales correspondientes a los enlaces y grupos funcionales presentes en las muestras en verde y tratadas térmicamente. Esta técnica se efectuó por medio de un espectrometro Bruker Alpha Platinum con Reflectancia Total Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) con cristal de diamante, resolución de 4 cm⁻¹ y 32 barridos en el intervalo entre los números de onda 4000-400 cm⁻¹.

La caracterización térmica de las fibras en verde se realizó por medio de las técnicas de Análisis Termogravimétrico (ATG), Análisis Térmico Diferencial (ATD), y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB). Estos análisis se llevaron a cabo utilizando un equipo SDT Q600 V20.0 Build 20. Los análisis térmicos se realizaron utilizando una rampa de calentamiento de 20°C/min en un intervalo de 25 a 1400°C, en una atmosfera de aire.

La técnica de Difracción de Rayos X fue utilizada para determinar la cristalinidad de las muestras de fibras de hidroxiapatita-sílice tratadas térmicamente. El equipo empleado para este análisis fue un difractómetro de rayos X X'Pert PRO PANalytical con radiación de Cu α =1.54056, 20 kV, en un ángulo 2θ entre 10° a 80° con una velocidad de barrido de 2°/min.

El área superficial específica y la porosidad de las fibras cerámicas de hidroxiapatita-sílice fueron determinados por la técnica de fisisorción de nitrógeno (N₂) utilizando la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Esta caracterización se realizó por medio de un equipo ASAP2010, Micromeritics. Antes de realizar este análisis las muestras se colocaron en una estufa a 150°C por 2 h para eliminar el agua adsorbida presente en las muestras.

Estudios de equilibrio de adsorción de metales pesados en fibras de alúmina (Al_2O_3) y en fibras de hidroxiapatita-sílice (HA- SiO_2)

La capacidad de remoción de metales pesados por los materiales elaborados con base en alúmina, y por las fibras de composito hidroxiapatita-sílice, fue determinada por medio de estudios de equilibrio de adsorción. Las fibras de alúmina seleccionadas para realizar estos estudios fueron las muestras S6 tratadas a 1600°C (S6 1600), y S6 tratadas a 800°C (S6 800). Los metales pesados utilizados en los estudios cinéticos y de capacidad de adsorción son cadmio y plomo. Dos soluciones madre con concentración de 1000 mg/L fueron preparadas. La solución de Cd (II) fue preparada a partir de nitrato de cadmio tetrahidratado $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PM 308.48 g/mol, Sigma-Aldrich ®), mientras que la solución de plomo se preparó a partir de nitrato de plomo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (PM 331.2 g/mol, Sigma-Aldrich ®). A partir de cada solución madre se prepararon dos series de cinco diluciones con concentración de 60, 100, 200, 400, y 500 mg/L que se emplearon para los estudios de equilibrio de adsorción por las fibras de alúmina. De la misma manera, para las fibras de hidroxiapatita-sílice se prepararon dos series de soluciones, una de cada metal.

Las diluciones se realizaron por medio de una solución buffer con pH 5 con una concentración de 0.01 N de ácido nítrico (HNO_3) y de hidróxido de sodio (NaOH). El volumen preparado de cada dilución fue de 25 mL, de los que se reservó una muestra de 5 mL con la finalidad de corroborar la concentración inicial de metal. El volumen restante de cada dilución (20 mL) fue transferido a tubos de polietileno con un volumen de 50 mL. A cada serie de tubos (60-500 mg/L) le fue asignada una muestra distinta de material (fibras de alúmina S5 1600, S6 800, S6 1600 o HA- SiO_2 , como se indicó previamente) y se les añadió una masa de 0.01 g de la fibra correspondiente a cada uno como material adsorbente. Las muestras de alúmina se mantuvieron en contacto con las soluciones de metales pesados a temperatura ambiente (25°C) por 7 días. En el transcurso de los experimentos el pH se mantuvo constante en un valor de 5. El pH se midió diariamente y se ajustó

mediante la adición de HNO₃ y NaOH con concentraciones de 0.01 y 0.1 N según fue necesario. El pH 5 fue seleccionado para realizar los estudios de adsorción porque a este valor los metales pesados como cadmio y plomo se encuentran en forma de cationes divalentes Cd (II) y Pb (II), para de esta manera permitir su interacción con los materiales evaluados. De acuerdo con la literatura, el pH 5 es óptimo para los procesos de adsorción de metales pesados, ya que a valores inferiores existe competencia con los protones presentes en el medio y se inhibe la interacción de los cationes con los sitios activos de la superficie. Por el contrario, a valores superiores a pH 5.5 los metales pesados tienden a formar distintas especies de hidróxidos y de complejos insolubles que precipitan y por lo tanto no pueden interactuar con los materiales Cheng *et al.* (2012). Una vez concluido el periodo de 7 días se tomó una alícuota de 5 mL de cada tubo y la concentración final fue determinada por la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) por medio de un equipo SpectrAA 220 Atomic Absorption Spectrometer (Varian). Los datos obtenidos permitieron calcular la masa de iones metálicos adsorbidos por las fibras a partir de la siguiente ecuación:

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

La masa adsorbida de metal por gramo de fibra (mg/g) se representa por q . C_0 y C_e representan la concentración inicial y en el equilibrio (mg/L) de la solución, respectivamente. La masa en gramos (g) de material adsorbente se representa por m , mientras que V es el volumen de la solución (L).

Estudio Cinético de la adsorción de metales pesados por las fibras cerámicas utilizadas.

Para los estudios cinéticos de adsorción de metales pesados se prepararon dos soluciones madre con una concentración de 1000 mg/L del metal correspondiente (cadmio y plomo). La solución de cadmio fue preparada a partir de nitrato de cadmio tetrahidratado $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PM 308.48 g/mol, Sigma-Aldrich ®), mientras que la solución de plomo fue preparada a partir de nitrato de plomo (PM 331.2 g/mol, Sigma-Aldrich ®). A partir de las soluciones descritas se prepararon volúmenes de 100 mL con concentración de 200 mg/L del respectivo metal, los cuales se emplearon en los experimentos de cinética de adsorción. La dilución se realizó por medio de la adición de solución amortiguadora. El experimento comenzó con la adición de 0.05 g de fibras de alúmina a un volumen de 100 mL, para obtener una relación de 0.5 g de material por litro de solución (0.5 g/L). El experimento se mantuvo en agitación por 7 días. Durante este periodo el pH 5 se mantuvo constante por medio de la adición de soluciones de HNO_3 y NaOH con concentraciones de 0.1 y 0.01 N según fue necesario. El paso se realizó con la finalidad de mantener los metales pesados como iones divalentes y evitar la formación de precipitados. Posteriormente, fueron tomadas alícuotas de 1 mL a diferentes lapsos para determinar el cambio de concentración de iones de metales pesados en función del tiempo. Los lapsos consistieron en una alícuota tomada antes de comenzar el experimento para corroborar la concentración inicial (0 h), y alícuotas tomadas a las 2, 4, 8, 12, 24, 36, 48, 72, 96, 120, 144 y 168 h transcurridas. Cada alícuota fue diluida en una relación de 1:5 utilizando la misma solución amortiguadora con pH y la concentración fue determinada por medio de la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica. Los datos de remoción de metales pesados fueron analizados mediante los modelos cinéticos de Pseudo-primer (PPO) y Pseudo-segundo orden (PSO), los cuales han sido ampliamente utilizados en estudios cinéticos de procesos de adsorción, de una gran variedad de contaminantes en sistemas líquido-sólido (Ho y McKay, 1998; Azizian, 2004). El análisis fue realizado por medio del software Statistica 8. El modelo cinético que

mejor representa los datos experimentales del proceso de adsorción fue seleccionado de acuerdo con el coeficiente de correlación (R^2).

La ecuación de Pseudo-primer orden, también conocida como Ecuación de Lagergren, es la siguiente:

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

La ecuación incluye el tiempo (t), la cantidad adsorbida de metal por gramo de material adsorbente empleado en mg/g al equilibrio (q_e) y a un tiempo en cualquier instante (q_t). La constante de velocidad (k_1) posee unidades de h^{-1} (Ho, 2004).

Por otra parte, la ecuación correspondiente al modelo de Pseudo-segundo orden (PSO) es la siguiente, según Ho y McKay (1999):

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2)$$

En la ecuación la constante (k_2) tiene unidades de $g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$ (Ho y McKay, 1998; Ho y McKay, 2000; Azizian, 2004).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Alúmina (Al_2O_3)

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Por medio del método sol-gel fueron preparadas soluciones precursoras a partir de nitrato de aluminio. Estas soluciones fueron utilizadas en la fabricación de fibras en verde por el método de electrohilado. La morfología y diámetro promedio de las muestras en las distintas etapas del tratamiento térmico fueron determinadas por la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB). En las imágenes se observa que las muestras obtenidas por electrohilado están conformadas por fibras continuas con superficie lisa. En general, el diámetro promedio de las fibras en verde es de 400 ± 100 nm, y varía en función de la solución utilizada. Por ejemplo, el diámetro aumenta al utilizar soluciones precursoras con mayor concentración de nitrato de aluminio. La concentración del precursor utilizado (nitrato de aluminio) es un parámetro de gran importancia en la fabricación de fibras cerámicas por electrohilado, ya que influye en características como la viscosidad y tensión superficial de la solución (Bhardwaj y Kundu, 2010). En las imágenes se observó que el diámetro promedio de las muestras cambió de acuerdo con la temperatura usada durante el tratamiento y la relación molar en la solución precursora.

En la Figura 2 se muestran las imágenes de las fibras en verde secadas a 100°C . En la etapa inicial las fibras presentaron diámetro micrométrico y una superficie lisa y continua. Las fibras obtenidas a partir de las soluciones S1 y S2 presentaron diámetros similares, los cuales fueron 352 ± 100 nm (Fig. 2-a) y 303 ± 72 nm (Fig. 2-b), respectivamente. Las muestras obtenidas a partir de la solución S3 (Fig. 2-c) presentan un diámetro de 416 ± 115 nm, mientras que las fibras preparadas a partir de la solución S4 (Fig. 2-d) presentan valores de 514 ± 155 nm. El mayor diámetro

en esta última pudo haber sido causado por la adición de hidróxido de amonio a la solución precursora.

El diámetro promedio de las fibras obtenidas a partir de la solución S5 es de 476 ± 122 nm (Fig. 2-e), el cual es similar al de la muestra anterior (S4) y mayor que los valores observados en las fibras preparadas a partir de las soluciones S1, S2 y S3 (sin adición de hidróxido de amonio). Esta diferencia fue causada por la mayor concentración de nitrato de aluminio presente en la solución S5. La mayor concentración de precursor cerámico generó el incremento en la conductividad, por lo que el campo electrostático producido fue mayor y causó la expulsión de chorros (jets) de mayor diámetro, los cuales fueron colectados en forma de fibras (Esfahani *et al.*, 2017). Este mismo fenómeno fue observado en las muestras preparadas a partir de la solución S6 (Fig. 2-f), las cuales presentaron el mayor diámetro promedio (650 ± 240 nm).

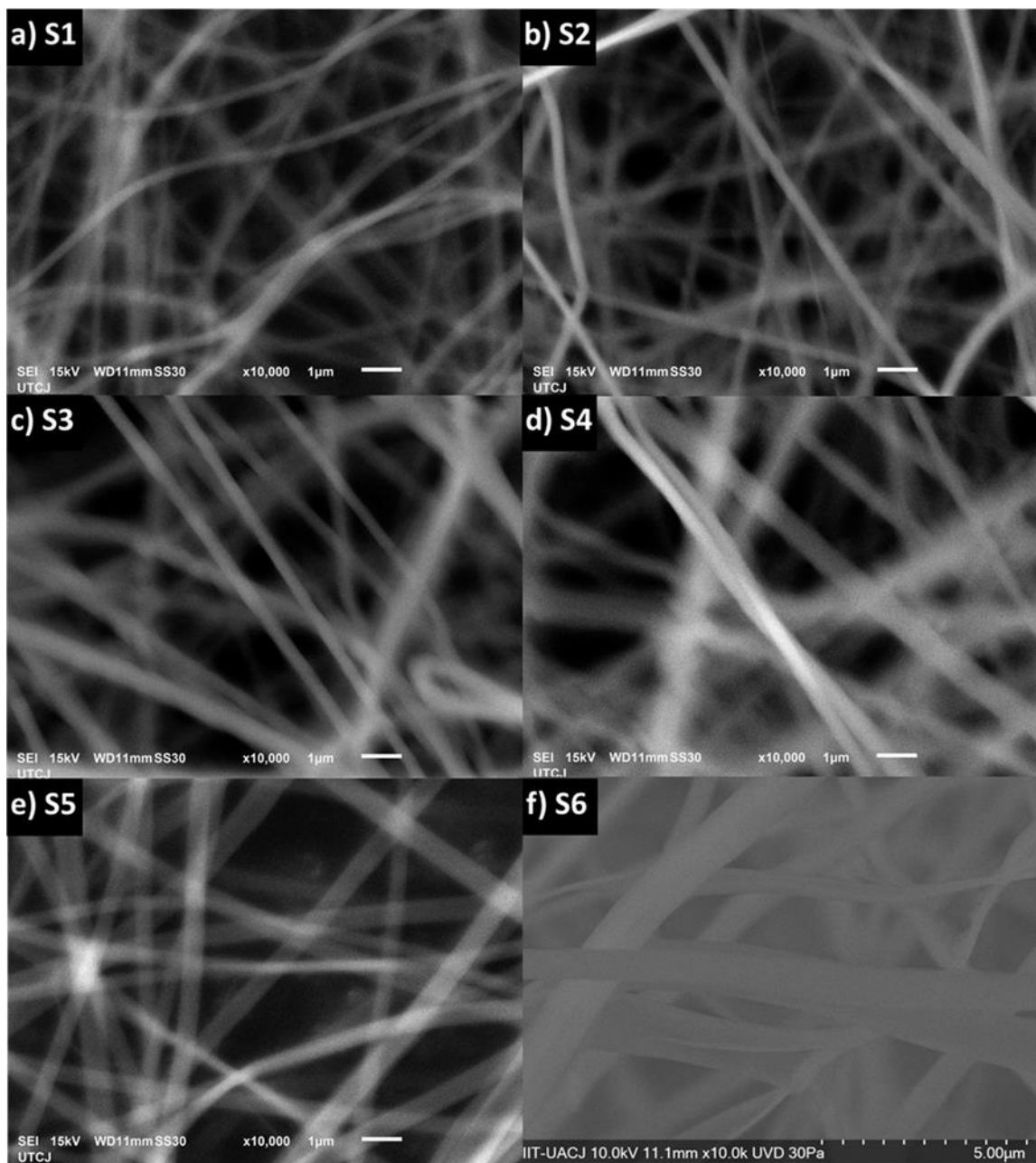


Figura 2. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras deshidratadas a 100°C obtenidas a partir de distintas soluciones precursoras: a) S1; b) S2; c) S3; d) S4; e) S5; f) S6. Todas las micrografías fueron observadas a 10,000X.

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de fibras a 100°C

Los espectros infrarrojos de las fibras tratadas a 100°C se muestran en la Figura 3. La mayor parte de las bandas observadas corresponden a grupos funcionales y enlaces presentes en el polímero empleado en la preparación de las fibras (polivinilpirrolidona PVP). La banda ubicada a 3430 cm^{-1} representa la vibración de estiramiento de los enlaces oxígeno-hidrógeno (O-H). Esta banda es generada por los grupos hidroxilos aportados por el etanol utilizado en la preparación de las soluciones, y por los hidróxidos de aluminio formados durante el proceso sol-gel. Las bandas localizadas a 2923 y 1470 cm^{-1} corresponden a la vibración de flexión asimétrica y simétrica de los enlaces carbono-hidrógeno (C-H) o grupos metileno (-CH₂-), respectivamente (Kang *et al.*, 2011; Thirugnanam, 2013). La vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) se encuentra representada por la banda a 1652 cm^{-1} . De acuerdo con la literatura, esta banda es característica del polímero PVP (Kang *et al.*, 2011). Las señales generadas por el estiramiento y flexión de los enlaces carbono-oxígeno (C-O) se encuentran en 1380 y 830 cm^{-1} , respectivamente (Tan *et al.*, 2011). Además, pequeñas bandas correspondientes al estiramiento y deformación del enlace C-O se encuentran ubicadas en 1170, 1040 y 950 cm^{-1} (Xu *et al.*, 2012). Finalmente, los enlaces carbono-nitrógeno (C-N) y carbono-carbono (C-C) son representados por las bandas de estiramiento en 1293 y 934 cm^{-1} , respectivamente (Thirugnanam, 2013). Las bandas vibracionales generadas por la presencia de especies inorgánicas se observaron a 1420 y 1327 cm^{-1} , las cuales representan los enlaces Al-OH y los grupos nitrato (NO₃⁻¹) (Tan *et al.*, 2011).

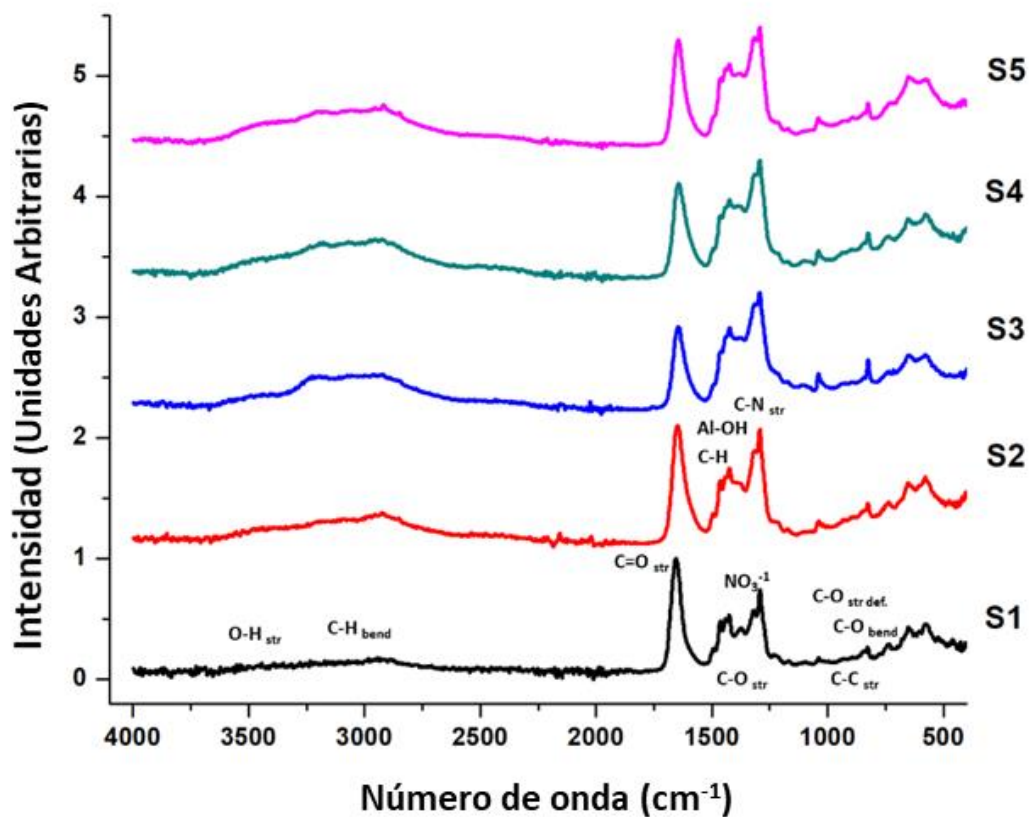


Figura 3. Espectros infrarrojos de las fibras tratadas a 100°C que fueron obtenidas a partir de diferentes soluciones precursoras.

Análisis Térmicos (Fibras de Al_2O_3)

La evolución térmica y las transiciones de fase ocurridas durante el tratamiento de las fibras fueron estudiadas mediante las técnicas de Análisis Termogravimétrico (ATG), Análisis Térmico Diferencial (ATD), y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), como se muestra en la Figura 4. Para realizar esta caracterización, una muestra de 10.44 mg fue colocada en un equipo SDT Q600 V20.9 Build 20, dentro de un crisol de platino. El calentamiento fue realizado en un intervalo entre 25 y

1400°C mediante una rampa de 20°C/min en una atmósfera de aire. El termograma de ATG (Fig. 4-a) muestra una pérdida de peso que comienza a aproximadamente 30°C y continúa hasta 177°C, la cual representa un cambio del 26.7% con respecto al peso inicial. Este cambio fue ocasionado por la pérdida de agua adsorbida en las fibras y la descomposición parcial del precursor cerámico, y corresponde con picos endotérmicos observados en los termogramas de ATD/CDB a 79.9 y 160.7°C (Mahapatra *et al.*, 2013; Peng *et al.*, 2015). De acuerdo con la literatura, algunos vapores de ácido nítrico son generados durante esta etapa (Melnikov *et al.*, 2013). Una rápida pérdida de peso tiene lugar entre 177 y 190.5°C, correspondiente al 42% del peso inicial. En la siguiente etapa entre 190.5 y 300°C, la descomposición ocurrió muy lentamente perdiéndose solamente el 2% de la masa inicial. Una pequeña pérdida de 6.6% en peso que tuvo lugar entre 300 y 350°C representa la descomposición del polímero PVP. Este cambio corresponde con un pico exotérmico a 350°C presente en los termogramas de ATD y CDB. La última etapa en la descomposición térmica ocurrió entre 350 y 550°C (14%) y representa la formación de alúmina amorfa (Mahapatra *et al.*, 2013). De acuerdo con la literatura (Loria-Bastarrachea *et al.* 2011), el principal proceso durante la descomposición del PVP es la despolimerización, generando monómeros de vinil pirrolidona a 480°C. A partir de 550°C, el peso de la muestra permanece estable y corresponde al 7.65% del valor inicial.

Los termogramas obtenidos mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) se muestran en la Figura 4-b. Los primeros dos picos endotérmicos presentes en la imagen a 80 y 160°C representan la pérdida de agua adsorbida y la descomposición parcial del precursor cerámico utilizado, respectivamente (Pacewska *et al.*, 2003; Mahapatra *et al.*, 2013; Peng *et al.*, 2015). Un pico exotérmico bien definido se observa a 190°C, el cual es generado por la descomposición de la mayor parte del nitrato de aluminio (Pacewska y Keshr, 2002 Pacewska *et al.*, 2003; Peng *et al.*, 2015). De acuerdo con la literatura, N_2O_3 es generado durante la descomposición de iones nitrato

(Melnikov *et al.*, 2013). Otra especie que contribuyó a la formación de este pico es el nitrato de amonio (NH_4NO_3), que pudo formarse durante el proceso sol-gel debido a la adición de hidróxido de amonio en la preparación de la solución precursora. La descomposición de este compuesto ocurre a temperaturas superiores a su punto de fusión de 170°C (cerca de los 200°C) por medio de reacciones fuertemente exotérmicas (Chaturvedi y Dave, 2013; Han *et al.*, 2015). Los siguientes picos exotérmicos están presentes a 350 y 500°C . El primer pico representa la descomposición térmica del polímero polivinilpirrolidona (PVP). De acuerdo con Mahapatra *et al.* (2013), la ruptura de los grupos laterales presentes en polímeros derivados del vinil sucede entre 290 y 350°C . En el caso del PVP, primero ocurre la liberación de monómeros de pirrolidona, seguida por la descomposición de compuestos polienicos (Bogatyrev *et al.*, 2001). Además, la formación de alúmina amorfa tiene lugar a esta temperatura, según estudios realizados anteriormente (Roque-Ruiz *et al.*, 2016). Otros autores reportan un pico endotérmico a 400°C generado por la deshidratación de hidróxidos de aluminio, como la boehmita (Pacewska *et al.*, 2003). Sin embargo, este fenómeno no se observó en los termogramas obtenidos en el presente estudio debido a que se traslapa con los picos exotérmicos intensos generados por la descomposición del polímero. El siguiente pico observado a 500°C corresponde con la transición de alúmina amorfa a la fase gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Munhoz *et al.*, 2016). En el termograma de ATD, el área entre 600 y 850°C se muestra como una línea recta. Sin embargo, los resultados correspondientes observados por CDB muestran un pico exotérmico poco definido en esta zona, con un máximo a 735°C . Este pequeño pico es generado por la transición de la gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) en otras fases metaestables, como eta ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Reyes-López *et al.*, 2013; Roque-Ruiz *et al.*, 2016) y delta alúmina ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Lamouri *et al.*, 2017). Boumaza *et al.* (2009) reportaron la formación de fases cristalinas como la gamma, delta y theta en este intervalo de temperaturas. El siguiente pico exotérmico localizado a 870°C representa la transición a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Kim *et al.*, 2007; Milanović *et al.*, 2013), mientras que los picos exotérmicos a 970°C y 1227°C representan la formación y

cristalización de la fase alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), respectivamente (Reyes-López *et al.*, 2013; Roque-Ruiz *et al.*, 2016; Roque-Ruiz y Reyes-López, 2016).

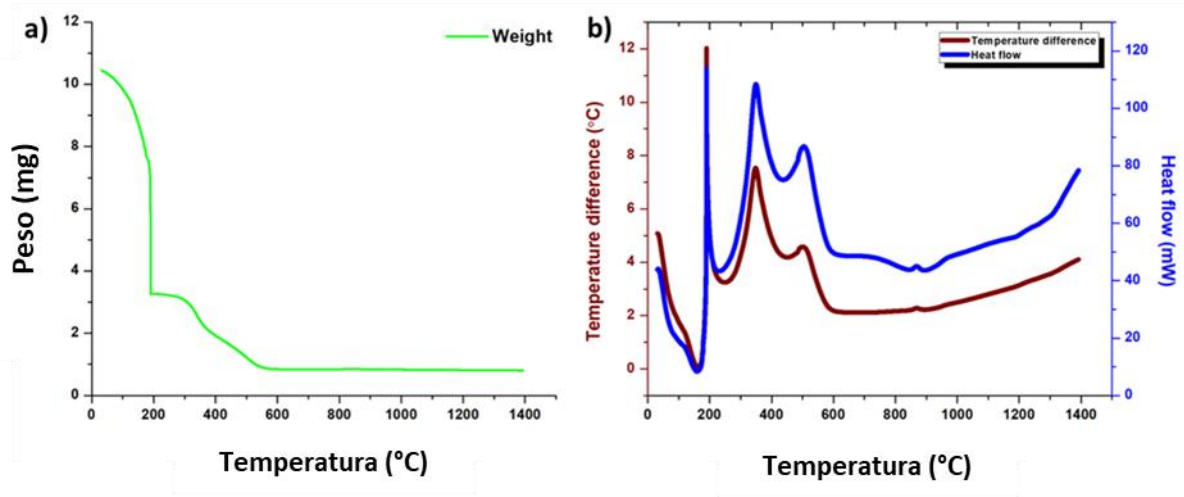


Figura 4. Evolución térmica de las fibras precursoras caracterizadas por distintas técnicas: a) ATG; b) ATD (rojo) y CDB (azul). Análisis realizados entre 25 y 1400°C, con una rampa de calentamiento de 20°C/min en atmosfera de aire.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de muestras tratadas térmicamente.

En la Figura 5 se muestran imágenes de las muestras tratadas a 800°C. Como puede observarse, el diámetro promedio y la desviación estándar de las fibras disminuyeron considerablemente (Cuadro 3). La muestra preparada a partir de la solución S1 (Fig. 5-a) presentó un diámetro de 54 ± 11 nm, lo que representa una disminución del 84.7%. De manera similar, el diámetro de la muestra S2 (Fig. 5-b) disminuyó en un 72.9%, a un valor promedio de 82 ± 20 nm. En la Figura 5-c se muestran las fibras obtenidas a partir de la solución S3. En esta muestra el porcentaje de encogimiento (68.2%) fue menor que en las anteriores, por lo que las fibras tratadas a 800°C presentan un diámetro promedio de 132 ± 36 nm. La estructura de fibra continua de superficie lisa se conservó en las tres muestras mencionadas. Por el contrario, en la muestra S4 (Fig. 5-d) no fue observada esta

morfología. En su lugar, la muestra consistió principalmente en partículas de alúmina formadas por el crecimiento de grano, y solamente trazas de la estructura original están presentes en ciertas áreas. En promedio, esta muestra presenta un diámetro de 450 ± 172 nm. Como se observa en las Figuras 5-e y 5-f, la estructura inicial se conservó en las muestras S5 y S6, con un porcentaje de encogimiento del 54.9 y 73.08%, respectivamente.

En esta etapa del tratamiento térmico fueron obtenidas fibras de alúmina nanométricas y micrométricas y se observó que el diámetro promedio aumenta en función de la concentración de precursor cerámico. De acuerdo con la literatura, características como diámetro, tasa de crecimiento de grano, y sinterabilidad de un material cerámico son afectadas por la concentración de precursores utilizados (Cho *et al.*, 2016; Dehsari *et al.*, 2017). Este comportamiento ha sido reportado previamente para materiales elaborados en base a alúmina (Peng *et al.*, 2015) y otros cerámicos (Kumar *et al.*, 2006; Cho *et al.*, 2016; Dehsari *et al.*, 2017).

De acuerdo con la literatura, cuando se utiliza una baja concentración de precursor cerámico para la preparación de materiales, solo pueden formarse pocos cristales en la superficie del material, que actúan como sitios de nucleación mientras tiene lugar la descomposición del polímero utilizado. El crecimiento de grano se ve limitado por el rápido agotamiento de iones metálicos presentes en la solución precursora, por lo que se obtienen materiales de diámetro pequeño (Cho *et al.*, 2016). Por el contrario, la mayor cantidad de iones disponibles en soluciones de mayor concentración genera una mayor tasa de crecimiento, transferencia de masa y difusión. Estos procesos son los responsables de la obtención de fibras de alúmina de mayor diámetro (Dehsari *et al.*, 2017). A partir de las soluciones S1 a S3 fue posible obtener fibras nanométricas con diámetros similares a los reportados en la literatura. Sin embargo, en los trabajos reportados previamente fueron utilizados polímeros y precursores cerámicos más costosos que los empleados en el presente estudio (Kim *et al.*, 2014; Tang y Yu, 2015; Peng *et al.*, 2015). En un estudio publicado por Peng *et al.* (2015) se reporta que el diámetro

promedio de fibras electrohiladas de alúmina depende de la proporción utilizada de precursor. De esta manera, los autores observaron que las muestras preparadas a partir de una solución con una baja relación de precursor:polímero da lugar a fibras con menor diámetro y de mayor porosidad que las muestras obtenidas a partir de soluciones más concentradas. El nitrato de aluminio ha sido utilizado previamente como precursor de materiales cerámicos con base alúmina (Peng *et al.*, 2015; Shen *et al.*, 2015; Ren *et al.*, 2016), sin embargo, los diámetros medios reportados son mayores o se han obtenido utilizando polímeros más costosos. Los mayores diámetros observados en el presente estudio pertenecen a las muestras obtenidas a partir de las soluciones S5 y S6. Además, se observó que la fragilidad de las fibras de alúmina disminuye en relación con el incremento de precursor cerámico. De esta manera, la muestra obtenida a partir de la solución S6 presentó la mayor resistencia. Por lo tanto, el proceso reportado en este trabajo representa un método efectivo para la obtención de fibras de alúmina a bajo costo.

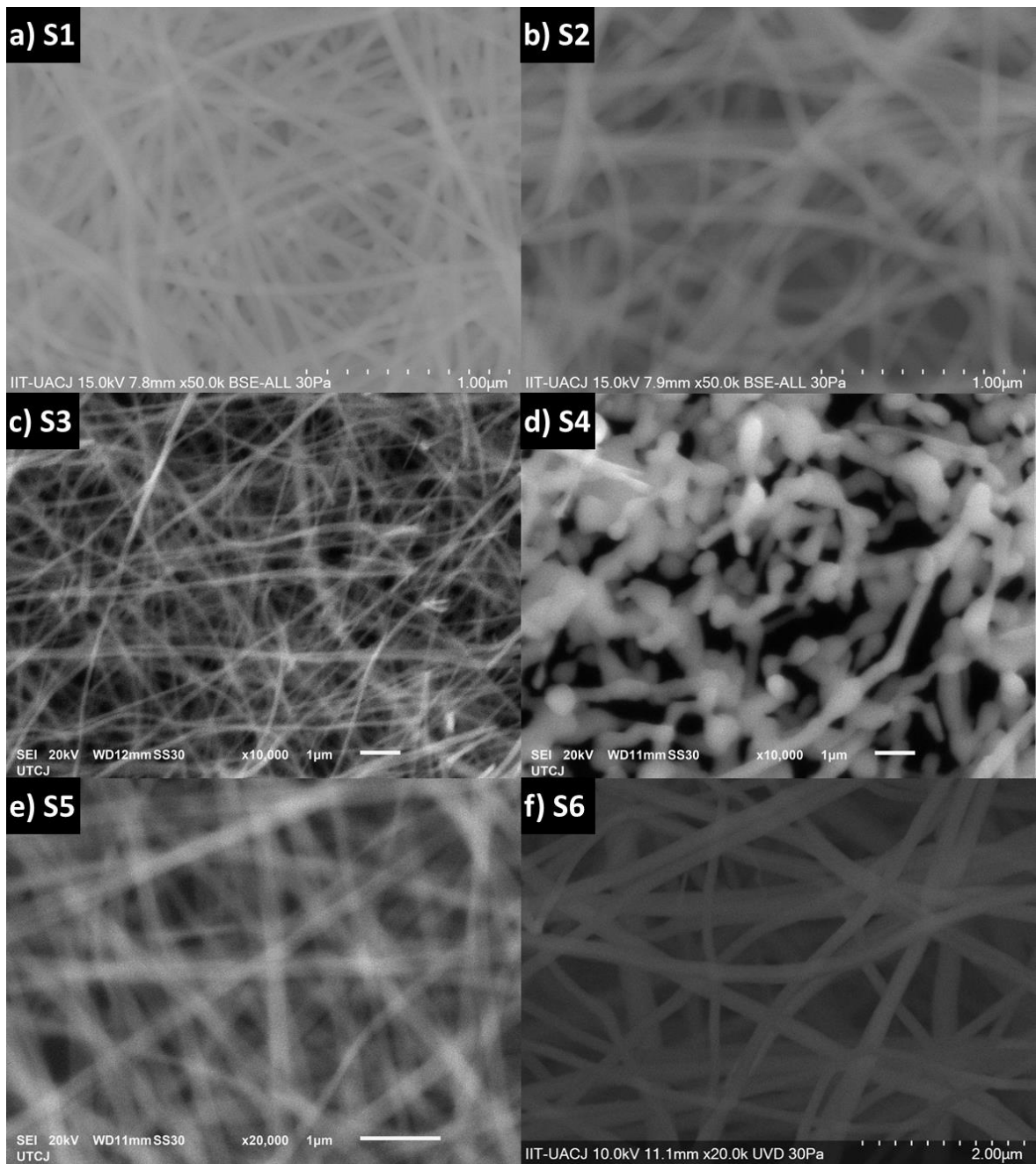


Figura 5. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras tratadas a 800°C: a) S1 50,000x; b) S2 50,000x; c) S3 10,000x; d) S4 10,000x; e) S5 20,000x; f) S6 20,000x.

En la Figura 6 se muestran imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras tratadas térmicamente a 1600°C. Como puede observarse, la morfología fibrilar resultó severamente afectada en las muestras S1 a S4. En la imagen correspondiente a la muestra S1 (Fig. 6-a) se observa la formación de partículas de alúmina con un diámetro promedio de 1226 ± 490 nm. En la muestra S2 (Fig. 6-b), el diámetro promedio de las partículas fue menor (452 ± 133 nm). En el caso de S3 (Fig. 6-c), algunas fibras cortas permanecen en la muestra. Sin embargo, el diámetro se incrementó en un 53.8%. En la imagen obtenida de la muestra S4 (Fig. 6-d) solo se observan partículas de alúmina sinterizadas, que en promedio presentaron un aumento de diámetro del 108.2% con respecto a los valores determinados a 800°C. La pérdida de la forma de fibra continua y la formación de partículas de alúmina fue ocasionada por la baja concentración de nitrato de aluminio utilizada en la preparación de las soluciones precursoras. Fenómenos similares han sido reportados para diferentes cerámicos, en los que el uso de bajas concentraciones de precursores da lugar a la formación de materiales densos de poco diámetro y alta sinterabilidad (Kumar *et al.*, 2006; Cho *et al.*, 2016). Este fenómeno es generado por el escaso número de sitios de nucleación formados durante el tratamiento térmico (Bruncknová y Medvecký, 2011). En el caso de los materiales preparados en este proyecto, la formación de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene lugar a alta temperatura (1200°C), la cual es la estructura cristalina más estable de la alúmina. De acuerdo con la literatura, este factor genera un rápido crecimiento de grano a partir del momento en que la fase alfa comienza a formarse (Mirjalili *et al.*, 2010; Roque-Ruiz y Reyes-López, 2016). Durante el proceso de sinterización, la densidad del material se incrementa debido a la difusión de masa entre los granos que conforman la muestra. Los granos de alúmina de mayor tamaño presentan una energía superficial específica menor a la que poseen los granos de menores dimensiones. Por lo tanto, la difusión de masa de los granos pequeños a los de mayor tamaño tiene lugar con el fin de disminuir la energía libre (Chu *et al.*, 2017). La transformación de las nanofibras y microfibras en partículas grandes de alúmina durante la segunda etapa del tratamiento térmico

fue causada por este fenómeno. A diferencia de las anteriores, la muestra S5 (Fig. 6-e) conservó la forma de fibra continua al finalizar el tratamiento. En este caso la mayor proporción de precursor ayudó a obtener fibras de mayor diámetro y menor fragilidad. Estudios anteriores reportan que el uso de concentraciones elevadas de precursor genera una tasa de densificación menor, debido a que el número de poros en el material es mayor (Cho *et al.*, 2016). En la Fig. 6-f se observa que la muestra S6 consiste en segmentos cortos producidos por la ruptura de las fibras de alúmina. Sin embargo, la morfología original se conserva aún en gran medida, mientras que el diámetro promedio aumentó. La formación de poros inter e intragranulares ocurre cuando una concentración alta de precursor es utilizada en la obtención de materiales, de acuerdo con estudios reportados por otros autores (Kumar *et al.*, 2006; Chu *et al.*, 2017). Estos poros pueden haber causado la ruptura de las fibras en segmentos cortos durante el proceso de sinterización. Por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido fue posible observar la obtención de fibras de α -alúmina por medio del tratamiento térmico en distintas etapas de las muestras preparadas a partir de la solución precursora S5 (Fig. 6-e). Esta morfología se presente en forma parcial en las muestras preparadas a partir de la solución S6 (Fig. 6-f). Los diámetros promedios y desviaciones estándar de cada una de las muestras observadas en las diferentes etapas del tratamiento térmico se muestran en el Cuadro 3.

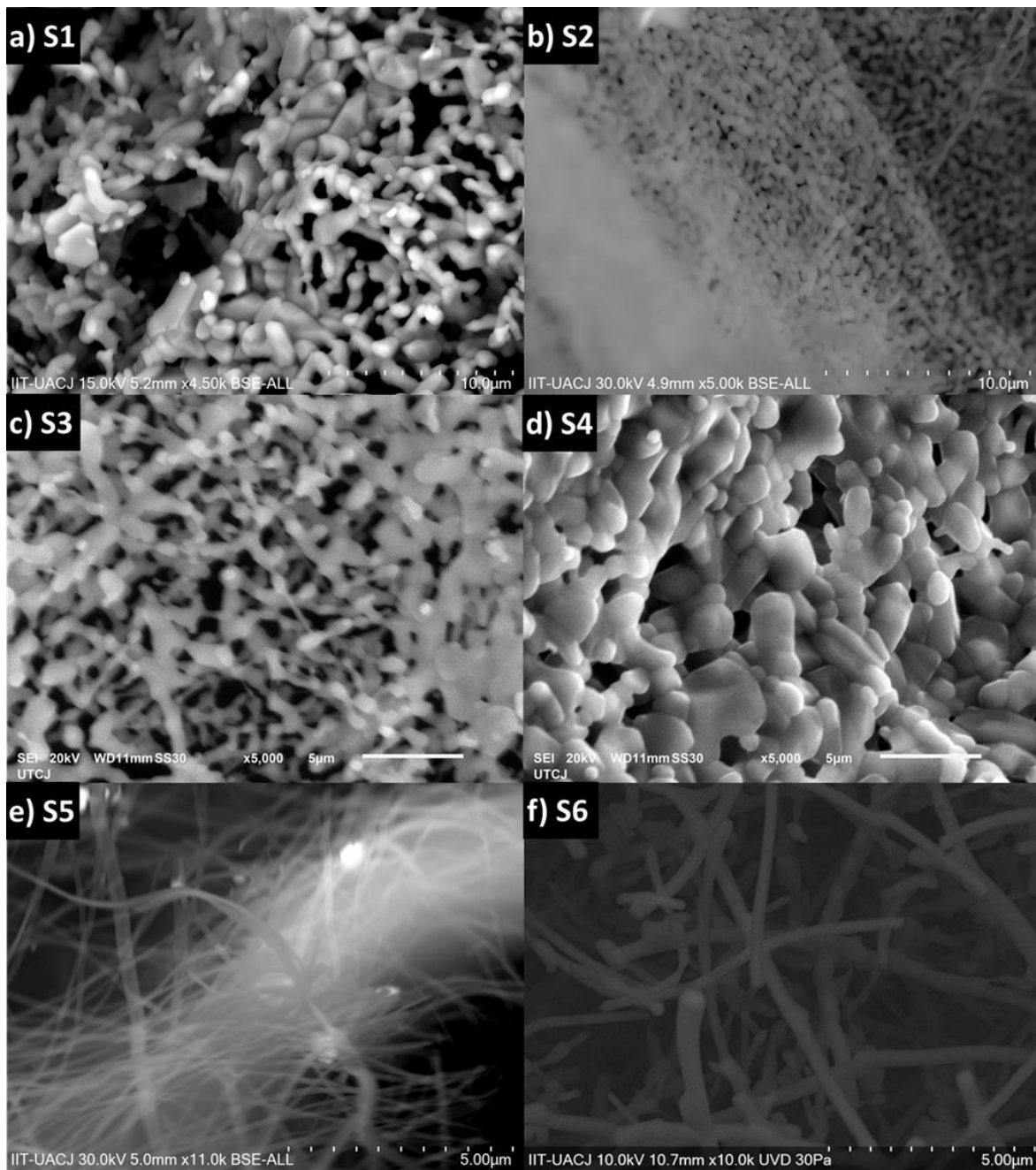


Figura 6. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras tratadas a 1600°C: a) S1 4,500x; b) S2 5,000x; c) S3 5,000x; d) S4 5,000x; e) S5 11,000x; f) S6 10,000x.

Cuadro 3. Diámetro promedio y desviación estándar (nm) de las muestras de alúmina en las distintas etapas del tratamiento térmico.

| Solución | En verde | 800°C | 1600°C |
|-----------------|-----------------|--------------|---------------|
| S1 | 352±100 | 54±11 | 1226±490 |
| S2 | 303±72 | 82±20 | 452±133 |
| S3 | 416±115 | 132±36 | 640±278 |
| S4 | 514±155 | 450±172 | 1070±495 |
| S5 | 476±122 | 217±49 | 153±39 |
| S6 | 650±240 | 175±58 | 275±95 |

En la Figura 7 se muestra la composición microelemental de las fibras precursoras, la cual fue obtenida por la técnica de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX). Una muestra de fibras en verde y tratadas a 1600°C preparadas a partir de la solución precursora S6 fueron empleadas en este análisis. En el estado inicial (sin tratamiento térmico) las fibras se componen principalmente de carbono, oxígeno, y nitrógeno, que representan el 43.83, 28.60 y 15.15 wt% (porcentaje en peso), respectivamente. El aluminio representa solamente el 12.42 wt% de la muestra. Los picos correspondientes a elementos no metálicos son generados por los polímeros utilizados (PVP y Pluronic 127), y por los iones nitrato aportados por el precursor cerámico (nitrato de aluminio). Por el contrario, la muestra tratada térmicamente a 1600°C está conformada principalmente por aluminio y oxígeno, que representa el 58.59 y 34.06 wt. %, respectivamente. Este cambio en la composición microelemental de la muestra fue causada por la pérdida de materia orgánica durante el tratamiento térmico. Un pequeño porcentaje (7.35 wt. %) de carbono fue detectado por EDX. La señal generada por este elemento es aportada por la cinta conductora de carbono que se utilizó para montar la muestra. La ausencia de señales correspondientes al nitrógeno indica que este elemento fue

eliminado durante el tratamiento. Ningún otro elemento fue detectado, lo que demuestra la alta pureza de la alúmina preparada.

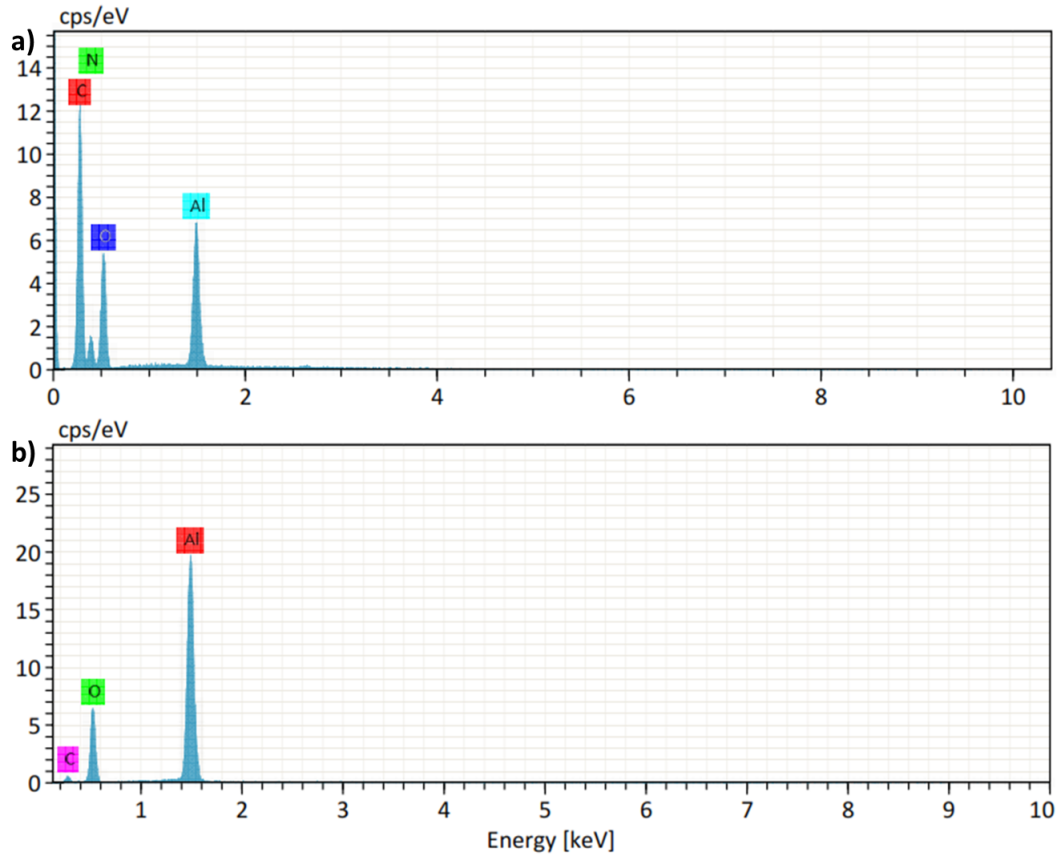


Figura 7. Espectro obtenido por Energía Dispersiva de Rayos X de: a) fibras en verde y b) muestras tratadas a 1600°C.

La disminución del diámetro de fibra durante el tratamiento a 800°C es causada por la pérdida de materia orgánica, como se observa en los espectros de IR (Figura 8). El mayor y el menor porcentaje de encogimiento se observó en las fibras obtenidas a partir de las soluciones S1 y S4, con valores de 84.7 y 12.5p%, respectivamente. La gran disminución en el diámetro de fibras preparadas a partir de la primera solución (S1) se debe a la baja concentración de precursor utilizada.

La sinterización de las fibras cerámicas tuvo lugar durante la segunda etapa del tratamiento térmico (1600°C). En esta etapa se observaron cambios importantes, como la pérdida de la morfología fibrilar, crecimiento de grano, y formación de partículas. La morfología fibrilar se conservó solamente en las muestras S5 y S6. Esta diferencia fue causada por la concentración de precursor utilizada, ya que ambas muestras fueron obtenidas a partir de las soluciones con las relaciones molares más elevadas de nitrato de aluminio. De la misma manera, la pérdida de la estructura en las muestras S1 a S4 durante el tratamiento a 1600°C es causada por la baja relación molar de precursor.

En la muestra S4 la forma de fibra se pierde desde el primer tratamiento (800°C). Este fenómeno fue causado por la adición de hidróxido de aluminio, que generó la hidrólisis forzada del nitrato de aluminio (Duong *et al.*, 2005) e incrementó la polimerización durante el proceso sol-gel. Debido a esto, las redes de hidróxidos de aluminio (como la boehmita) incrementaron su estabilidad. Por lo tanto, la descomposición térmica y transición en fibras de alúmina requirió menor energía y ocurrió a menor temperatura. Conforme transcurrió el tratamiento térmico, el crecimiento de grano y la formación de partículas de alúmina tuvo lugar a mayor velocidad. Una alternativa con la cual podría evitarse este fenómeno y preservar la forma de fibra es utilizar una rampa de calentamiento más lenta y una temperatura de sinterización más baja. Otro factor importante que influyó en la pérdida de la morfología fibrilar a 800°C en la muestra S4 es la adición de agente surfactante. Ren *et al.* (2016) observó que la adición de un agente similar (Pluronic P-123), con un peso molecular de 5,800 g/mol, incrementó la porosidad de fibras de alúmina. De manera similar, en este proyecto el contenido de agente surfactante (Pluronic 127, PM=12,500 g/mol) es mayor en las soluciones S3 y S4 que en S1 y S2. En el caso de la muestra S4, el mayor contenido de Pluronic y la adición de hidróxido de amonio causaron el colapso de la estructura fibrilar durante el tratamiento térmico. Por lo tanto, se determinó que el uso de una alta concentración de nitrato de aluminio representa la mejor opción para obtener fibras de alúmina resistentes y

que preserven su estructura después de ser tratadas térmicamente. Fibras de alúmina de tamaño similar han sido reportadas previamente por otros autores, sin embargo, el uso de precursores cerámicos organometálicos y polímeros caros incrementa el costo de obtención de estos materiales (Kim *et al.*, 2014; Tang y Yu, 2015; Peng *et al.*, 2015).

Espectroscopia Infrarroja (FTIR) de muestras tratadas térmicamente

En la Figura 8 se observan los espectros de infrarrojo de las muestras tratadas térmicamente a 800 y 1600°C. Las bandas vibracionales características de los grupos funcionales y enlaces presentes en el polímero (PVP) no estuvieron presentes debido a la descomposición térmica de la materia orgánica. Por lo tanto, solamente enlaces correspondientes al material cerámico fueron detectados en ambas etapas del tratamiento. En la muestra tratada a 800°C (Fig. 8-a.), la zona ubicada entre 968 y 400 cm^{-1} corresponde con la vibración de estiramiento de los enlaces Al-O en distintas fases cristalinas de la alúmina (Kang *et al.*, 2011; Shen *et al.*, 2015). Las bandas en 830 y 507-530 cm^{-1} corresponden con la fase gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Rajaeiyan y Bagheri-Mohagheghi, 2013a; Shen *et al.*, 2015), mientras que la banda a 738-729 cm^{-1} representa la transición de la fase gamma a la fase delta alúmina ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Shen *et al.*, 2015). El aluminio en coordinación tetraédrica (AlO_4) y octaédrica (AlO_6) está representado por las bandas localizadas a 800 y 500-750 cm^{-1} , respectivamente (Rajaeiyan y Bagheri-Mohagheghi, 2013a; Reyes-López *et al.*, 2013).

Los espectros infrarrojos de las muestras tratadas térmicamente a 1600°C se observan en la Figura 8-b. En esta etapa no fueron observadas las bandas correspondientes a fases metaestables de alúmina. Por el contrario, las bandas del aluminio octaédrico (corindón AlO_6) fueron observadas a 438-456, 491-499, 550, 576-601, 635-644, y 755-763 cm^{-1} . Estas bandas vibracionales son representativas de la fase alfa-alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Rajaeiyan y Bagheri-Mohagheghi, 2013; Reyes-López *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2014).

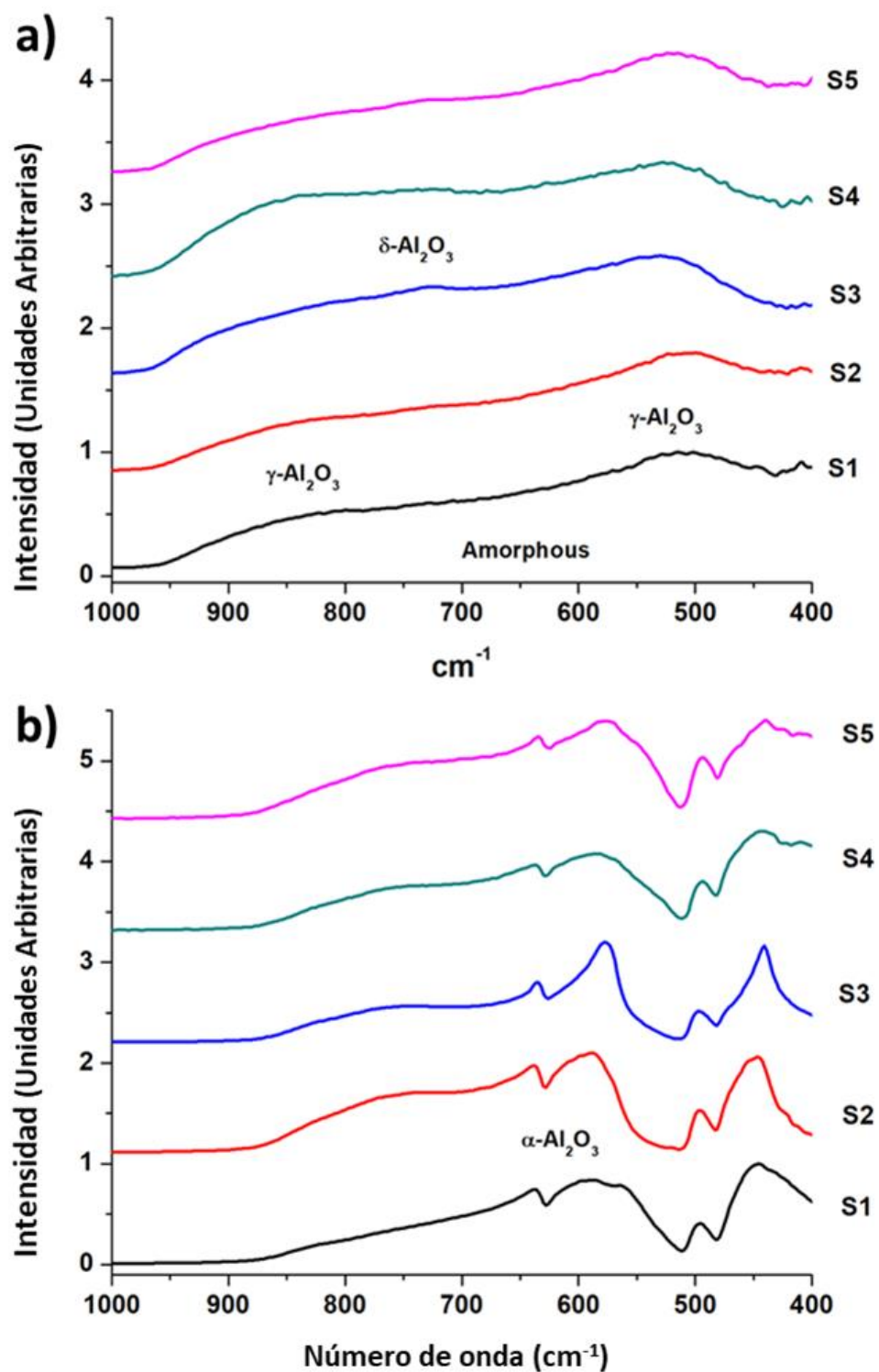


Figura 8. Espectros infrarrojos de las fibras tratadas térmicamente a: a) 800°C y b) 1600°C, obtenidas a partir de diferentes soluciones precursoras.

La Figura 9 muestra la evolución térmica de las muestras, desde las fibras precursoras en verde hasta la última etapa del tratamiento térmico, la cual fue determinada por la técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). El espectro de las fibras en verde consiste principalmente en las bandas vibracionales correspondientes al polímero (PVP). Como ya se ha mencionado anteriormente, el área entre 3500-3000 cm^{-1} representa el estiramiento de los enlaces O-H, mientras que la flexión asimétrica y simétrica de los enlaces C-H (-CH₂-) corresponde a las bandas 2923 y 1470 cm^{-1} , respectivamente (Kang *et al.*, 2011; Thirugnanam, 2013). El estiramiento del grupo carbonilo (C=O) se encuentra representado por la banda a 1648 cm^{-1} , mientras que el estiramiento y flexión de los enlaces C-O corresponde a las bandas 1380 y 830 cm^{-1} , respectivamente (Ghosh *et al.*, 1999; Tan *et al.*, 2011). Existen pequeñas bandas de estiramiento y deformación de este último enlace, las cuales están ubicadas a 1170, 1040, y 950 cm^{-1} (Xu *et al.*, 2012). La banda a 1293 cm^{-1} representa la vibración de estiramiento de los enlaces C-N (Thirugnanam, 2013; Patel *et al.*, 2017). Las especies inorgánicas presentes en el material en verde son representadas por las bandas a 1420 y 1327 cm^{-1} , las cuales representan en enlace Al-OH y el ion nitrato, respectivamente (Tan *et al.*, 2011). En las muestras tratadas a 100 y 200°C se observa la disminución del área entre 3500 y 3000 cm^{-1} , al mismo tiempo que se incrementó la intensidad de la banda generada por el enlace C-H. Este cambio con respecto al espectro inicial es causado por la pérdida de agua. Por el contrario, las bandas relacionadas al grupo carbonilo disminuyen su intensidad como consecuencia de la ruptura de puentes de hidrogeno que mantenían con moléculas de agua (Roque-Ruiz *et al.*, 2016). De la misma manera, la señal aportada por los iones nitrato disminuye, lo cual coincide con la descomposición térmica observada en los análisis térmicos de la Figura 4. La desaparición de las bandas generadas por compuestos orgánicos a 500°C indica la descomposición del polímero utilizado en la preparación de las fibras precursoras, mientras que las bandas presentes en el área entre 1000 y 400 cm^{-1} representan la formación de alúmina. La presencia de bandas vibracionales poco

definidas indica que la muestra se compone principalmente de alúmina amorfa o la presencia simultánea de distintas fases cristalinas (Rajaeiyan y Bagheri-Mohagheghi, 2013a). Sin embargo, a 834, 509, 585, y 609 cm^{-1} se observan bandas características de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Boumaza *et al.*, 2009).

En el espectro de la muestra tratada a 800°C se observa una banda ancha entre 968 a 400 cm^{-1} , la cual representa el estiramiento de los enlaces Al-O (Kang *et al.*, 2011; Shen *et al.*, 2015). La fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ corresponde a las bandas 830 y 507-530 cm^{-1} (Rajaeiyan y Bagheri-Mohagheghi, 2013a; Shen *et al.*, 2015), mientras que la fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ es representada por la banda vibracional a 738-729 cm^{-1} (Shen *et al.*, 2015). Las bandas correspondientes al aluminio con coordinación tetraédrica (AlO_4) y octaédrica (AlO_6) se localizan a 800 y 500-750 cm^{-1} , respectivamente (Rajaeiyan y Bagheri-Mohagheghi, 2013a; Reyes-López *et al.*, 2013). Finalmente, en el espectro infrarrojo de la muestra tratada a 1600°C se observan las bandas características de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 423, 490, 560, 576, 631 y 755 cm^{-1} (Boumaza *et al.*, 2010; Rajaeiyan y Bagheri-Mohagheghi, 2013a; Reyes-López *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2014; Roque-Ruiz *et al.*, 2016). Estos resultados fueron confirmados por medio de la técnica de difracción de rayos X, como se observa en la Figura 10, en la que se observan picos bien definidos que representan la estructura del corindón.

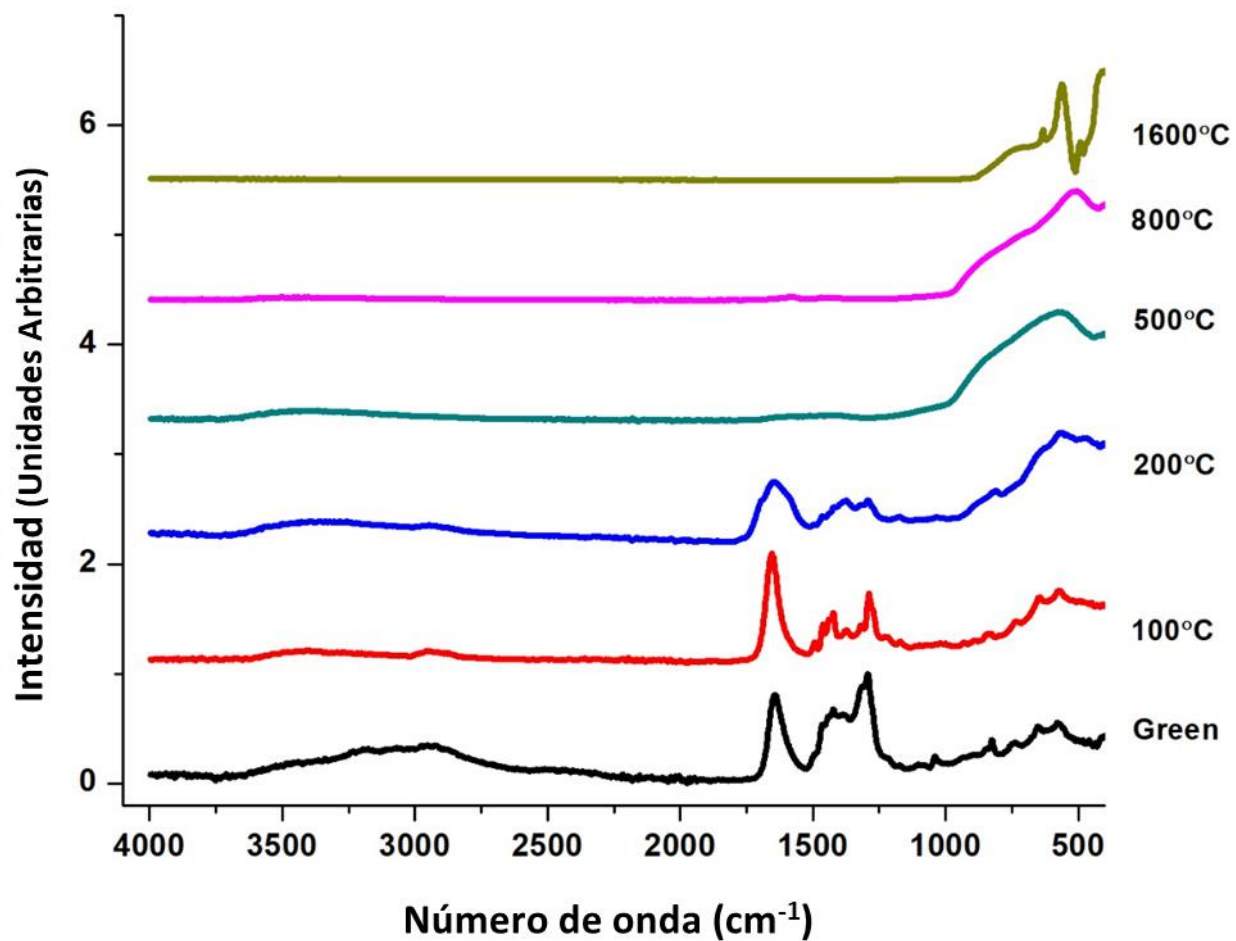


Figura 9. Evolución térmica de las fibras precursoras observada por medio de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 10 se muestran los difractogramas de las fibras de alúmina después de ser tratadas térmicamente a 800 y 1600°C. En la Figura 10-a se observan pequeños picos poco definidos que indican la presencia de alúmina amorfa en la muestra tratada a 800°C. Sin embargo, los planos cristalográficos característicos de la γ -Al₂O₃ (222), (400), y (440), los cuales están presentes a 39°, 46°, y 67°, respectivamente, muestran que una transición de fases tuvo lugar (Lotus *et al.*, 2010; Kang *et al.*, 2011). Entre 17° y 35° se observa una zona ancha con picos poco definidos, que consiste en ruido introducido por el portaobjetos de vidrio utilizado para sostener la muestra. Como se observa en la Figura 10-b, los picos característicos de la fase gamma no están presentes después del tratamiento a 1600°C. Durante esta segunda etapa tuvo lugar la transición a la fase alfa alúmina, como se demuestra por la formación de picos bien definidos a 25°, 35°, 37.5°, 43°, 52°, 57°, 61.5°, 66°, y 68°, que corresponden a los planos cristalinos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), y (300), respectivamente (JCPDS File no. 83-2081) (Kang *et al.*, 2011; Mahapatra *et al.*, 2013). Al igual que ocurrió en la muestra anterior, se observaron picos poco definidos alrededor de 23° generados por el portaobjetos. Sin embargo, esta área entre 10° y 40° disminuyó debido a la alta cristalinidad.

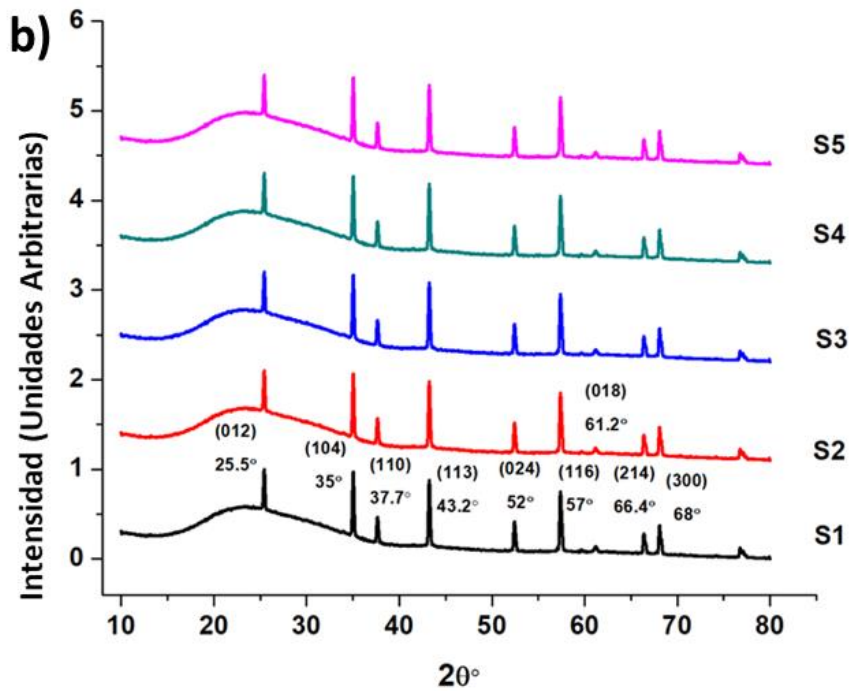
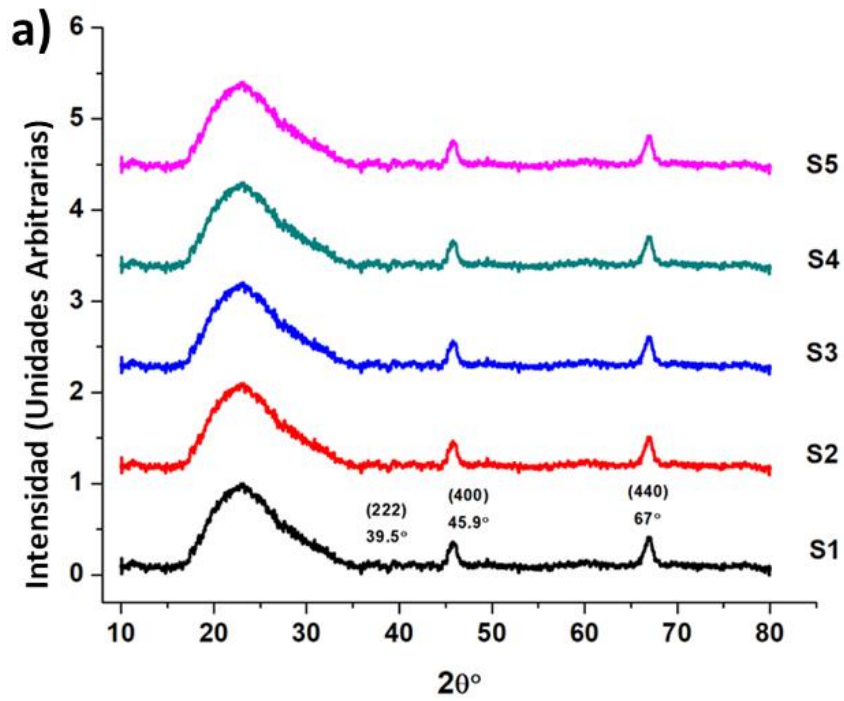


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de las fibras de alúmina obtenidas por medio de tratamiento térmico a: a) 800°C; y b) 1600°C.

Fisisorción de nitrógeno (N_2) por la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Para los estudios realizados por la técnica de BET se seleccionaron solamente muestras obtenidas a partir de las soluciones precursoras S5 y S6 tratadas a 1600°C (S5 1600 y S6 1600) y S6 tratada a 800°C. Estas muestras fueron seleccionadas porque mostraron una mayor resistencia, mientras que las fibras obtenidas a partir de las soluciones S1 a S4 resultaron muy frágiles, por lo que no son apropiadas para utilizarse en un proceso de adsorción. La técnica de fisisorción de nitrógeno proporcionó información sobre el área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro de las muestras de alúmina analizadas. La fibra S5 1600 mostró un área superficial de 0.115 m²/g y un volumen de poro de 0.024 cm³/g. La muestra se clasifica como un material macroporoso, ya que su diámetro promedio de poro (840 nm) es superior a 50 nm. Por el contrario, las muestras S6 800 y S6 1600 presentaron mayor área superficial. La muestra S6 1600 presentó un área superficial específica de 1.89 m²/g, volumen de poro de 0.007 cm³/g, y diámetro de poro de 14.17 nm. La fibra S6 800 mostró la mayor área superficial de las fibras de alúmina evaluadas, con un valor de 41.8 m²/g, mientras que los valores de volumen y diámetro de poro fueron 0.067 cm³/g y 6.21 nm, respectivamente. Con respecto al diámetro de poro, ambas muestras de fibras de alúmina se encuentran en el intervalo de 2 a 50 nm correspondiente con los materiales mesoporosos. Consecuentemente, la alta área específica y porosidad de la fibra S6 800 favorecen su comportamiento como material adsorbente en comparación con los otros materiales en base a alúmina que presentan menores valores de área y porosidad.

Como resultado de este trabajo fueron obtenidas fibras de alúmina con propiedades mecánicas elevadas. Estas fibras serán utilizadas para procesos de adsorción. De la misma manera, podrán ser utilizadas en procesos de catálisis. En este último caso, un proceso de activación puede ser aplicado a la superficie, o pueden utilizarse directamente en procesos que requieran alta estabilidad térmica o en los que sea necesario un soporte químicamente estable.

Estudios de equilibrio de adsorción

Los datos experimentales de equilibrio de adsorción de cadmio Cd (II) y plomo Pb (II) presentes en solución acuosa utilizando las fibras S5 1600, S6 800, y S6 1600 se muestran en las Figura 11. De acuerdo con los datos experimentales, los materiales S5 y S6 1600 mostraron un comportamiento idéntico. Por este motivo, solo se muestran las isotermas obtenidas utilizando el material S6 1600. Los datos de equilibrio de adsorción fueron ajustados a los modelos de isotermas de Langmuir y de Freundlich utilizando el software Statistica versión 8. De acuerdo con la literatura, el modelo de Langmuir considera que el proceso de adsorción tiene lugar sobre una superficie homogénea con sitios activos energéticamente idénticos (Foo y Hameed, 2010). De esta manera, las especies adsorbidas forman una monocapa sobre la superficie del material en la que no existen interacciones laterales. Por el contrario, el modelo de isoterma de Freundlich asume que el proceso de adsorción tiene lugar sobre una superficie heterogénea con sitios activos de diferente energía. Además, las especies forman una multicapa, existen interacciones laterales entre las especies adsorbidas, y la capacidad de adsorción está relacionada con la concentración en el equilibrio (Foo y Hameed, 2010). Ambos modelos se representan por las siguientes ecuaciones:

Isoterma de Langmuir

$$q = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

Isoterma de Freundlich

$$q = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

En estos modelos q representa la masa de cadmio adsorbida por gramo de fibra (mg/g); C_e representa la concentración de metal en el equilibrio (mg/L), q_m y k_L corresponden con la máxima capacidad de adsorción (mg/g) y una constante de

Langmuir relacionada a la energía de adsorción (L/mg), respectivamente. En la ecuación de Freundlich las constantes k_F y n están relacionadas con la capacidad ($L^{1/n}/mg^{1/n-1}g$) y la intensidad de adsorción, respectivamente (Foo y Hameed, 2010). En las Figuras 11 y 12 se muestran los resultados experimentales ajustados a los dos modelos de isothermas para Cd (II) y Pb (II), respectivamente. El grado en que los datos experimentales se aproximan a los modelos de isothermas de Langmuir y de Freundlich se determinó por medio del porcentaje promedio absoluto de desviación (%D) con la siguiente ecuación:

$$\%D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right| \times 100 \quad (6)$$

N corresponde con el número de datos experimentales, mientras que q_{exp} y q_{cal} (mg/g) representan la cantidad de metal Cd (II) adsorbido experimentalmente y la cantidad calculada por el modelo teórico (Medellín-Castillo, 2009).

En el Cuadro 4 se muestran las constantes de equilibrio correspondientes a cada modelo de isoterma y los porcentajes de desviación (%D) para cada muestra de fibras de alúmina y catión adsorbido. Como puede observarse en el cuadro, los datos experimentales mostraron un buen ajuste a los modelos de Langmuir y de Freundlich. Sin embargo, el modelo de Freundlich presenta los menores porcentajes de desviación. Por lo tanto, este modelo representa de manera más precisa el proceso de adsorción. De esta manera, los materiales presentan una superficie heterogénea, tienen sitios activos de diferente energía y la capacidad de adsorción está relacionada con la concentración en el equilibrio. Este comportamiento se puede observar en las Figuras 11 y 12, que muestra como la cantidad de cadmio y plomo adsorbido se incrementa en función de la concentración en el equilibrio. Además, los valores de intensidad de adsorción (n) del modelo de Freundlich para ambos metales utilizando las fibras de alúmina se

encuentran en el intervalo de 1 a 10, por lo que se considera que el proceso es favorable (Foo y Hameed, 2010; Kowanga *et al.*, 2016; Tabesh *et al.*, 2018).

La mayor capacidad de adsorción de cadmio determinada experimentalmente pertenece a la muestra S6 800, con un valor de 67.81 mg/g, mientras que los valores de q calculados para los modelos de Langmuir y de Freundlich fueron de 68.31 y 68.83 mg/g, respectivamente. La mayor capacidad de remoción determinada experimentalmente para las fibras S5 1600 y S6 1600 fue de 53.00 mg/g y 57.73 mg/g. De esta manera, la fibra de alúmina S6 800 muestra una capacidad de adsorción 1.17 y 1.28 veces mayor por la remoción de cadmio presente en medio acuoso que las fibras S6 1600 y S5 1600, respectivamente. La capacidad de adsorción de cadmio está relacionada con las características de la superficie del material, ya que las fibras de alúmina S6 800 presentan una mayor área superficial (41.8 m²/g) y volumen de poro (0.067 cm³/g) que las muestras S5 1600 y S6 1600.

En el caso del plomo, la mayor cantidad adsorbida (q) determinada experimentalmente fue de 24.04 mg/g, que pertenece a la muestra S6 800 (Figura 12). De la misma manera, los valores calculados por los modelos de Langmuir y de Freundlich fueron de 23.75 y 24.34 mg/g, respectivamente. La cantidad de plomo Pb (II) adsorbida por S6 800 fue 1.23 veces mayor que la remoción lograda por la muestra S6 1600. Al igual que en los experimentos con cadmio, la mayor capacidad de las fibras S6 800 para la remoción de Pb (II) es debida a las características de la superficie del material. Además, la muestra S6 800 está compuesta por gamma alúmina (γ -Al₂O₃), por lo que es una superficie de mayor reactividad que la muestra S6 1600 conformada por alfa alúmina (α -Al₂O₃).

Los resultados de equilibrio de adsorción coinciden con la literatura, ya que otros autores (Tabesh *et al.*, 2018) ya han reportado que la adsorción de cadmio en materiales elaborados con base en alúmina tiende a ajustarse al modelo de isoterma de Freundlich. Sin embargo, la alúmina ha sido utilizada en forma de compositos o en morfologías distintas a la de fibra continua. Por ejemplo, la

adsorción de cadmio en solución acuosa por medio de nanopartículas de gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) fue estudiada por Shokati-Poursani *et al.* (2015), Asencios y Sun-Kou (2012), y Tabesh *et al.* (2018). La máxima capacidad de adsorción estimada por estos autores fue de 1.1, 8.2 y 17.22 mg/g, respectivamente. De Faria J *et al.* (2009) reportaron la fabricación de esferas de alúmina que adsorbieron 5.67 mg/g de cadmio. Los materiales reportados por los autores mencionados previamente mostraron una capacidad menor para la adsorción de cadmio en comparación con las fibras de alúmina elaboradas en el presente proyecto. Por el contrario, Afkhami *et al.* (2010) calcularon una máxima capacidad de adsorción (q_m) de 83.33 mg/g que es mayor a la mostrada por el material S6 800 (67.81 mg/g). La mayor capacidad del material de Afkhami *et al.* (2010) por la remoción de cadmio se debió a que se trataba de nanopartículas de alúmina dopadas con 2,4-dinitrofenilhidracina, lo que incrementa su afinidad por iones de metales pesados en comparación con los materiales consistentes en alúmina pura. Además, la máxima capacidad de adsorción de cadmio calculada por Afkhami *et al.* (2010) es considerablemente menor a los valores de q_m estimados para las fibras S5 1600 (240.30 mg/g), S6 800 (192.05 mg/g), y S6 1600 (835.36 mg/g).

La adsorción de plomo por las fibras S6 800 (24.04 mg/g) es mayor que la reportada por Asencios y Sun-Kou (2012) y Shoukati Poursani *et al.* (2015) de 13.11 mg/g y 7.39 mg/g, respectivamente. Los autores utilizaron nanopartículas de gamma alúmina. Por el contrario, Tabesh *et al.* (2018) reportó una capacidad de adsorción de 47.08 mg/g. Sin embargo, los autores utilizaron nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un diámetro promedio de 80 nm. El menor diámetro influyó para que las partículas tuvieran un área superficial superior que las fibras elaboradas en el presente estudio, de esta manera, existen más sitios activos disponibles para interactuar con el plomo. De la misma manera, Afkhami *et al.* (2010) reportan una capacidad de adsorción de Pb (II) de 100 mg/g, aproximadamente 4 veces el valor logrado en este estudio. La mayor capacidad es causada por los ligandos orgánicos añadidos a la alúmina, los cuales incrementaron su afinidad por los

cationes en comparación con cerámicos puros (Afkhami *et al.*, 2010)). Además, los autores observaron esa capacidad de adsorción cuando utilizaron solución de plomo con concentración de 150 mg/L, mientras que las fibras alcanzaron su capacidad a 500 mg/L. Los datos sugieren que a pesar de mostrar una mayor q_m , el material de Afkhami *et al.* (2010) no puede utilizarse mayores concentraciones.

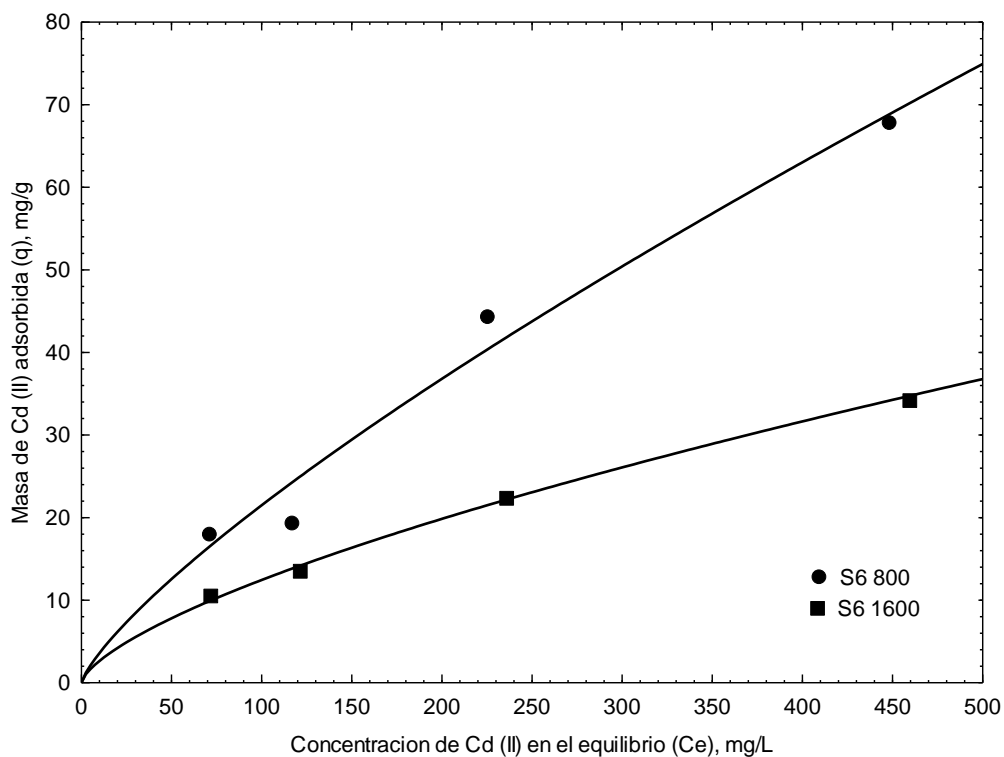


Figura 11.- Isotermas de Adsorción de Cd (II) por las fibras de alúmina S6 800 (γ - Al_2O_3) y S6 1600 (α - Al_2O_3). Las líneas representan la isoterma de Freundlich.

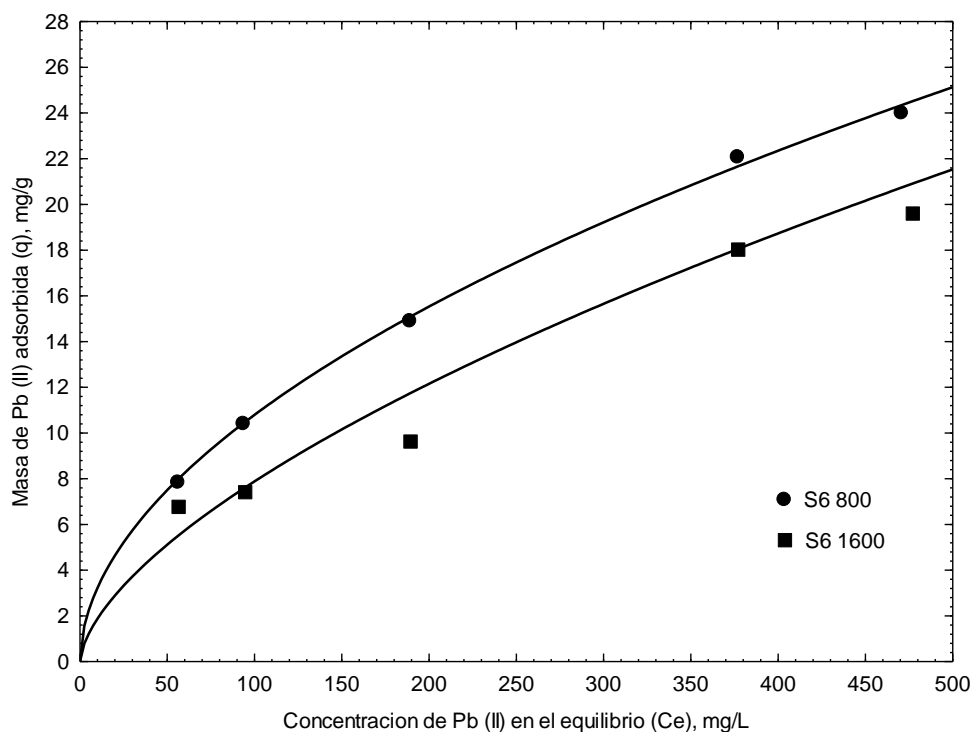


Figura 12.- Isotermas de Adsorción de Pb (II) por las fibras de alúmina S6 800 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y S6 1600 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Las líneas representan la isoterma de Freundlich.

Cuadro 4.- Constantes de equilibrio de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd (II) y Pb (II) por las fibras S6 800 y S6 1600.

| Adsorbato | Material | Langmuir | | | Freundlich | | |
|-----------|----------|-----------------|-----------------|-------|------------------------------------|--------|-------|
| | | q_m (mg/g) | k_L (L/mg) | %D | k_F ($L^{1/n}/mg^{1/n-1}g$) | 1/n | %D |
| Cd(II) | S6 800 | 192.1 | 0.0012 | 6.98 | 0.6035 | 0.776 | 6.35 |
| | S6 1600 | 835.4 | 0.00015 | 17.77 | 0.5613 | 0.6730 | 10.73 |
| Pb(II) | S6 800 | 35.11 | 0.0044 | 2.68 | 0.9621 | 0.5250 | 1.10 |
| | S6 1600 | 38.02 | 0.0025 | 15.18 | 0.4449 | 0.6242 | 12.67 |

Otro parámetro que indica si existe afinidad entre el adsorbato y el material adsorbente se obtiene a partir de la isoterma de Langmuir. El Factor de Separación o Parámetro de Equilibrio (R_L) es una cifra adimensional que se determina a partir de la constante de Langmuir, y se calcula por la siguiente ecuación (Foo y Hameed, 2010; Kowanga *et al.*, 2016):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

En la ecuación, R_L es el factor de separación, K_L es la constante de equilibrio de la isoterma de Langmuir (L/mg) y C_0 representa la concentración inicial de adsorbato (mg/L). En el Cuadro 5 se muestran los valores de R_L calculados para la adsorción de Cd (II) y Pb (II) utilizando las fibras de alúmina S6 800 y S6 1600. Como se muestra en la tabla, la adsorción de cadmio y plomo para ambos materiales presentó valores de R_L entre 0 y 1. De acuerdo con la literatura (Kowanga *et al.*, 2016), el proceso de adsorción es favorable cuando $0 < R_L < 1$. Por lo tanto, las fibras de alúmina S6 800 y S6 1600 presentan afinidad para remover los cationes de metales pesados. Además, el R_L para la adsorción de Cd (II) presenta valores cercanos a 1 (0.9885-0.9315). Por el contrario, la adsorción de Pb (II) presenta los menores R_L de ambos tipos de fibra. De acuerdo con la literatura, el parámetro de equilibrio igual a 1 indica que se trata de un proceso lineal. De esta manera, la remoción de Cd (II) por las fibras S6 1600 sigue un proceso cercano a la linealidad, como también lo sugiere la Figura 11 (Kowanga *et al.*, 2016).

Cuadro 5. Factor de separación (R_L) calculado para el proceso de adsorción de Cd (II) y Pb (II) utilizando las fibras S6 800 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y S6 1600 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

| Adsorbato | Material | Factor de separación (R_L) |
|------------------|-----------------|--|
| Cd (II) | S6 800 | 0.9115-0.6311 |
| | S6 1600 | 0.9885-0.9315 |
| Pb (II) | S6 800 | 0.7920-0.3198 |
| | S6 1600 | 0.8700-0.4511 |

Estudios cinéticos de adsorción de metales pesados.

En las Figuras 13 y 14 se muestra el comportamiento cinético de adsorción de Cd (II) y Pb (II) por las fibras de alúmina utilizadas. Los resultados se representan como el cambio en la cantidad adsorbida (q) de iones metálicos por gramo de fibra (mg/g) en función del tiempo transcurrido (h). Los resultados fueron analizados mediante los modelos cinéticos de pseudo-primero (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO). En el Cuadro 6 se muestran los valores de las constantes que describen el comportamiento cinético del proceso de adsorción. Como se observa en la tabla, el coeficiente de correlación (R^2) para la remoción de cadmio y plomo utilizando ambas fibras de alúmina es mayor para el modelo de pseudo-segundo orden. El modelo PSO indica que la adsorción de los cationes metálicos las fibras de alúmina S6 800 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y S6 1600 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) está relacionado a la concentración del adsorbato y a la masa de adsorbente empleada. De la misma manera, el modelo sugiere que en el proceso de remoción ocurre la formación de enlaces químicos entre los cationes y los sitios activos de la superficie (Qiu *et al.*, 2009; Roque-Ruiz *et al.*, 2016a). Como se observa en las figuras, la adsorción de cadmio en ambas fibras de alúmina siguió un comportamiento cinético similar. La cantidad adsorbida en el equilibrio (q_e) para S6 800 y S6 1600 fue de 35.32 y 36.65 mg/g, respectivamente. La misma tendencia se observó en la remoción de plomo, en la que la muestra S6 800 presenta una q_e de 49.36 mg/g, mientras que S6 1600 presentó 49.25 mg/g. Sin embargo, las constantes cinéticas (k_2) presentaron mayores valores para la adsorción de ambos metales en la muestra S6 800, lo cual indica que el proceso ocurre más rápidamente. La mayor rapidez del proceso fue causada por la mayor área superficial de la muestra, al estar disponibles un número más elevado de sitios activos. Además, la fase gamma alúmina presente en la muestra es una estructura cristalina de mayor reactividad que la alfa alúmina en las fibras S6 1600. Otro punto importante es que la adsorción de Pb (II) fue mayor que la remoción de Cd (II). Los resultados son semejantes a los reportados por Tabesh *et al.* (2018) quienes obtuvieron valores de q_e de 41.66 y 38.76 mg/g para

la adsorción de Pb (II) y Cd (II), respectivamente. Otros autores reportan resultados similares, pero la adsorción lograda fue menor. Por ejemplo, Shokati Poursani *et al.* (2015) reportó una mayor afinidad por plomo, sin embargo, la cantidad removida en el equilibrio fue de solo 5.78 y 0.88 mg/g para Pb (II) y Cd (II), respectivamente, utilizando nanopartículas de gamma alúmina. Asencios y Sun-Kou (2012) lograron la remoción de 13.1 mg/g de Pb (II) y 8.2 mg/g de Cd (II). De acuerdo con la literatura, el proceso de adsorción de cadmio y plomo suele seguir el modelo de pseudo-segundo orden. La mayor afinidad de la alúmina por la remoción de plomo que por la adsorción de cadmio es causada por la diferencia en radio iónico. El ion Pb (II) tiene un radio de 1.19 Å, mientras que el radio del Cd (II) es de 0.95 Å. De acuerdo con Asencios y Sun-Kou (2012) el mayor radio del ion genera una menor repulsión hacia sitios superficiales cargados positivamente, por lo que se favorece la adsorción en los poros más grandes. El segundo factor que influye en la adsorción es el radio hidratado de los iones. Los cationes Pb (II) tienen un radio iónico hidratado de 4.01 Å, el cual es menor que el mostrado por el ion Cd (II) de 4.26 Å. Al ser de menor tamaño, el ion hidratado Pb (II) es posible una mayor movilidad y difusión a través de la estructura del cerámico (Cheng *et al.*, 2012). El tercer factor que participa en el proceso es la energía de hidratación. La energía de hidratación del ion cadmio (-429.8 kcal/mol) es mayor que la correspondiente al plomo (-357.2 kcal/mol). Por lo tanto, los iones Cd (II) tienden a mantenerse en solución, mientras que los iones Pb (II) se difunden con mayor facilidad hacia la superficie del adsorbente (Smith, 1977; Cheng *et al.*, 2012).

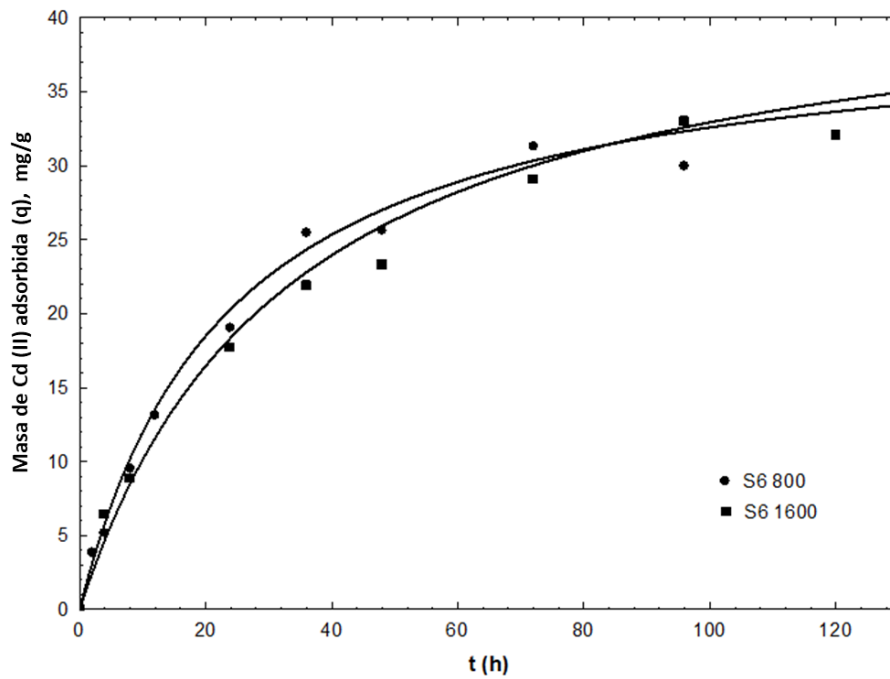


Figura 13.- Modelos cinéticos de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de Cd (II) por las fibras de alúmina S6 800 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y S6 1600 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

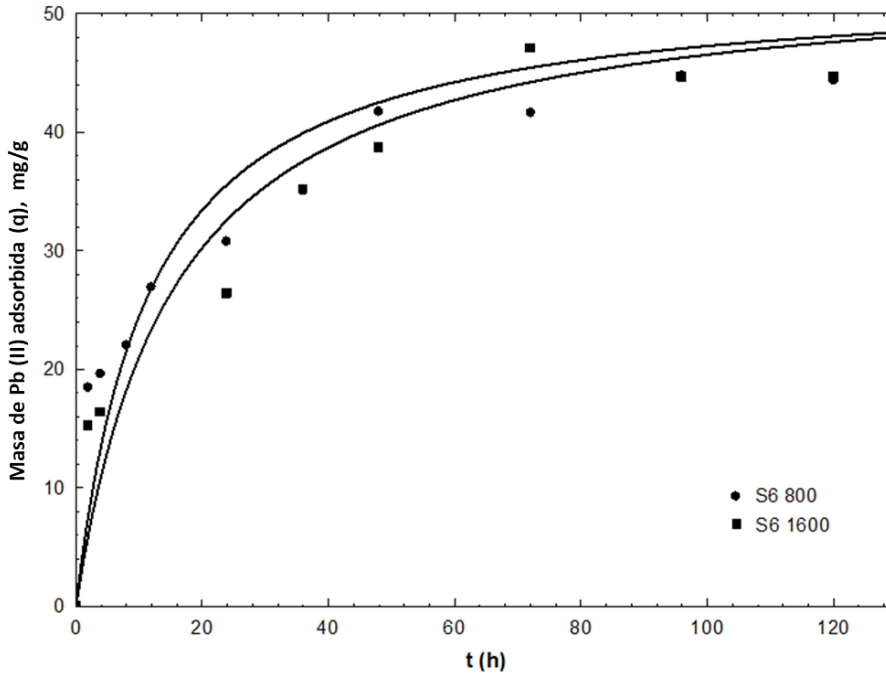


Figura 14.- Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de Pb (II) por las fibras de alúmina S6 800 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y S6 1600 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Cuadro 6.- Parámetros cinéticos de los modelos aplicados a la adsorción Cd (II) y Pb (II) por las fibras S6 800 y S6 1600.

| Adsorbato | Material | PPO | | | PSO | | |
|-----------|----------|-----------------|-----------------------------|-------|-----------------|-------------------|-------|
| | | q_e (mg/g) | K_1 (h ⁻¹) | R^2 | q_e (mg/g) | K_2 (g/mg·h) | R^2 |
| Cd (II) | S6 800 | 39.40 | 0.0228 | 0.951 | 35.32 | 0.0011 | 0.974 |
| | S6 1600 | 40.97 | 0.0161 | 0.953 | 36.65 | 0.0007 | 0.960 |
| Pb (II) | S6 800 | 52.71 | 0.0424 | 0.764 | 49.36 | 0.0016 | 0.910 |
| | S6 1600 | 53.32 | 0.0280 | 0.880 | 49.25 | 0.0012 | 0.930 |

PPO=Pseudo-primer orden
PSO=Pseudo-segundo orden

Hidroxiapatita HA Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Las fibras de Hidroxiapatita-sílice en verde y las tratadas térmicamente se muestran en la Figura 15. Como se observa en la imagen superior (Figuras 15-a y 15-b), las muestras en verde están conformadas por fibras continuas con superficie homogénea/lisa y están orientadas de manera aleatoria. En esta etapa inicial, las fibras presentaron un diámetro promedio de 250±65 nm. En las figuras 15-c y 15-d se muestran las fibras cerámicas tratadas térmicamente. La rugosidad de las fibras aumentó y se observan cuentas distribuidas a lo largo de la estructura. De la misma manera, la estructura continua y homogénea disminuyó. En su lugar, se observa que las fibras están conformadas por la unión de pequeños segmentos. Además, el diámetro promedio de las fibras disminuyó a 150±40 nm. Al igual que en el caso de las fibras de alúmina, este cambio fue causado por la descomposición de la materia orgánica presente en la muestra durante el tratamiento térmico. Por lo tanto, las muestras tratadas consisten únicamente en fibras del composito de hidroxiapatita-sílice. El polímero PVP fue utilizado en la

preparación de las soluciones precursoras con la finalidad de facilitar el proceso de electrohilado. Además, el polímero actúa como un agente que regula los fenómenos de nucleación y crecimiento de grano durante el tratamiento térmico. El control del crecimiento ocurre debido a la coordinación de los átomos de nitrógeno y oxígeno presentes en la estructura del PVP con el calcio (Ca^{+2}) y otros iones en la solución precursora. Por lo tanto, el polímero forma una capa que ralentiza los procesos de contacto y difusión entre las partículas de cerámico formadas (Zhou *et al.*, 2019). Este fenómeno se ha observado previamente con otros iones metálicos, como el aluminio, a los que se han agregado polímeros u otros compuestos orgánicos como una manera de regular el crecimiento de grano (Roque-Ruiz *et al.*, 2016b). En la hidroxiapatita el calcio y el fósforo se encuentran presentes en una relación molar de 1.67 (Ca/P) (Garibay-Alvarado *et al.*, 2017).

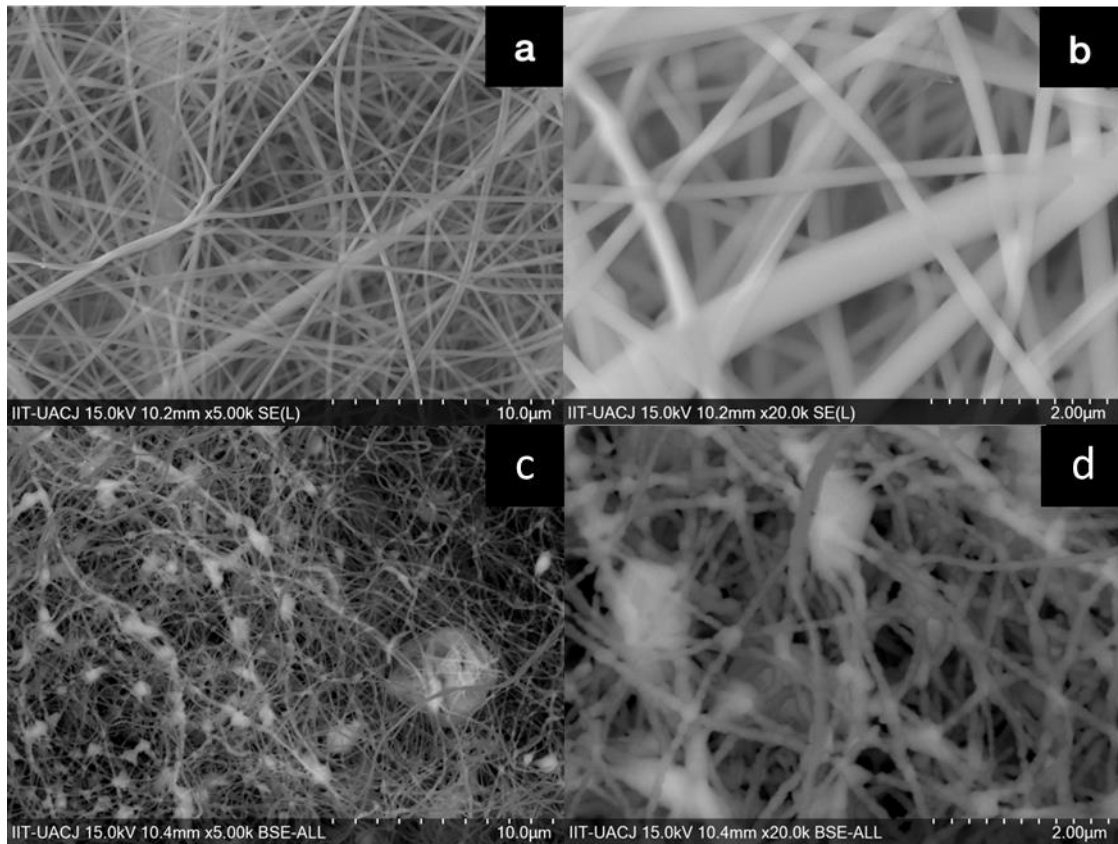


Figura 15. Imagen de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las fibras en verde observadas a: a) 5000X y b) 20,000X; y de las fibras después del tratamiento térmico a 900°C: c) 5000X y d) 20,000X.

Fisorción de nitrógeno (N_2) por la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET)

En la Figura 16 se muestra la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno (N_2) en las fibras de hidroxiapatita-sílice tratadas térmicamente. Como se observa en la imagen, el proceso de fisorción sigue el comportamiento de una isoterma de tipo IV, lo cual es representativo de los materiales mesoporosos. Además, la isoterma tipo IV indica que la adsorción de nitrógeno sucede formando una multicapa sobre la superficie. Después de este paso tiene lugar la condensación capilar del gas. Durante el proceso de adsorción-desorción del nitrógeno tuvo lugar un ciclo de histéresis de tipo H3. De acuerdo con Singh *et al.* (1985), este fenómeno sugiere que el material presenta poros en forma de rendija. Los datos experimentales

muestran que las fibras cerámicas de hidroxiapatita-sílice presentan un área superficial específica de $6.57 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el volumen y tamaño de poro fueron de $0.025 \text{ cm}^3/\text{g}$ y 15.75 nm , respectivamente. Por lo tanto, el material obtenido es mesoporoso, ya que en diámetro de poro está en el intervalo entre 2 y 50 nm (Singh *et al.*, 1985; Tang *et al.*, 2015).

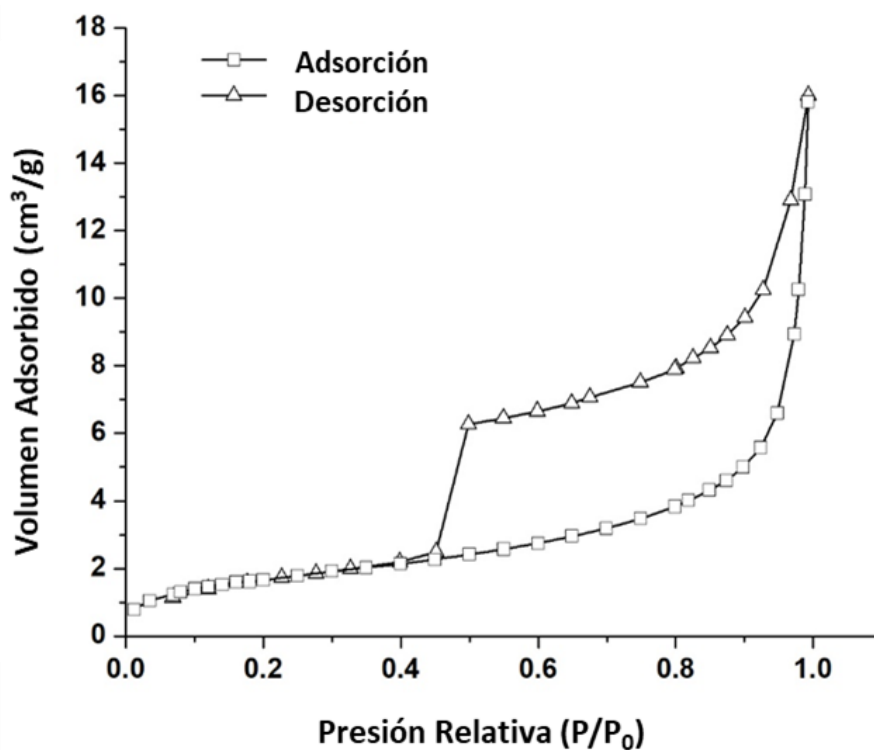


Figura 16. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno BET de las fibras de hidroxiapatita-sílice tratadas a 900°C .

Análisis Térmicos (fibras hidroxiapatita-sílice)

La caracterización térmica de las fibras precursoras de hidroxiapatita-sílice fue realizada por el mismo procedimiento utilizado en las fibras precursoras de alúmina. De esta manera, el procedimiento consistió en un calentamiento progresivo en el intervalo entre 25 y 1400°C , mediante una rampa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ en

atmósfera de aire. El análisis termogravimétrico (ATG) de las fibras en verde se muestra en la Figura 17. Al inicio se presentó una disminución de peso del 4% a 90°C, que corresponde con la pérdida de agua y solventes. Una segunda pérdida de peso (29%) se observó a 350°C, la cual representa la eliminación de la materia orgánica aportada por el polímero utilizado (PVP). La última etapa en la descomposición térmica de la muestra tuvo lugar entre 444 y 636°C y representa una pérdida del 62% en peso. Esta última etapa está asociada al proceso de sinterización de los materiales cerámicos. En la Figura 18 se muestra el termograma de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) de las fibras en verde. El primer pico endotérmico ubicado a 100°C es generado por la evaporación del agua y solventes utilizados en la preparación del material, mientras que el segundo pico a 474°C representa la pérdida de la materia orgánica presente en el polímero PVP y en los precursores. Posteriormente, un pico exotérmico localizado a 697°C es generado por la descomposición de cristales de carbonato de calcio CaCO_3 formados durante el proceso sol-gel. La formación de los cristales tuvo lugar por la sustitución de grupos fosfato (PO_4^{3-}) por grupos carbonato (CO_3^{2-}). Los iones carbonato se formaron por la exposición de la solución precursora al dióxido de carbono presente en el aire. Finalmente, el pico endotérmico observado a 1160°C representa la eliminación de grupos hidroxilo y la densificación de la estructura de los cerámicos.

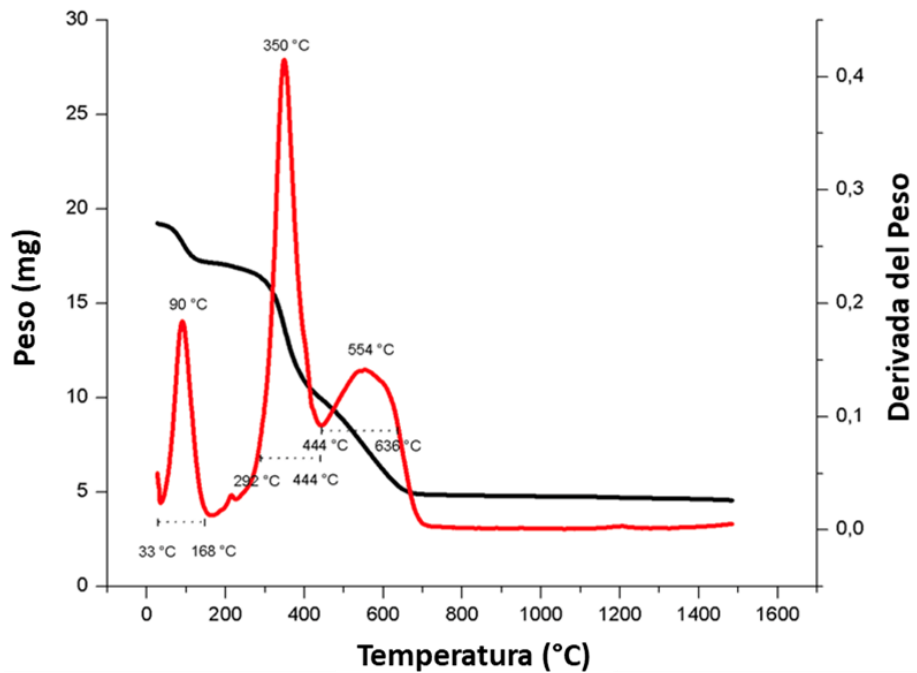


Figura 17. Análisis Termogravimétrico (ATG) de las fibras precursoras de hidroxiapatita-silice, realizado entre 25 y 1400°C con rampa de 20°C/min. La línea negra representa el cambio en peso, mientras que la línea roja representa la derivada del peso.

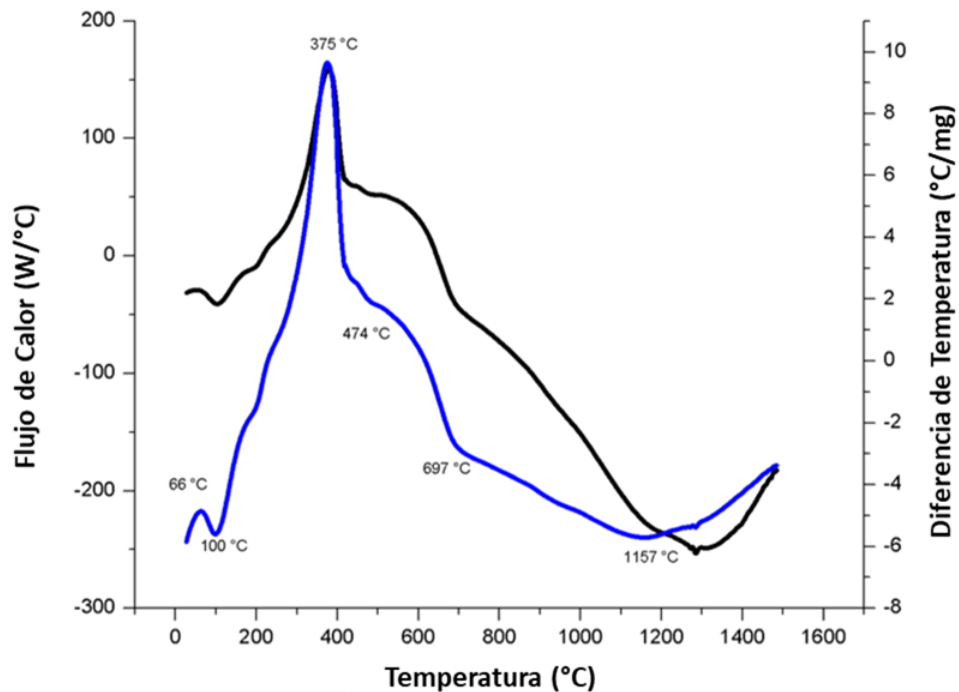


Figura 18. Termogramas de Calorimetría Diferencial de Barrido (línea negra) y Análisis Térmico Diferencial (línea azul) de las fibras precursoras de hidroxiapatita-silice.

Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de las fibras de hidroxiapatita-sílice.

Los espectros infrarrojos de las fibras precursoras y de las muestras tratadas térmicamente se muestran en la Figura 19. Como se observa en la Figura 19-a, el espectro de las fibras en verde consiste principalmente en las bandas vibracionales características de los grupos funcionales y enlaces presentes en las cadenas del polímero PVP. De esta manera, la vibración de estiramiento de los enlaces O-H se observa a 3430 cm^{-1} , mientras que las vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces carbono-hidrógeno (C-H) se observan a 2923 y 1470 cm^{-1} , respectivamente. La banda de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) se localiza a 1652 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento y de flexión de los enlaces C-O corresponden con las bandas observadas a 1380 y 830 cm^{-1} , respectivamente. Además de estas bandas principales, existen pequeñas bandas de estiramiento del enlace C-O ubicadas en 1170 , 1040 y 950 cm^{-1} . Finalmente, los enlaces carbono-nitrógeno (C-N) y carbono-carbono (C-C) corresponden con las bandas presentes a 1293 y 934 cm^{-1} , respectivamente (Roque-Ruiz *et al.*, 2019). En la figura x-b se muestra el espectro de las fibras tratadas a 900°C . Las bandas a 450 y 560 cm^{-1} representan la vibración de flexión de los enlaces O-P-O presentes en el grupo fosfato (PO_4^{3-}). De la misma manera, las bandas a 960 y 1032 cm^{-1} representan el estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces P-O, respectivamente. Por el contrario, las bandas a 800 y 1066 cm^{-1} corresponden con los enlaces silicio-oxígeno-silicio (Si-O-Si), los cuales son aportados por la sílice añadida (Koutsopoulos, 2002; Franco *et al.*, 2012; Garibay-Alvarado *et al.*, 2017). A diferencia de la imagen anterior, el espectro de las fibras tratadas térmicamente solo presenta las bandas vibracionales de los cerámicos hidroxiapatita y sílice, mientras que los grupos característicos del polímero están ausentes. Por lo tanto, los resultados concuerdan con los análisis térmicos, que indican que la materia orgánica presente en las fibras se consume totalmente a partir de 474°C .

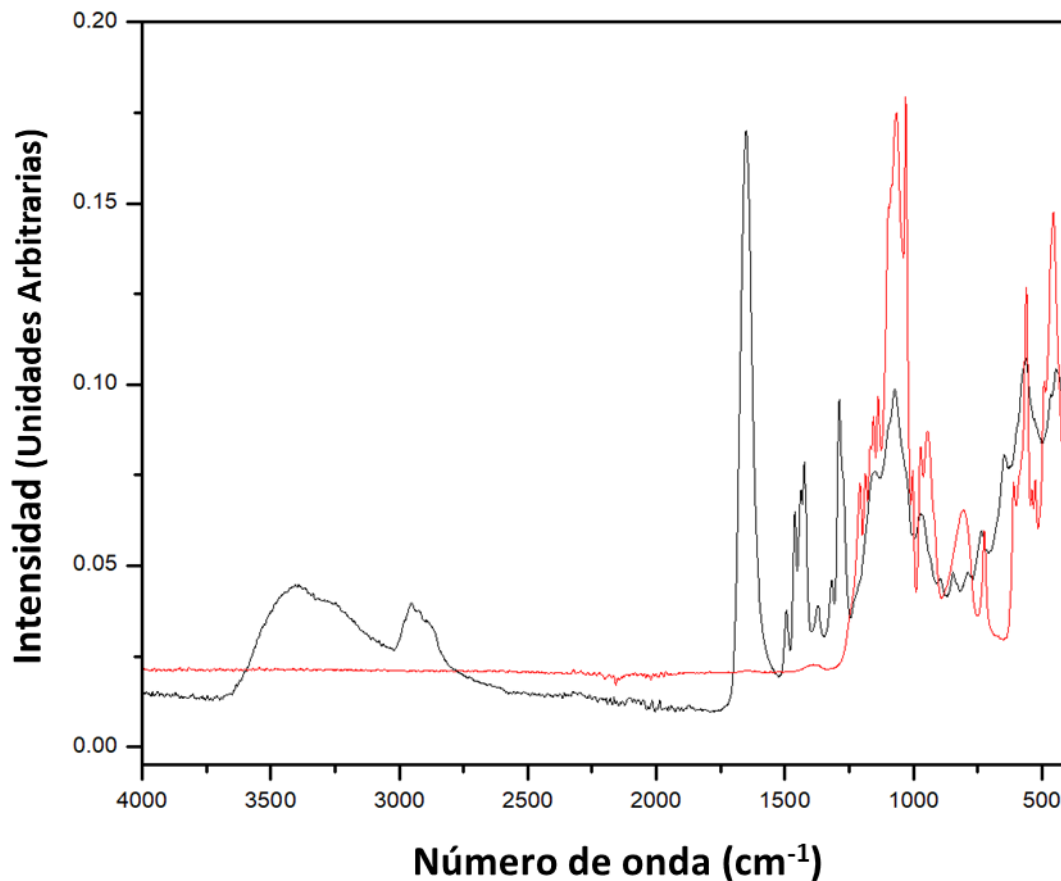


Figura 19. Espectro Infrarrojo de las fibras de hidroxiapatita-sílice en verde (línea negra) y tratadas térmicamente (línea roja).

Difracción de Rayos X (DRX) de las fibras de hidroxiapatita-sílice tratadas térmicamente.

El patrón de Difracción de Rayos X de las fibras de hidroxiapatita-sílice se muestra en la Figura 20. Los picos característicos de la hidroxiapatita se encuentran a 32°, 33°, 34°, 40°, 41° y 59°, que representan los planos cristalinos (002), (211), (300), (310), (202) y (213), respectivamente. El patrón de difracción fue comparado con la tarjeta cristalográfica JCPDS 09-0432. Los picos altos y bien definidos (002), (211), y (300) muestran que la hidroxiapatita presenta una alta cristalinidad. Por el contrario, la sílice (SiO₂) obtenida durante el tratamiento

térmico de las fibras es de naturaleza amorfa. De esta manera, no se observan picos cristalinos generados por este cerámico, en su lugar se observa una amplia área amorfa que abarca de 15 a 35°.

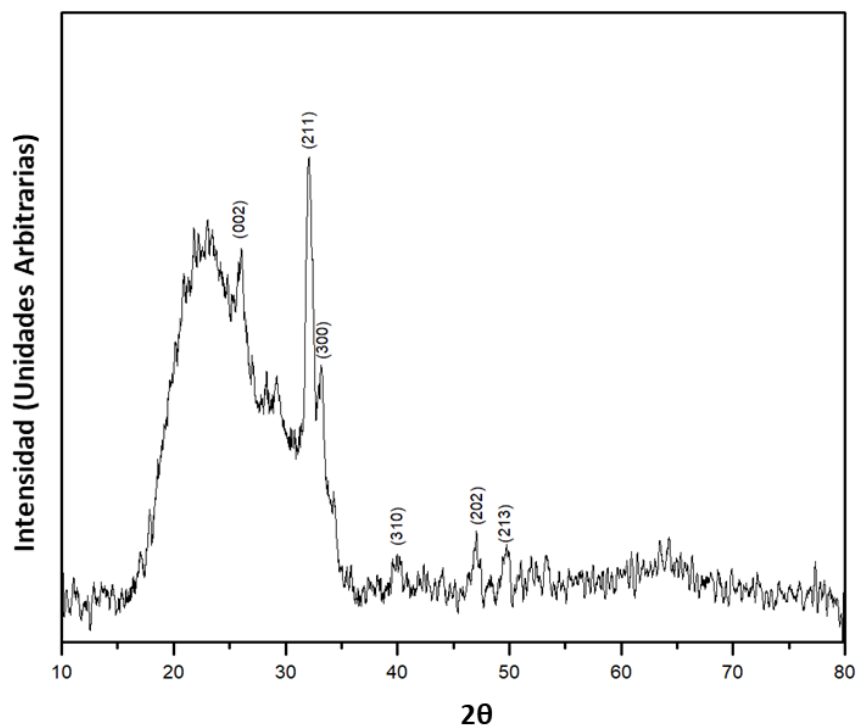


Figura 20. Patrón de Difracción de Rayos X (DRX) de las fibras de hidroxiapatita-sílice tratadas térmicamente.

Estudios cinéticos de adsorción de metales pesados.

La Figura 21 muestra el comportamiento cinético de adsorción de plomo Pb (II) y cadmio Cd (II), expresado como el cambio en la cantidad adsorbida de iones metálicos por gramo de fibra (q) en miligramos por gramo en función del tiempo en horas (h). Los datos experimentales fueron analizados por medio de los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Los valores de las constantes que describen el comportamiento cinético se muestran en el Cuadro 7. Como se observa en la tabla, el mayor coeficiente de correlación (R^2) para ambos cationes metálicos pertenece al modelo de pseudo-segundo orden, el cual

es de 0.933 para cadmio y 0.980 para el plomo. El modelo indica que el proceso de adsorción utilizando las fibras electrohiladas de hidroxiapatita-sílice depende de la concentración de los cationes y de la masa de adsorbente empleada. Además, el modelo PSO sugiere que tiene lugar la formación de enlaces químicos entre los iones divalentes y los grupos funcionales presentes en la superficie del material (Qiu *et al.*, 2009; Roque-Ruiz *et al.*, 2016a). De acuerdo con la literatura, los enlaces formados entre las especies adsorbidas y los sitios activos en el material cerámicos pueden ser de naturaleza iónica. Anteriormente, Gupta *et al.* (2012) y Chand y Pakade (2015) reportaron que la adsorción de metales pesados por hidroxiapatita sigue un comportamiento de pseudo-segundo orden. Los autores evaluaron un compuesto de hidroxiapatita-quitosano y nanopartículas de hidroxiapatita fijada en un soporte elaborado de residuos de pulpa de manzana, respectivamente. Otro material con un comportamiento similar fue reportado por Aliabadi *et al.* (2014), quienes utilizaron un compuesto de hidroxiapatita-quitosano. En el presente estudio fue observado que las fibras de hidroxiapatita-sílice mostraron una mayor afinidad por la adsorción de plomo que por cadmio, lo que coincide con los datos reportados en la literatura. Sin embargo, la mayor cantidad de iones de plomo adsorbida que fue determinada experimentalmente en esta investigación (466.98 mg/L) supera los valores reportados por otros autores. Por ejemplo, el material empleado por Chand y Pakade (2015) mostró una máxima capacidad de adsorción (q_m) de 303 mg/L, mientras que Aliabadi *et al.* (2014) reportaron un valor de 296.7 mg/g. Sin embargo, las constantes cinéticas (k_2) observadas en este proyecto fueron menores a las mostradas por otros materiales, lo que indica que el proceso de adsorción ocurrió más lentamente. Chand y Pakade (2015) reportaron valores de 0.42 y 7.5 g/mg·h para la adsorción de plomo y cadmio, respectivamente. De forma similar, Aliabadi *et al.* (2014) reportó una constante de 0.111 g/mg·h para la adsorción de cadmio. Por el contrario, las constantes cinéticas determinadas para la adsorción de cadmio y plomo utilizando las fibras de hidroxiapatita-sílice fueron de 0.0022 y de 0.0002 g/mg·h, respectivamente. Las mayores constantes

cinéticas logradas por estos autores se debieron a la cantidad de material adsorbente utilizado. La masa de adsorbente añadida por litro de solución fue mayor que la utilizada en este estudio. Por lo tanto, el número de sitios activos disponibles para la adsorción de iones de metales pesados fue mayor. Sin embargo, las altas constantes cinéticas de los materiales reportados implican que la saturación se alcanza muy rápidamente, mientras que la adsorción utilizando fibras de hidroxiapatita-sílice continúa por un periodo prolongado. Además, las fibras adsorbieron una mayor cantidad de iones de plomo y cadmio a pesar de estar presentes en una proporción baja, lo cual reafirma la gran afinidad del material por estos iones de metales pesados. La afinidad del material por el plomo fue muy alta, ya que el valor de intensidad de adsorción (n) en la isoterma de Freundlich fue de 10, mientras que en la literatura se reportan valores cercanos a 4. Otro factor que influyó fue la proporción de hidroxiapatita presente en el material. Los materiales reportados anteriormente en la literatura consistieron en partículas del cerámico dispersas en una matriz polimérica (Gupta *et al.*, 2012; Aliabadi *et al.*, 2014) o depositados sobre la superficie de un soporte orgánico (Chand y Pakade, 2015). Por lo tanto, el número de sitios activos disponibles para la adsorción fue menor a los sitios presentes en las fibras de hidroxiapatita-sílice.

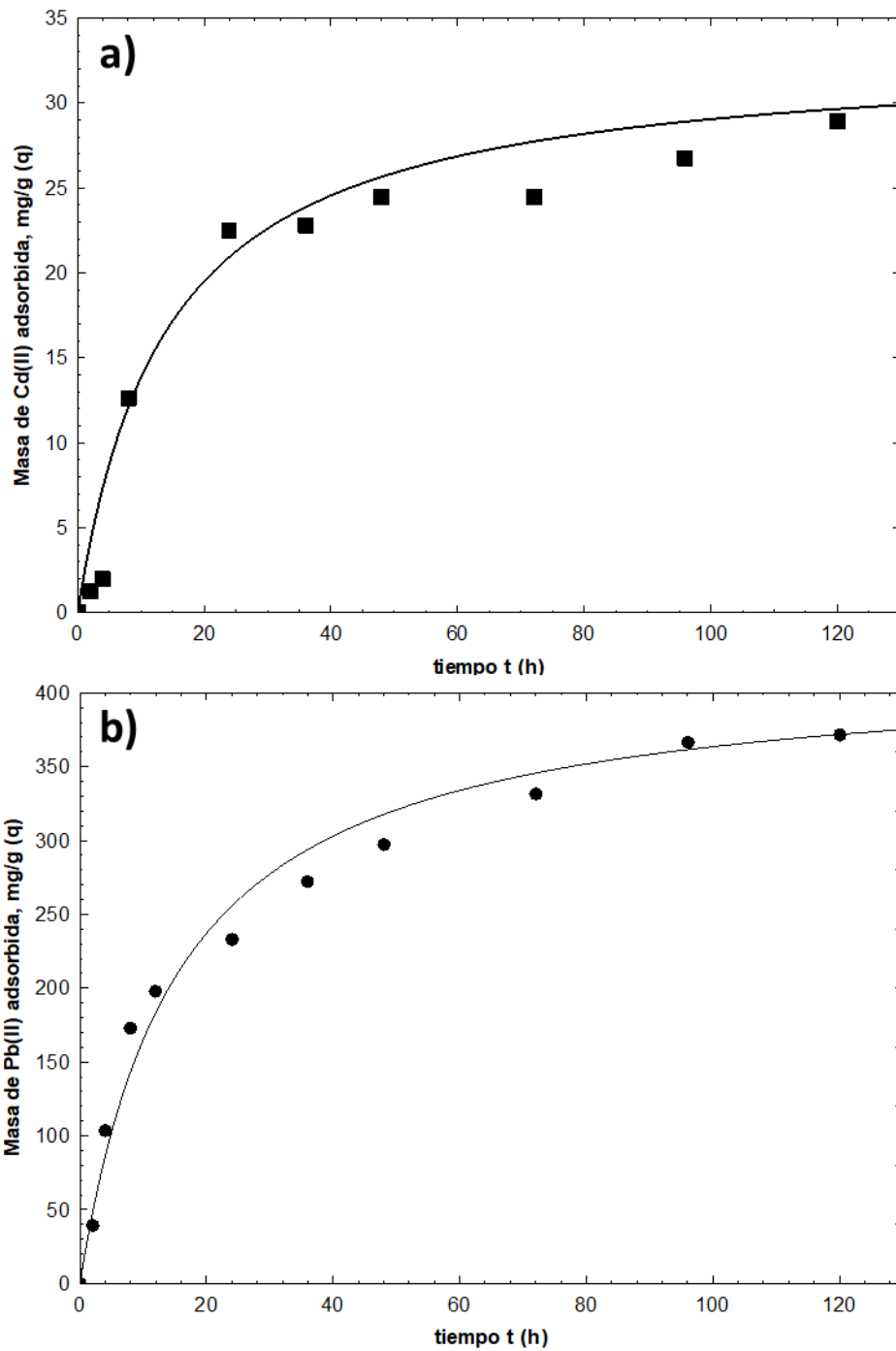


Figura 21. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado a la adsorción de iones de metales pesados utilizando fibras de HA-SiO₂: a) adsorción de Cd (II) y b) adsorción de Pb (II).

Cuadro 7. Parámetros cinéticos de los modelos aplicados a la adsorción de Cd (II) y Pb (II) por las fibras cerámicas de hidroxiapatita-sílice.

| Modelo cinético | Parámetro cinético | Cd (II) | Pb (II) |
|------------------------|---------------------------|----------------|----------------|
| PPO | q_e (mg/g) | 32.92 | 451.8 |
| | K_1 (h^{-1}) | 0.042 | 0.034 |
| | R^2 | 0.865 | 0.914 |
| PSO | q_e (mg/g) | 32.94 | 415.8 |
| | k_2 (g/mg·h) | 0.0022 | 0.0002 |
| | R^2 | 0.933 | 0.980 |

PPO=Pseudo-primer orden

PSO=Pseudo-segundo orden

Estudios de equilibrio de adsorción

En la Figura 22 se muestran los datos experimentales de equilibrio de adsorción de cadmio y plomo presentes en medio acuoso utilizando las fibras cerámicas de HA-SiO₂. Los datos obtenidos fueron ajustados a los modelos de isoterma de Langmuir y de Freundlich. En el Cuadro 8 se muestran las constantes de equilibrio calculadas para cada modelo de isoterma junto con los valores de %D. Como se observa en la tabla, los datos experimentales mostraron un mayor ajuste al modelo de isoterma de Freundlich, de acuerdo con los menores valores de %D para la adsorción de ambos iones. Por lo tanto, los resultados indican que el proceso de adsorción de cadmio y plomo por las fibras HA-SiO₂ ocurre sobre una superficie heterogénea en la que se depositan formando una multicapa. Además, la capacidad de adsorción está asociada al incremento en la concentración, por lo que los valores de q son mayores cuando los estudios de equilibrio se efectúan utilizando las soluciones más concentradas. La concentración inicial de cationes influye en los valores de q experimentales. Una concentración mayor proporciona un gradiente que permite superar la resistencia ofrecida por la película de solvente que rodea las partículas del material

adsorbente e incrementa la transferencia de cationes del medio a la superficie sólida (Gupta *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2019). Además, la capacidad de adsorción es influenciada por el pH. De acuerdo con la literatura, el pH óptimo para la adsorción de plomo y cadmio por hidroxiapatita se encuentra en un corto intervalo de 5 a 5.5 (Gupta *et al.*, 2012). A valores inferiores de pH los iones H^+ abundan en el medio y compiten con los cationes metálicos por los sitios activos de la superficie, mientras que pH superiores ocurre la precipitación de los iones en forma de hidróxidos. En ambos casos la adsorción se ve afectada (Gupta *et al.*, 2012).

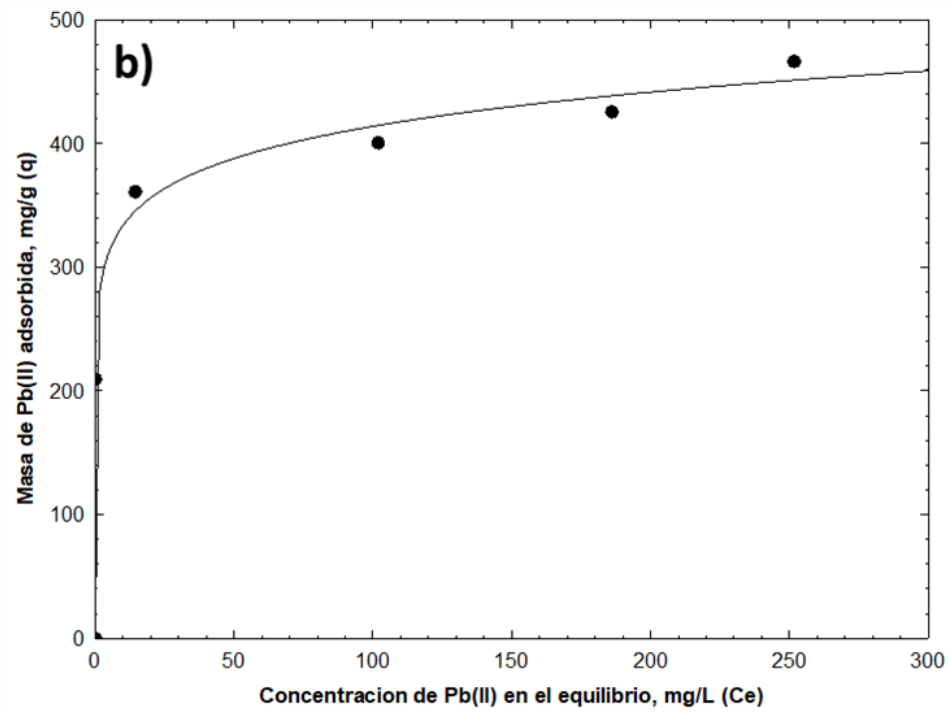
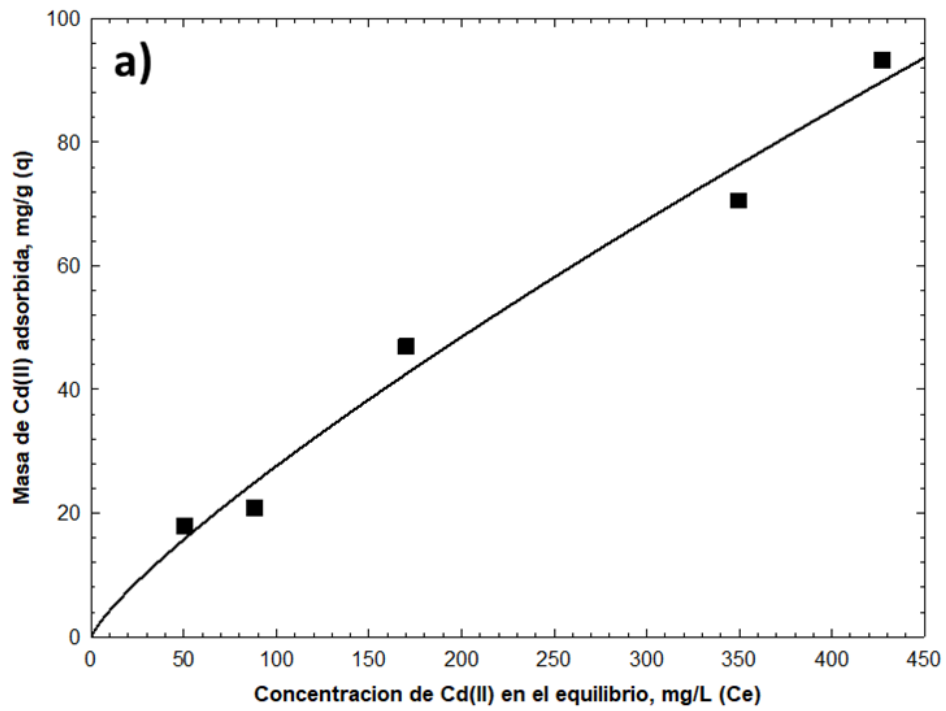


Figura 22. Isothermas de adsorción de iones de metales pesados por las fibras cerámicas de HA-SiO₂: a) isoterma de adsorción de Cd (II) y b) isoterma de adsorción de Pb (II). Las líneas representan la isoterma de Freundlich.

La mayor cantidad adsorbida de cadmio determinada experimentalmente fue de 93.30 mg/g, mientras que la mayor cantidad adsorbida de plomo fue de 466.98 mg/g, la cual es 5 veces mayor. La mayor afinidad de las fibras cerámicas por la adsorción de plomo es representada por la diferencia en los valores de n en la ecuación de Freundlich. La intensidad de la adsorción de plomo (10.64) fue aproximadamente 8 veces mayor que la intensidad de absorción de cadmio (1.23). Además, ambos valores de n se encuentran dentro del intervalo 1-10, lo que indica que el proceso de adsorción es favorable. En ambos experimentos la mayor cantidad adsorbida de las dos especies fue observada en la q_e más elevada.

De acuerdo con la literatura (Mobasherpour *et al.*, 2012; Chand y Pakade, 2015), el principal mecanismo de adsorción de cationes por la hidroxiapatita es el intercambio iónico. El proceso se divide en dos etapas sucesivas. En la primera, tiene lugar la formación de cargas superficiales cuando el cerámico entra en contacto con la solución acuosa. Durante esta etapa el calcio Ca (II) presente en la estructura comienza a disociarse. En la segunda etapa, los iones de calcio localizados en la superficie son intercambiados por los cationes presentes en el medio. La diferencia en la afinidad de las fibras por la absorción de los metales pesados se debe a factores como el radio iónico, radio iónico hidratado, energía de hidratación y electronegatividad, que se discuten a continuación.

Primero, el radio iónico del plomo de 1.19Å es semejante al radio del calcio (1.12Å). De esta manera, la similitud en dimensiones de los iones de calcio y plomo facilita el proceso de sustitución (Persson, 2010). El segundo factor que interviene es el radio iónico hidratado. Los iones de plomo presentan un radio iónico hidratado de 4.01 Å, mientras que el radio hidratado de los iones de cadmio es de 4.26 Å. El menor tamaño de los iones de plomo permite una mayor movilidad e incrementa la difusión en la estructura de las fibras utilizadas, en comparación con los iones de cadmio (Cheng *et al.*, 2012; Gupta *et al.*, 2012). El tercer factor que influye en la afinidad del material por los cationes es la energía

de hidratación. La energía de hidratación de los iones de plomo es de -357.2 kcal/mol, mientras que los iones de cadmio presentan una energía de -429.8 kcal/mol. La energía de hidratación del plomo es menor, lo que facilita la difusión de los iones del medio hacia los sitios activos en la superficie. Por el contrario, la energía de hidratación del cadmio es mayor, lo cual indica que los iones presentan una mayor tendencia a permanecer solvatados (Smith, 1977; Cheng *et al.*, 2012). El cuarto factor es la diferencia de electronegatividad entre los iones. Además del intercambio iónico, la interacción entre los iones metálicos y los grupos P-OH presentes en la superficie (2.6 P-OH/nm²) también participa en el proceso de adsorción. La interacción tiene lugar por fuerzas de Van der Waals. La electronegatividad del plomo (1.8) es ligeramente mayor a la electronegatividad del cadmio (1.7), lo que incrementa la afinidad de los iones por las cargas negativas en la superficie de la hidroxiapatita. De esta manera, la acidez de Lewis del plomo es mayor y muestra mayor afinidad por los grupos hidroxilo (-OH⁻) y fosfato (PO₄⁻³) que actúan como sitios básicos de Lewis (Mobasherpour *et al.*, 2012).

Cuadro 8. Parámetros calculados de los modelos de isotermas de Langmuir y de Freundlich para la adsorción de Cd (II) y Pb (II) por fibras cerámicas de HA-SiO₂.

| Adsorbato | Langmuir | | | Freundlich | | |
|-----------|-----------------|-----------------|------|--|-------|------|
| | q_m (mg/g) | K_L (L/mg) | %D | K_F (L ^{1/n} mg ^{1-1/n} /g) | 1/n | %D |
| Cd (II) | 272.4 | 0.001 | 11.4 | 0.657 | 0.812 | 3.01 |
| Pb (II) | 414.9 | 11.22 | 6.81 | 269.2 | 0.094 | 6.34 |

Con base en la constante de Langmuir fueron determinados los valores del Factor de separación o parámetro de equilibrio (R_L) para el proceso de remoción Cd (II)

y Pb (II) por medio de las fibras de hidroxiapatita-sílice. Los resultados se muestran en el Cuadro 9. El factor de separación (R_L) calculado para ambas cationes de metales pesados se encuentra en el intervalo entre 0 y 1. Por lo tanto, la adsorción de Cd (II) y Pb (II) por las fibras es un proceso favorable, y confirma lo sugerido por los elevados valores de intensidad de adsorción calculados mediante la isoterma de Freundlich. Sin embargo, el R_L para la adsorción de Pb (II) presenta valores cercanos a 0 (0.0009-0.0002). De acuerdo con la literatura (Kowanga *et al.*, 2016), el proceso de adsorción de una especie química es irreversible cuando R_L es igual a 0. De esta manera, los resultados coinciden con la intensidad de adsorción (n) de 10.64 calculada por el modelo de Freundlich. Además, los resultados apoyan la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el material que fue sugerida por el modelo cinético de PSO.

Cuadro 9. Factor de separación (R_L) calculado para el proceso de adsorción de Cd (II) y Pb (II) utilizando las fibras de hidroxiapatita-sílice (HA-SiO₂).

| Adsorbato | Factor de separación (R_L) |
|------------------|--|
| Cd (II) | 0.9384-0.6556 |
| Pb (II) | 0.0009-0.0002 |

CONCLUSIONES

En este proyecto fueron elaboradas fibras de alúmina y de hidroxiapatita-sílice en verde por electrohilado con un diámetro promedio de 400 ± 100 nm y 250 ± 65 nm, respectivamente. Las fibras elaboradas representan un material eficiente para la remoción de iones de cadmio y plomo presentes en medio acuoso.

Fibras alúmina

El diámetro de las fibras de alúmina depende de la relación molar de precursor cerámico. De esta manera, el mayor diámetro se observó al utilizar las soluciones más concentradas. Al mismo tiempo, la mayor relación molar incrementó la estabilidad de las fibras al permitir que se preservara la morfología de fibra a altas temperaturas (1600°C).

El tratamiento térmico de las fibras de alúmina da lugar a las transiciones de fase: gamma (500°C), theta (870°C) y alfa (970°C).

La hidrólisis del precursor con hidróxido de amonio favorece la formación de estructuras estables, fuertemente entrelazadas que permiten consolidar y sinterizar un material cerámico.

El aumento en la formación de estructuras octaédricas de aluminio (AlO_6) por la hidrólisis con amonio facilita la transición a la fase alfa alúmina.

En las fibras de alúmina la mayor capacidad para adsorción de cadmio y plomo se observó en las fibras S6 800 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) siguiendo el modelo de Freundlich para una adsorción en una superficie heterogénea.

El proceso de adsorción con fibras de alúmina sigue el modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Fibras Hidroxiapatita-sílice (HA-SiO₂)

Las fibras de HA-SiO₂ mostraron un diámetro promedio de 150±40 nm, y consisten en un material mesoporoso.

La adsorción de cadmio y plomo en el equilibrio con fibras de HA-SiO₂ se ajusta al modelo de Freundlich, por lo que al igual que en el caso de las fibras de alúmina, el proceso ocurre formando una multicapa sobre una superficie heterogénea.

El proceso de adsorción sigue una cinética de pseudo-segundo orden, lo que sugiere que es de naturaleza química.

Las fibras presentaron una mayor capacidad para adsorber plomo que cadmio debido a diferencias en radio iónico, radio iónico hidratado, energía de hidratación y electronegatividad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afkhami, A.; Saber-Tehrani, M.; y Bagheri, H. **2010**. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J. Hazard. Mater.* 181 (1-3): 836-844.
- Aliabadi, M.; Irani, M.; Ismaeili, J.; Najafzadeh, S. **2014**. Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2): 518-526.
- Asencios, Y. J. O.; y Sun-Kou, M. R. **2012**. Synthesis of high-surface-area γ -Al₂O₃ from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb (II), Cd (II) and Zn (II). *Appl. Surf. Sci.* 258 (24): 10002-10011.
- Azizian, S. **2004**. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J Colloid Interf Sci.* 276 (1): 41-52.
- Barakat, M. A. **2011**. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab J Chem.* 4 (4): 361-377.
- Bhardawaj, N.; Kundu, S. C. **2010**. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Adv.* 28 (3): 325-347.
- Bhattacharyya, K. G.; Gupta, S. S. **2008**. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv Colloid Interfac.* 140 (2): 114-131.
- Benito, J. M.; Conesa, A.; Rodríguez, M. A. **2004**. Membranas cerámicas tipos, métodos de obtención y caracterización. *Bol Soc Esp Ceram.* 43 (5): 829-842.
- Bogatyrev, V. M.; Borisenko, N. V.; y Pokrovskii, V. A. **2001**. Thermal Degradation of Polyvinylpyrrolidone on the Surface of Pyrogenic Silica. *Russ. J. Appl. Chem.* 74: 839-844.
- Boumaza, A.; Favaro, L.; Lédion, J.; Sattonnay, G.; Brubach, J. B.; Berthet, P.; Huntz, A. M.; Roy, P.; y Tétot, R. **2009**. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J Solid State Chem.* 182 (5): 1171-1176.
- Boumaza, A.; Djelloul, A.; y Guerrab, F. **2010**. Specific signatures of α -alumina powders prepared by calcinations of boehmite or gibbsite. *Powder Technol.* 201 (2): 177-180.
- Bruncknová, H. y Medvecký, L. **2011**. Effect of sol concentration and substrate type on microstructure formation of PZT thin films. *Ceramics-Silikáty.* 55 (1): 36-42.

- Brundavanam, S.; Poinern, G. E. J.; y Fawcett, D. **2015**. Kinetic and adsorption behavior of aqueous Fe^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} , using a 30 nm hydroxyapatite based powder synthesized via a combined ultrasound and microwave based technique. *Am. J. Mater. Sci.* 5 (2): 31-40.
- Carrizales, L.; Razo, I.; Tellez Hernandez, J. I.; Torres Nerio, R.; Torres, A.; Batres, L. E.; Cubillas, A. C.; y Diaz Barriga, F. **2006**. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *Environ Res.* 101 (1): 1-10.
- Chand, P.; y Pakade, Y. B. **2015**. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles impregnated on apple pomace to enhanced adsorption of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions from aqueous solution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22: 10919-10929.
- Chaturvedi, S. y Dave, P. N. **2013**. Review on thermal decomposition of ammonium nitrate. *J. Energ. Mater.* 31 (1): 1-26.
- Cheng, T. W.; Lee, M. L.; Ko, M. S.; Ueng, T. H.; y Yang, S. F. **2012**. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Appl. Clay Sci.* 56: 90-96.
- Cho, J. S.; Lee, J. C.; y Rhee, S. H. **2016**. Effect of precursor concentration and spray pyrolysis temperature upon hydroxyapatite particle size and density. *J. Biomed. Mater. Res. B.* 104 (2): 422-430.
- Chu, Z.; Jia, C.; Liu, J.; Ding, R.; y Yuan, G. **2017**. Effects of sintering time on microstructure and properties of alumina foam ceramics. *J. Ceram. Sci. Technol.* 8 (4): 499-504.
- Cincotti, A.; Mameli, A.; Locci, A. M.; Orru, R.; y Cao, G. **2006**. Heavy Metals Uptake by Sardinian Natural Zeolites: Experiment and modeling. *Ind Eng Chem Res.* 45 (3): 1074-1084.
- Dąbrowski, A.; Hubicki, Z.; Podkościelny, P.; y Robens, E. **2004**. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere.* 56 (2): 91-106.
- Dai, Y.; Liu, W.; Formo, E.; Sun, Y.; y Xia, Y. **2011**. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. *Polym. Adv. Technol.* 22 (3): 326-338.
- de Faria Jr., C. L. L.; de Oliveira, T. K. R.; dos Santos, V. L.; Rosa, C. A.; Ardisson, J. D.; de Almeida Macêdo, W. A.; y Santos, A. **2009**. Usage of the sol-gel

- process on the fabrication of a macroporous adsorbent activated-gamma alumina spheres. *Micropor. Mesopor. Mater.* 120 (3): 228-238.
- Dehsari, H. S.; Ribeiro, A. H.; Ersöz, B.; Tremel, W.; Jakob, G.; y Asadi, K. **2017**. Effect of precursor concentration on size evolution of iron oxide nanoparticles. *Cryst. Eng. Comm.* 19: 6694-6702.
- Duong, L. V.; Wood, B. J.; y Kloprogge, J. T. **2005**. XPS study of basic aluminum sulphate and basic aluminium nitrate. *Mater. Lett.* 59 (14-15): 1932-1936.
- Esfahani, H.; Jose, R.; y Ramakrishna, S. **2017**. Electrospun Ceramic Nanofiber Mats Today: Synthesis, Properties, and Applications. *Materials.* 10 (11): 1-43.
- Feng, D.; Aldrich, C.; y Tan, H. **2000**. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. *Miner Eng.* 6 (13): 623-642.
- Feng, N.; Guo, X.; Liang, S.; Zhu, Y.; y Liu, J. **2011**. Biosorption of heavy metals from aqueous solution by chemically modified orange peel. *J Hazard Mater.* 185 (1): 49-54.
- Feng, C.; Khulbe, K. C.; Matsuura, T.; Tabe, S.; e Ismail, F. **2013**. Preparation and characterization of electro-spun nanofibers membranes and their possible application in water treatment. *Sep Purif Technol.* 102: 118-135.
- Fernades-Macêdo, M. I.; Bertran, C. A.; y Osawa, C. C. **2007**. Kinetics of the $\gamma \rightarrow \alpha$ -alumina phase transformation by quantitative X-ray diffraction. *J Mater. Sci.* 42: 2830-2836.
- Flores M., J. P. Avances. Cuaderno de trabajo. Riesgos a la salud humana por la biodisponibilidad de metales pesados en agua y suelo de la región Paso del Norte. [En línea]. No. 188. Diciembre 2008. Coordinación de Investigación y Posgrado del Instituto de Ciencias Sociales y Administración. <http://www.uacj.mx/docentes/juflores/Paginas/default.aspx> (Consulta: 12 Mayo 2014). UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIUDAD JUÁREZ. [PDF].
- Foo, K. Y.; Hameed, B. H. **2010**. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156: 2-10.
- Franco, P. Q.; João, C. F. C.; Silva, J. C.; y Borge, J. P. **2012**. Electrospun hydroxyapatite fibers from simple sol-gel system. *Mater. Lett.* 67 (1): 233-236.
- Fu, F.; y Wang, Q. **2011**. Removal of heavy metal from wastewaters: a review. *J. Environ. Manage.* 92 (3): 407-418.
- Garibay-Alvarado, J. A.; Espinosa-Cristóbal, L. F.; y Reyes-López, S. Y. **2017**. Fibrous silica-hydroxyapatite composite by electrospinning. *Int. J. Res.-Granthaalayah.* 5 (2): 39-47.

- Ghosh, P.; Siddhanta, S. K.; y Chakrabarti, A. **1999**. Characterization of poly(vinyl pyrrolidone) modified polyaniline prepared in stable aqueous medium. *Eur. Polym. J.* 35 (4): 699-710.
- Gupta, N.; Kushwaha, A. K.; y Chattopadhyaya, M. C. **2012**. Adsorptive removal of Pb^{+2} , Cd^{+2} and Ni^{+2} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43 (1): 125-131.
- Han, Z.; Sachdeva, S.; Papadaki, M. I.; y Sam Mannam, M. **2015**. Ammonium nitrate thermal decomposition with additives. *J. Loss Prevent. Proc.* 35: 307-315.
- Ho, Y. S.; y McKay, G. **1998**. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Saf Environ.* 76 (4): 332-340.
- Ho, Y. S.; y McKay, G. **1999**. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34 (5): 451-465.
- Ho, Y. S.; y McKay, G. **2000**. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* 34 (3): 735-742.
- Ho, Y. S. **2004**. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics.* 59: 171-177.
- Järup, L. **2003**. Hazards of heavy metal contamination. *Brit Med Bull.* 68 (1):167-182.
- Kang, W.; Cheng, B.; Li, Q.; Zhuang, X.; y Ren, Y. **2011**. A new method for preparing alumina nanofibers by electrospinning technology. *Text. Res. J.* 81 (2): 148-155.
- Kim, S. M.; Lee, Y. J.; Jun, K. W.; Park, J. Y.; y Potdar, H. S. **2007**. Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite. *Mater. Chem. Phys.* 104 (1): 56-61.
- Kim, H. J.; Kim, T. G.; Kim, J. J.; Park, S. S.; Hong, S. S.; y Lee, G. D. **2008**. Influences of precursor and additive on the morphology of nanocrystalline α -alumina. *J. Phys. Chem. Solids.* 69 (5-6): 1521-1524.
- Kim, J. H.; Yoo, S. J.; Kwak, D.H.; Jung, H. J.; Kim, T. Y.; Park, K. H.; y Lee, J. W. **2014**. Characterization and application of electrospun alumina nanofibers. *Nanoscale Res. Lett.* 9 (1): 1-6.
- Kloprogge, J. T. ; y Frost, R. L. **1998**. Raman microscopy study of basic aluminum nitrate. *Spectrochim. Acta A.* 55 (1): 163-169.

- Koutsopoulos, S. **2002**. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *J. Biomed. Mater. Res.* 62 (4): 600-612.
- Kowanga, K. D.; Gatebe, E.; Mauti, G. O.; y Mauti, E. M. **2016**. Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order and pseudo-second-order model studies of Cu (II) and Pb (II) using defatted *Moringa oleifera* seed powder. *J. Phytopharm.* 5 (2): 71-78.
- Kratochvil, D. y Volesky, B. **1998**. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends Biotechnol.* 16 (7): 291-300.
- Kumar, A.; Devi, P. S.; y Maiti, H. S. **2006**. Effect of metal ion concentration on synthesis and properties of La_{0.84}Sr_{0.16}MnO₃ cathode material. *J. Power Sources.* 161 (1): 79-86.
- Lamouri, S.; Hamidouche, M.; Bouaouadja, N.; Belhouchet, H.; Garnier, V.; Fantozzi, G.; y Trelkat, J. F. **2017**. Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 56 (2): 47-54.
- Lara R., L.; Estupiñan, H. A.; Peña B., D. Y.; y Vásquez Q., C. **2007**. Comportamiento electroquímico en Ringer's de recubrimiento de HAP obtenidos por electrodeposición sobre acero inoxidable 316 LVM anodizado. *Scientia et Technica.* 13 (36): 273-278.
- Li, D.; y Xia, Y. **2004**. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Adv. Mater.* 16 (14):1151-1170.
- Lin, S. H.; y Juang, R. S. **2002**. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *J. Haz. Mat.* 92 (3): 315-326.
- Liu, P.; Zhu, Y.; Ma, J.; Yang, S.; Gong, J.; y Xu, J. **2013**. Preparation of continuous porous alumina nanofibers with hollow structure by single capillary electrospinning. *Colloids and Surfaces A.* 436: 489-494.
- Loria-Bastarrachea, M. I.; Herrera-Kao, W.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Cervantes-Uc, J. M.; Vázquez-Torres, H.; y Ávila-Ortega, A. **2011**. A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone). *J. Therm. Anal. Calorim.* 104 (2): 737-742.
- Lotus, A. F.; Feaver, R. K.; Britton, L. A.; Bender, E. T.; Perhay, D. A.; Stojilovic, N.; Ramsier, R. D.; y Chase, G. G. **2010**. Characterization of TiO₂-Al₂O₃ composite fibers formed by electrospinning a sol-gel and polymer mixture. *Mater. Sci. Eng. B.* 167 (1): 55-59.

- Macêdo, M. I. F.; Osawa, C. C.; y Bertran, C. A. **2004**. Sol-gel synthesis of transparent alumina gel and pure gamma alumina by urea hydrolysis of aluminum nitrate. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 30: 135-140.
- Mahapatra, A.; Mishra, B. G.; y Hota G. **2011**. Synthesis of ultra-fine α -Al₂O₃ fibers via electrospinning method. *Ceram. Int.* 37 (7): 2329-2333.
- Mahapatra, A.; Mishra, B. G.; y Hota, G. **2013**. Electrospun Fe₂O₃-Al₂O₃ nanocomposite fibers as efficient adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 258-259: 116-123.
- Maron, S. H.; y Prutton, C. F. **2007**. Fundamentos de Fisicoquímica. Editorial Limusa, S. A. de C. V. Grupo Noriega Editores. México.
- Medellín Castillo, N. A. **2009**. Equilibrio y cinética de adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso. Tesis de Doctorado. UASLP.
- Melnikov, P.; Nascimento, V. A.; Arkhangelsky, I. V.; y Zanoni Consolo, L. Z. **2013**. Thermal decomposition mechanism of aluminum nitrate octahydrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling. *J. Therm. Anal. Calorim.* 111: 543-548.
- Milanović, P.; Dimitrijević, M.; Jančić Heinemann, R.; Rogan, J.; Stojanović, D. B.; Kojović, A.; y Aleksić, R. **2013**. Preparation of low cost alumina nanofibers via electrospinning of aluminium chloride hydroxide/poly (vinyl alcohol) solution. *Ceram. Int.* 39 (2): 2131-2134.
- Mirjalili, F.; Hasmaliza, M.; y Chuah Abdullah, L. **2010**. Size-controlled synthesis of nano α -alumina particles through the sol-gel method. *Ceram. Int.* 36 (4): 1253-1257.
- Mobasherpour, I.; Salahi, E.; y Pazouki, M. **2012**. Comparative of the removal of Pb⁺², Cd⁺² and Ni⁺² by nanocrystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arab. J. Chem.* 5 (4): 439-446.
- Moreno G., M. D. 2003. Metales. En: Toxicología Ambiental evaluación de riesgo para la salud humana. Antonio García Brage (Editor). pp. 198-234. 1ra. Edición. McGraw Hill/Interamericana de España, S. A. U. España.
- Mouni, L.; Merabet, D.; Bouzaza, A.; y Belkhiri, L. **2011**. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon developed from apricot stone. *Desalination.* 276 (1-3): 148-153.
- Munhoz, A. H.; de Andrade e Silva, L. G.; de Miranda, L. F.; y Andrades, R. C. **2016**. Characterization of Gamma-Alumina Obtained from Aged

- Pseudoboehmites. In "Characterization of minerals, metals and materials") 779-785, Springer.
- Neghlani, P. K.; Rafizadeh, M.; y Taromi, F. A. **2011**. Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions: comparison with microfibers. *J. Hazard. Mater.* 186 (1): 182-189.
- Niesz, K.; Yang, P.; y Somorjai, G. A. **2005**. Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. *Chem. Commun.* 15: 1986-1987.
- Noggle, J. H. **1996**. Physical Chemistry. 3ra. Edición. Editorial Harper-Collins College Publishers. Nueva York.
- Noordin, M. R.; Liew, K. Y (Kumar, A. editor). **2010**. Synthesis of alumina nanofibers and composites. In "Nanofibers", InTech, London.
- Norouzbeigi, R.; y Edrissi, M. **2011**. Preparation of Nano Alumina Powder via Combustion Synthesis: Porous Structure optimization via Taguchi L₁₆ design. *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (11): 4052-4058.
- Oztekin, Y.; y Yazicigil, Z. **2006**. Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition. *Desalination.* 190 (1-3): 79-88.
- Pacewska, B.; y Keshr, M. **2002**. Thermal transformations of aluminum nitrate hydrate. *Thermochim. Acta.* 385 (1-2): 73-80.
- Pacewska, B.; Keshr, M.; y Kluk, O. **2003**. Aluminium nitrate as a precursor of mesoporous aluminium oxides. *J. Therm. Anal. Calorim.* 74: 595-603.
- Panda, P. K.; y Ramakrishna, S. **2007**. Electrospinning of alumina nanofibers using different precursors. *J. Mater. Sci.* 42 (): 2189-2193.
- Patel, M. H.; Chaudhuri, T. K.; Patel, V. K.; Shripathi, T.; Deshpande, U.; y Lalla, N. P. **2017**. Dip-coated PbS/PVP nanocomposite films with tunable band gap. *RSC Adv.* 7: 4422-4429.
- Peng, C.; Zhang, J.; Xiong, Z.; Zhao, B.; y Liu, P. **2015**. Fabrication of porous hollow γ -Al₂O₃ nanofibers by facile electrospinning and its application for water remediation. *Micropor. Mesopor. Mat.* 215: 133-142.
- Persson, I. **2010**. Hydrated metal ions in aqueous solution: how regular are their structures? *Pure Appl. Chem.* 82 (10): 1901-1917.
- Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B. C.; Zhang, Q. J.; Zhang, W. M.; y Zhang, Q. X. **2009**. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* 10: 716-724.

- Rajaeiyan, A.; y Bagheri-Mohagheghi, M. M. **2013**. Comparison of Urea and Citric Acid Complexing Agents and Annealing Temperature Effect on the Structural Properties of γ - y α -Alumina Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013: 1-9.
- Rajaeiyan, A.; y Bagheri-Mohagheghi, M. M. **2013**. Comparison of sol-gel and coprecipitation methods on the structural properties and phase transformation of γ and α -Al₂O₃ nanoparticles. *Adv. Manuf.* 1: 176-182.
- Ren, B.; Fan, M.; Tan, L.; Li, R.; Song, D.; Liu, Q.; Wang, J.; Zhang, B.; y Jing, X. **2016**. Electrospinning synthesis of porous Al₂O₃ nanofibers by pluronic P123 triblock copolymer surfactant and properties of uranium (VI)-sorption. *Mater. Chem. Phys.* 177: 190-197.
- Reyes-López, S. Y.; Saucedo-Acuña, R.; López-Juárez, R.; y Serrato-Rodríguez, J. **2013**. Analysis of the phase transformation of aluminum formate Al(O₂CH)₃ to α -alumina by Raman and infrared spectroscopy. *J. Ceram. Process. Res.* 14 (5): 627-631.
- Roque-Ruiz, J. H.; Cabrera-Ontiveros, E. A.; Torres Pérez, J.; y Reyes-López, S. Y. **2016**. Preparation of PCL/Clay and PVA/Clay electrospun fibers for Cadmium (Cd⁺²), Chromium (Cr⁺³), Copper (Cu⁺²) and Lead (Pb⁺²) removal from water. *Water Air Soil Pollut.* 227 (): 1-17.
- Roque-Ruiz, J. H.; Cabrera-Ontiveros, E. A.; González García, G.; y Reyes-López, S. Y. **2016**. Thermal degradation of aluminum formate sol-gel; synthesis of α -alumina and characterization by ¹H, ¹³C and ²⁷Al MAS NMR and XRD spectroscopy. *Results Phys.* 6: 1096-1102.
- Roque-Ruiz, J. H.; y Reyes-López, S. Y. **2016**. Synthesis of α -Al₂O₃ Nanopowders at Low Temperature from Aluminum Formate by Combustion Process. *J. Mater. Sci. Eng.* 6: 1-8.
- Roque-Ruiz, J. H.; Medellín-Castillo, N. A.; y Reyes-López, S. Y. **2019**. Fabrication of α -alumina fibers by sol-gel and electrospinning of aluminum nitrate precursor solutions. *Results Phys.* 12: 193-204.
- Saha, G.; Maliyekkal, S. M.; Sabumon, P. C.; y Pradeep T. **2015**. A low cost approach to synthesize sand like AlOOH nanoarchitecture (SANA) and its application in defluoridation of water. *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2): 1303-1311.
- Saldívar O., L., Tovar T., A., Fortoul van der Goes, T. **2004**. Cadmio. En: Toxicología ambiental. Lilia A. Albert (editor). pp. 259-275. 1ra. Edición. Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. México.

- Saldívar O., L., Tovar T. A., Namihira G., D. **2004**. Plomo. En: Toxicología ambiental. Lilia A. Albert (editor). pp. 217-239. 1ra. Edición. Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. México.
- Shen, J.; Li, Z.; Wu, Y.; Zhang, B.; y Li, F. **2015**. Dendrimer-based preparation of mesoporous alumina nanofibers by electrospinning and their application on dye adsorption. *Chem. Eng. J.* 264: 48-55.
- Shokati Poursani, A.; Nilchi, A.; Hassani, A. H.; Shariat, M.; y Nouri, J. **2015**. A novel method for synthesis of nano- γ - Al_2O_3 : study of adsorption behavior of chromium, nickel, cadmium and lead ions. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12: 2003-2014.
- Singh, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; y Siemieniewska, T. **1985**. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.* 57 (4): 603-619.
- Smith, D. W. **1977**. Ionic hydration enthalpies. *J. Chem. Educ.* 54 (9): 540-542.
- Song, K. C.; Woo, K. J.; y Kang, Y. **1999**. Preparation of alumina fibers from aluminum salts by the sol-gel method. *Korean J. Chem. Eng.* 16: 75-81.
- Tabesh, S.; Davar, F.; y Loghman-Estarki, M. R. **2018**. Preparation of γ - Al_2O_3 nanoparticles using modified sol-gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions. *J. Alloy Compd.* 730: 441-449.
- Tan, H.; Zhang, J.; y Bo, H. **2011**. Continuous alumina gel fibers by sol-gel method using glycolic acid, aluminum nitrate and Polyvinylpyrrolidone. *Ceramics-Silikaty.* 55: 276-279.
- Tang, X.; y Yu, Y. **2015**. Electrospinning preparation and characterization of alumina nanofibers with high aspect ratio. *Ceram. Int.* 41 (8): 9232-9238.
- Tang, X.; Jiang, Z.; Li, Z.; Gao, Z.; Bai, Y.; Zhao, S.; y Feng, J. **2015**. The effect of the variation in material composition on the heterogeneous pore structure of high-maturity shale of the Silurian Longmaxi formation in the southeastern Sichuan Basin, China. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 23: 464-473.
- Tchounwou, P. B.; Yedjou, C. G.; Patlolla, A. K; y Sutton, D. J. **2012**. Heavy metals toxicity and the environment. PMC NIH/NLM.
- Thirugnanam, T. **2013**. Effect of Polymers (PEG and PVP) on Sol-Gel Synthesis of Microsized Zinc Oxide. *J. Nanomaterials.* 2013: 1-7.
- Unuabonah, E. I.; Adebawale, K. O.; Olu-Owolabi, B. I.; y Yang, L. Z. **2008**. Comparison of sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} on kaolinite clay and polyvinyl alcohol-modified kaolinite clay. *Adsorption.* 14: 791-803.

- Veglio, F.; y Beolchini, F. **1997**. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* 44 (3): 301-316.
- Volesky, B. **2001**. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*. 59 (2-3): 203-216.
- Witek-Krowiak, A.; Szafran, R. G.; y Modelski, S. **2011**. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*. 265 (1-3): 126-134.
- Wu, H.; Pan, W.; Lin, D.; y Li, H. **2012**. Electrospinning of ceramic nanofibers: fabrication, assembly and applications. *J. Adv. Ceram.* 1. pp. 2-23.
- Xu, L.; Song, H.; y Chou, L. **2012**. Facile synthesis of nano-crystalline alpha-alumina at low temperature via an absolute ethanol sol-gel strategy. *Mater. Chem. Phys.* 132 (2-3): 1071-1076.
- Zhao, Z.; Shen, X.; Yao, H.; Wang, J.; Chen, J.; y Li, Z. **2014**. Alumina nanofibers obtained via electrospinning of pseudo-boehmite sol/PVP solution. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 70: 72-80.
- Zheng-Ming, H.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; y Ramakrishna, S. **2003**. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos Sci Technol.* 63 (15): 2223-2253.
- Zhou, Y.; Li, S.; Wang, D.; y Han, X. **2019**. Electrospinning synthesis of hydroxyapatite nanofibers assembled from nanorods and their adsorption for heavy metal ions. *Pol. J. Environ. Stud.* 28 (2): 981-988.