

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



**CAPACIDAD ADSORBENTE Y ANTIBACTERIAL DE ESFERAS DE
ALÚMINA-HIDROXIAPATITA-PLATA**

TESIS

**Que para obtener el grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS
QUÍMICO BIOLÓGICAS**

Presenta

PAMELA NAIR SILVA HOLGUIN

Cd. Juárez, Chih., México

Julio de 2022

APROBACIÓN DE LA TESIS

Capacidad adsorbente y antibacterial de esferas de Alúmina-Hidroxiapatita-Plata, reporte de investigación preparado por Pamela Nair Silva Holguín como requisito parcial para obtener el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

ha sido aprobado y aceptado por:



Dr. Simón Yobanny Reyes López
DIRECTOR DE TESIS



Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo
ASESOR



Dra. Nina del Rocío Martínez Ruiz
ASESORA



Dr. José Alberto López Díaz
ASESOR

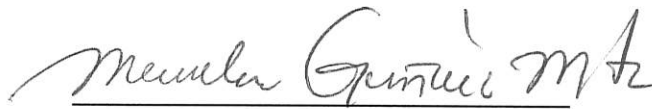


Dr. Álvaro de Jesús Ruiz Baltazar
ASESOR

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

CAPACIDAD ADSORBENTE Y ANTIBACTERIAL DE ESFERAS DE ALÚMINA-HIDROXIAPATITA-PLATA

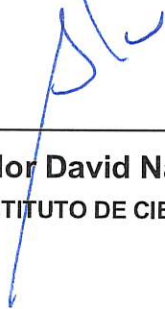
Se permite el uso académico de información contenida en esta tesis, siempre y cuando se otorgue el crédito correspondiente al autor. Para la reproducción parcial o total de este documento con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita de las autoridades que avalan esta tesis.



Dra. Miroslava Quiñonez Martínez
COORDINADORA DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS



Dr. José Alberto López Díaz
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS



C.D. Salvador David Nava Martínez
DIRECTOR DEL INSTITUTO DE CIENCIAS BIOMÉDICAS

DEDICATORIA

A Dios

A mi querida Madre

Al Dr. Simón Yobanny Reyes López

A Dios por darme la sabiduría necesaria, por cuidarme y protegerme de todo mal.

A mi querida madre, Manuela Holguín Vásquez por todo su amor, apoyo, por sus oraciones, por darme las fuerzas que necesito para salir adelante.

Al Dr. Simón Yobanny Reyes López por ser un ejemplo a seguir, por ser una persona íntegra y digna de admirar. Usted tiene todo mi respeto y lealtad.

Doctor hago entrega de la segunda.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Simón Yobanny Reyes López

Al Dr. Nahum Medellín Catillo

A mis compañeros del Laboratorio de Materiales Híbridos Nanoestructurados, Al Maestro Jesús Garibay, Al Q.F.B. Luis Roberto Ruiz, A la Química Daniela Solorio.

A mi tía Bertha Galicia

Al CONACYT por otorgarme una beca

RESUMEN

CAPACIDAD ADSORBENTE Y ANTIBACTERIAL DE ESFERAS DE ALÚMINA-HIDROXIAPATITA-PLATA

Elaborado por: Pamela Nair Silva Holguín

La presencia de metales pesados en cuerpos de agua representa una amenaza medioambiental y sanitaria que requiere procesos de tratamiento y/o materiales eficientes para su remoción en concentraciones traza. En el presente estudio se evaluó el efecto de la plata sobre la capacidad adsorbente y antibacterial de esferas base $\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ba- -Al}_2\text{O}_3$ recubiertas con hidroxiapatita y funcionalizadas con nanopartículas de plata. Las esferas de $\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ba- -Al}_2\text{O}_3$ fueron sintetizadas por el método de intercambio iónico y mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja se describió la evolución de fase para la formación de $\text{-Al}_2\text{O}_3$. El recubrimiento de hidroxiapatita se sintetizó por el método de sol-gel y las nanopartículas de plata por el método de reducción química empleando ácido gálico como agente reductor y estabilizante. Mediante el recubrimiento de hidroxiapatita y la funcionalización con nanopartículas de plata se incrementó el área específica de la esfera de 0.66 a 0.96 m^2/g , el potencial zeta de -44.7 a -67.9 mV y la cantidad de sitios activos de 0.064 a 2.205 meq/g, lo que incrementó la capacidad adsorbente de Cd^{+2} de 59.87 mg/g a 89.37 mg/g, con el recubrimiento de hidroxiapatita y con la funcionalización con nanopartículas de plata a 168.67 mg/g. Los ensayos antimicrobianos de las esferas de A-HAp-Cd, A-HAp-NpsAg 5.0 mM y A-HAp-NpsAg-Cd mostraron que las esferas no poseen capacidad antibacterial debido a la densificación y adsorción química de las NpsAg y el cadmio en su estructura impidiendo su liberación. El material sintetizado de A-HAp-NpsAg puede ser un material aplicable para la remoción de cadmio en sistemas acuosos.

CONTENIDO

ÍNDICE DE CUADROS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ABREVIATURAS.....	XII
GLOSARIO	XIII
INTRODUCCIÓN.....	1
ANTECEDENTES.....	2
1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA	2
1.1 METALES PESADOS.....	2
1.1.1 ASOCIACIÓN ENTRE METALES PESADOS Y BACTERIAS RESISTENTES A ANTIBIÓTICOS.....	5
2. MATERIALES CERÁMICOS EN PROCESOS DE ADSORCIÓN	7
2.1 ALÚMINA	7
2.2 HIDROXIAPATITA.....	8
3. NANOPARTÍCULAS DE PLATA	9
4. MODIFICACIONES FISICOQUÍMICAS EN MATERIALES ADSORBENTES.....	10
HIPÓTESIS	13
OBJETIVO GENERAL	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA ESTABILIZADAS CON ÁCIDO GÁLICO	14
SÍNTESIS DE HIDROXIAPATITA FUNCIONALIZADA CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA	14
OBTENCIÓN DE ESFERAS DE ALÚMINA (-AL ₂ O ₃ /BA- -AL ₂ O ₃)	15
OBTENCIÓN DE ESFERAS DE ALÚMINA RECUBIERTAS CON HIDROXIAPATITA (HAP) E HIDROXIAPATITA-SÍLICE (HAP-SiO ₂).....	16
FUNCIONALIZACIÓN DE ESFERAS A-HAP CON NPSAG.....	17
CARACTERIZACIÓN DE ESFERAS DE ALÚMINA, A-HAP, HAP-SiO ₂ Y A-HAP-NPSAG..	17
ESTUDIOS CINÉTICOS Y DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE Cd (II).....	18
PRUEBAS DE SENSIBILIDAD ANTIBACTERIANA	20
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
1. NANOPARTÍCULAS DE PLATA	22
2. MODIFICACIÓN DE CARGA SUPERFICIAL DE LA HIDROXIAPATITA CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA.....	28
3. ESFERAS DE ALÚMINA (-AL ₂ O ₃ /BA- -AL ₂ O ₃)	31
CAPACIDAD ADSORBENTE DE Cd (II) DE ESFERAS DE DE ALÚMINA (-AL ₂ O ₃ /BA- - AL ₂ O ₃).....	46

ESFERAS DE ALÚMINA RECUBIERTAS CON HIDROXIAPATITA (HAP) E HIDROXIAPATITA-SÍLICE (HAP-SiO ₂)	53
CAPACIDAD ADSORBENTE DE Cd (II) DE ESFERAS DE DE ALÚMINA-HIDROXIAPATITA. 59	
ESFERAS DE ALÚMINA-HIDROXIAPATITA FUNCIONALIZADAS CON NPSAG	65
CAPACIDAD ADSORBENTE DE Cd (II) DE ESFERAS DE DE ALÚMINA-HIDROXIAPATITA FUNCIONALIZADAS CON NPSAG.....	67
ACTIVIDAD ANTIBACTERIAL DE ESFERAS	72
CONCLUSIONES.....	77
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Estudios donde las NpsAg aumentan capacidad adsorbente.	11
Cuadro 2. Modelos cinéticos de adsorción.....	19
Cuadro 3. Modelos de equilibrio de adsorción.	20
Cuadro 4. Comparación de punto de carga cero y potencial zeta de HAp y HAp con NpsAg.	30
Cuadro 5. Cuantificación de fase para polvos y esfera de alúmina.....	38
Cuadro 6. Propiedades texturales de esferas de Al ₂ O ₃ tratadas a 1000 y 1600 °C.	42
Cuadro 7. Parámetros cinéticos calculados de adsorción de Cd (II) en esferas de Al ₂ O ₃ a 1600 °C.....	48
Cuadro 8. Parámetros de isothermas de adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina a 1600 °C.....	49
Cuadro 9. Propiedades y capacidades de adsorción de Cd (II) de diferentes adsorbentes base alúmina.	52
Cuadro 10. Propiedades texturales de esferas	58
Cuadro 11. Parámetros cinéticos calculados de adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina-HAp.	60
Cuadro 12. Parámetros de isothermas de adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina-HAp.....	61
Cuadro 13. Cuantificación de sitios activos en esferas.....	66
Cuadro 14. Parámetros cinéticos calculados de adsorción de Cd (II) en esferas de Alúmina, A-HAp y A-HAp-NpsAg (0.5, 2.5 y 5.0 mM).	67
Cuadro 15. Parámetros de isothermas de adsorción de Cd (II) en esferas de Alúmina, A-HAp y A-HAp-NpsAg (0.5, 2.5 y 5.0 mM).	69
Cuadro 16. Aumento de capacidad adsorbente de diversos materiales con NpsAg. õ õ õ õ õ õ õ õ õ õ õ õ .õ õ ...õ õ õ õ õ õ õ õ õ õ õ õ	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Concentración máxima de plomo encontrada en diversos estados de la república mexicana.	3
Figura 2. Mecanismos de adsorción de hidroxiapatita por zhou <i>et al.</i> , 2020.	9
Figura 3. Capacidad adsorbente de carbón activado funcionalizado con nanopartículas de plata por van <i>et al.</i> , 2018.	11
Figura 4. Efecto del potencial zeta en el porcentaje de remoción de Pb (II), Cd (II) y Ni (II), por He y Xie, 2018.	12
Figura 5. Espectro Uv-vis de a) ácido gálico y b) nanopartículas de plata.	23
Figura 6. Esquema de síntesis de nanopartículas de plata utilizando ácido gálico.	24
Figura 7. Distribución de especies del ácido gálico en solución acuosa por Pant <i>et al.</i> , 2019.	25
Figura 8. Curva de pH vs potencial zeta de nanopartículas de plata.	26
Figura 9. Nanopartículas de plata en medio básico a) solución de nanopartículas con diferentes cantidades de NaOH, b) espectro Uv-Vis, c) absorbancia a 404 y 540 nm y d) tamaño de partícula y potencial zeta.	27
Figura 10. Nanopartículas de plata a) viales de NpsAg durante el crecimiento escalonado y b) sus correspondientes espectros de absorción por yen <i>et al.</i> , 2015	28
Figura 11. Curva de pH vs pz de hidroxiapatita.	29
Figura 12. Diagrama de distribución de especies del ácido fosfórico por rybalkina <i>et al.</i> , 2019	29
Figura 13. Curvas de pH vs potencial zeta de HAp-NpsAg a) 0.5, b) 1.0, c) 2.5 y d) 5.0 mM.	31
Figura 14. Micrográficas SEM de superficie de esferas de S-Al ₂ O ₃ a 1600 °C.	32
Figura 15. Espectro infrarrojo de polvos y esfera de alúmina.	33
Figura 16. Espectros raman de polvos y esfera de alúmina.	34
Figura 17. Difractograma de DRX de polvos de alúmina a diferentes temperaturas.	35
Figura 18. Mecanismo de síntesis de la espinela Ba- -Al ₂ O ₃ en las esferas	37
Figura 19. Difractograma de DRX de polvos y esfera de alúmina a 1600°C.	38
Figura 20. Sistemas cristalinos y parámetros red de las fases analizadas.	39

Figura 21. Micrografías SEM de esferas de alúmina tratadas a 1000 y 1600 °C.	40
Figura 22. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ , a) esfera de alúmina trata a 1000 °C y b) esfera de alúmina trata a 1600 °C.....	41
Figura 23. Micrografías SEM de esferas de alúmina fragmentada y no fragmentada tratadas a 1600 °C.....	43
Figura 24. Análisis microelemental de superficie de esferas de alúmina tratadas a 1600 °C.....	44
Figura 25. Curvas de pH vs potencial zeta de polvos y esfera de alúmina.	46
Figura 26. Adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina a 1600 °C: a) Modelos cinéticos de adsorción, b) Isotherma de equilibrio de adsorción.	47
Figura 27. Micrografías sem superficie de esferas de Alúmina a-b) antes de adsorción y c-d) después de adsorción de Cd (II).....	50
Figura 28. Espectro infrarrojo de S-Al ₂ O ₃ 1600 °C y esferas después de adsorber Cadmio.	51
Figura 29. Recubrimiento HAp y HAp-SiO ₂ : a) espectro infrarrojo, b) espectro raman y c) digractograma de DRX.	54
Figura 30. Esfera de alúmina-HAp, a-c) Micrografía SEM, d-e) análisis microelemental EDS, esferas de alumina-HAp-SiO ₂ : f-h) Micrografía SEM, i-j) Análisis microelemental EDS.	55
Figura 31. Mapeo de distribución elemental de esfera de Alúmina-HAp, a) Micrografía, b) Fósforo, c) Calcio, d) Aluminio, e) Oxígeno y f) Carbono.	56
Figura 32. Mapeo de distribución elemental de esferas de Alumina-HAp-SiO ₂ , a) Micrografía, b) Silicio, c) Aluminio, d) Fósforo, e) Calcio y f) Oxígeno.	56
Figura 33. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ , a) esfera de alúmina-HAp y b) esfera de alúmina-HAp-SiO ₂	57
Figura 34. Curva de pH vs pz de esferas de Al ₂ O ₃ -HAp y Al ₂ O ₃ -HAp-SiO ₂	58
Figura 35. Adsorción de Cd (II) en esferas de Alúmina-HAp: a) Modelos cinéticos de adsorción, b) Isotherma de equilibrio de adsorción.....	60
Figura 36. Cambio de pH en solución acuosa por esferas de alúmina-HAp.	63
Figura 37. Espectro infrarrojo de esferas de Al ₂ O ₃ -HAp y Al ₂ O ₃ -HAp-Cd.	64
Figura 38. Micrografía de superficie de esferas: a) Al ₂ O ₃ -HAp y b) Al ₂ O ₃ -HAp-Cd.	64

Figura 39. Fotografía de microscopio óptico de esferas de Alúmina-HAp funcionalizadas con npsag a concentraciones de: a y d) 0.5 mM, b y e) 2.5 mM y c y f) 5.0 mM.....	65
Figura 40. Sitios activos de esferas funcionalizadas y esquema de adsorción de NpsAg en sitios básicos de hidroxiapatita.....	66
Figura 41. Adsorción de Cd (II) en esferas de Alúmina-HAp-NpsAg, modelos cinéticos de adsorción: a) 0.5, c) 2.5 y e) 5.0 mM, isoterma de equilibrio de adsorción: b) 0.5, d) 2.5 y f) 5.0 mM	68
Figura 42. Esquemática de la formación del complejo metal-ligando en el mecanismo de adsorción de Cd ⁺² sobre esferas funcionalizadas con nanopartículas de plata.	70
Figura 43. Micrografía de superficie de esferas: a) Al ₂ O ₃ -HAp y b) Al ₂ O ₃ -HAp-Cd.	70
Figura 44. Capacidad máxima de adsorción de esferas de A (alúmina), A-HAp y A-HAp-NpsAg.	71
Figura 45. Prueba de difusión en agar de esferas A-HAp-Cd, A-HAp-NpsAg 5.0 mM y A-HAp-NpsAg-Cd para las bacterias: a) <i>E. coli</i> , b) <i>P. aeruginosa</i> , c) <i>E. faecalis</i> , d) <i>S. aureus</i> , e) <i>S. mutans</i> y f) <i>S. typhi</i> ...	73
Figura 46. Curva de crecimiento de <i>e. Coli</i> en presencia de esferas de A-HAp-Cd, A-HAp-NpsAg 5.0 mM y A-HAp-NpsAg-Cd.	74
Figura 47. Prueba de difusión en agar de esferas HAp, HAp-cd, HAp-NpsAg 5 mm y HAp-NpsAg-cd para las bacterias: a) <i>E. coli</i> , b) <i>P. aeruginosa</i> , c) <i>E. faecalis</i> , d) <i>S. aureus</i> , e) <i>S. mutans</i> y f) <i>S. typhi</i>	75
Figura 48. Halos de inhibición de A-HAp-Cd, A-HAp-NpsAg 5 mM y A-HAp-NpsAg-Cd..	75

ABREVIATURAS

%D	Desviación porcentual absoluta promedio
A	Alúmina
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
CDC	Centros para el Control y Prevención de Enfermedades
DO	Densidad óptica
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
HAp	Hidroxiapatita
IEP	Punto isoeléctrico
ISE	Ion selectivo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
NpsAg	Nanopartículas de plata
OMS	Organización Mundial de la Salud
ppm	Partes por millón
PTEs	Elementos potencialmente tóxicos
pZ	Potencial Zeta
ROS	Especies reactivas de oxígeno
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SRP	plasmón de resonancia superficial
SSA	Área específica
UV-vis	Ultravioleta-visible

GLOSARIO

Co-selección	Presión selectiva sobre las poblaciones microbianas que conducen a la resistencia a los antimicrobianos
Nanotecnología	Ciencia que estudia, diseña, sintetiza y manipula materiales a una escala nanométrica de 1 a 100 nm
Punto isoeléctrico	pH al que una molécula tiene carga eléctrica neta cero
SRP	Oscilación colectiva de los electrones de conducción en la superficie de un metal excitado por el campo eléctrico de la luz

INTRODUCCIÓN

La presencia de metales pesados en cuerpos de agua representa una amenaza para todos los organismos vivos debido a su alta toxicidad, propiedades no biodegradables y bioacumulación. Sin embargo, la toxicidad de los metales pesados no es el único problema, en los últimos años se ha observado que el desarrollo de bacterias resistentes a antibióticos no solo obedece a la presencia de antibióticos, sino que también está asociada con la presencia de metales pesados. Impedir la liberación de metales pesados al medio ambiente es una necesidad medioambiental y sanitaria que requiere procesos de tratamientos y/o materiales eficientes para su remoción en concentraciones traza. El proceso de adsorción juega un papel fundamental en la remoción de contaminantes traza en cuerpos de agua ya que es un proceso económico, sencillo, fácil de aplicar y de alta eficiencia. Dentro de los materiales adsorbentes, los materiales cerámicos son muy atractivos para los procesos de adsorción debido a que presentan estabilidad química, porosidad y son biocompatibles. Para incrementar la capacidad adsorbente de metales pesados, los materiales adsorbentes pueden ser modificados superficialmente. Las propiedades fisicoquímicas de la superficie del material, como el área de superficie específica, el potencial zeta y los grupos funcionales de la superficie juegan un papel crítico en la capacidad de adsorción de metales. En la presente investigación se describe el proceso de síntesis, caracterización, capacidad adsorbente de Cd^{+2} y capacidad antibacterial de esferas de alúmina recubiertas con hidroxiapatita y funcionalizadas con nanopartículas de plata. La descripción de las modificaciones en las propiedades fisicoquímicas de las esferas puede ayudar a obtener materiales adsorbentes con propiedades incrementadas a bajo costo.

ANTECEDENTES

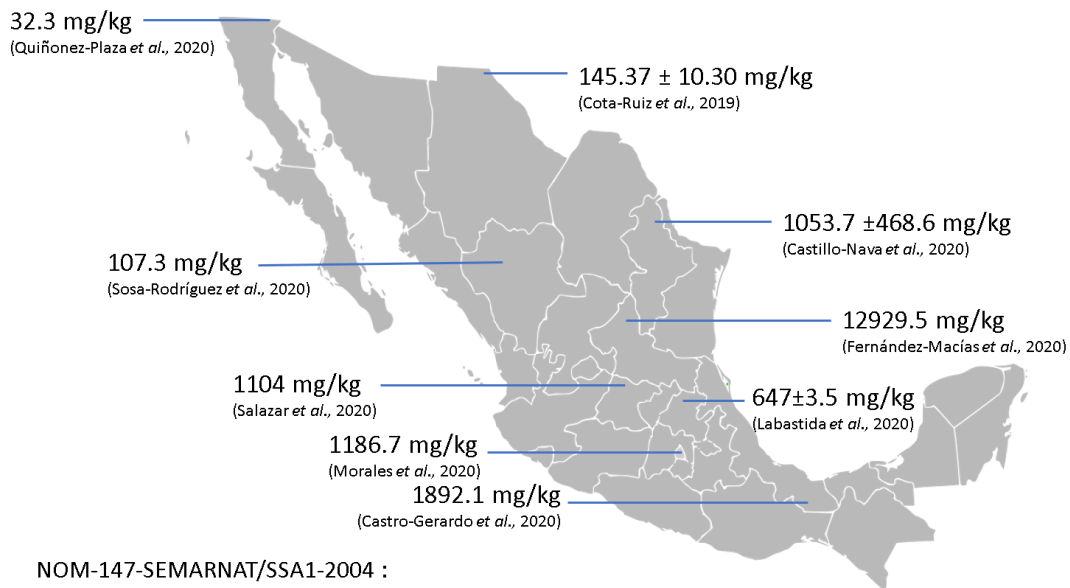
1. Contaminación del agua

La introducción de agentes extraños de carácter químico, físico o biológico a un determinado ambiente provoca la perturbación del medio, induciendo efectos nocivos en el entorno natural consecuencia de la contaminación (López-Martínez, 2019). La magnitud de los efectos negativos al ambiente dependerá del tipo y cantidad de contaminante. Existen sustancias que son introducidas al medio ambiente por actividades antropogénicas de manera constante debido a su elevada producción y consumo, y que no tienen alguna reglamentación o regulación que indique los valores máximos permisibles. Al ser sustancias que se han identificado recientemente en el medio ambiente y que se ve como una preocupación naciente se les denomina en conjunto como contaminantes emergentes, los cuales pueden ser de naturaleza química muy variada como lo son los pesticidas, cosméticos, disolventes, surfactantes, hormonas, aditivos alimenticios, desinfectantes, drogas de abuso, productos farmacéuticos, antibióticos, metales pesados, etc. Todas estas sustancias, aunque tienen estructuras químicas muy diversas tienen una característica en común y es que son inherentemente dañinas para el medio ambiente (Lima, 2018; Ncibi *et.al.*, 2017).

1.1 Metales pesados

Se reconoce que los metales pesados representan una amenaza para plantas, animales e incluso los seres humanos debido a su bioacumulación, propiedades no biodegradables y toxicidad incluso a concentraciones bajas (Ain *et al.*, 2020). Los metales pesados presentan toxicidad a los sistemas biológicos debido al aumento de la concentración de iones metálicos durante el tiempo (Vardhan *et al.*, 2019). El resultado de una emisión de elementos metálicos muy baja, pero de forma continua, provoca un incremento en las concentraciones en el ambiente,

trayendo consigo problemas medioambientales y de salud mundial. Por lo tanto, la eliminación de iones de metales pesados de sistemas acuosos y suelos contaminados se ha convertido en una necesidad medioambiental, que requiere el establecimiento de tecnologías para el tratamiento y procesos de descontaminación. Los metales pesados son introducidos constantemente al medio ambiente por cuestiones naturales como erupciones volcánicas y erosión de suelos y rocas. Sin embargo, la introducción de metales pesados al medio ambiente se da principalmente por actividades antropogénicas. La Figura 1 muestra la concentración máxima encontrada de plomo en diversos estados de la República Mexicana, en donde se determinó que las zonas con la máxima concentración de plomo corresponden a zonas con intensa actividad antropogénica como: actividad comercial, tráfico vehicular, presencia de escuelas e industrias, por lo que las actividades antropogénicas contribuyen en gran medida a la liberación de contaminantes al medio ambiente.



NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 :

- Suelos de uso agrícola, residencial, comercial es de 400 mg/Kg
- Suelos de uso industrial 800 mg/kg

NOM-127-SSA1-1994:

- Agua potable: Plomo 0.025 mg/L

Figura 1. Concentración máxima de plomo encontrada en diversos estados de la República Mexicana.

Los metales se pueden clasificar de acuerdo con las necesidades del organismo como oligoelementos y xenobióticos, en los primeros, se involucran todos aquellos elementos que son necesarios en procesos celulares formando parte de enzimas y co-enzimas que intervienen en las reacciones químicas dentro de un organismo. En contra parte, se encuentran los metales xenobióticos como el Pb, Cd y Hg, los cuales no son necesarios para un organismo y por ende no se encuentran en el organismo de forma natural. Al contrario de los oligoelementos, los xenobióticos pueden causar efectos adversos que inciden en diferentes procesos bioquímicos (Jaiswal *et al.*, 2018; Rodríguez *et al.*, 2017). Cuando se ingiere agua contaminada con metales pesados, los metales presentes se oxidan debido al ácido que se encuentra en el estómago formando iones en sus diferentes estados oxidativos, pero principalmente cationes divalentes: Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} . Los iones pueden unirse a diferentes moléculas dentro del organismo como proteínas y enzimas causando su oxidación y produciendo daños en el organismo (Engwa *et al.*, 2019).

Los mecanismos de toxicidad por metales pesados incluyen la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS) que destruyen biomoléculas esenciales y orgánulos subcelulares, pueden inducir daño oxidativo en las células bacterianas que conduce a la producción de radicales libres causando daño al ADN y desestabilizan la integridad membranosa a través de la peroxidación lipídica. Los iones de metales pesados pueden formar complejos con enzimas que contienen tiol (R-SH) para alterar sus funciones. Además, los metales pesados pueden actuar como inhibidores competitivos que conducen al desplazamiento de iones esenciales de sus sitios objetivo (Bazzi *et al.*, 2020).

1.1.1 Asociación entre metales pesados y bacterias resistentes a antibióticos

El rápido incremento de la resistencia a los antibióticos es provocado en gran medida por su uso inadecuado, autoprescripción, el uso como promotores de crecimiento en la ganadería y a la exposición de dosis subinhibitorias provocando la resistencia de los microorganismos como una reacción de adaptación natural (Rodgers *et al.*, 2019; Squadrone, 2020). Sin embargo, en los últimos años se ha observado que la aparición de la resistencia no obedece solo al uso de fármacos, sino que la exposición de las bacterias a condiciones antropogénicas en su entorno, la presencia de elementos potencialmente tóxicos (PTEs) como biocidas, particularmente los desinfectantes, metales y algunos compuestos orgánicos puede favorecer la selección y supervivencia de microorganismos resistentes. (Chacón-Jiménez & Rojas-Jiménez, 2020; Rodgers *et al.*, 2019). Existe una preocupación creciente de que la contaminación por metales funcione como un agente selectivo en la proliferación de la resistencia a los antibióticos. Esto es de particular interés considerando que los niveles antropogénicos de metales pesados son varios órdenes de magnitud mayores que los niveles de antibióticos. Además, a diferencia de los antibióticos, los metales no están sujetos a degradación y persisten en el medio ambiente (Baker-Austin *et al.*, 2006; Rodgers *et al.*, 2019).

Los metales pesados pueden inducir una presión selectiva sobre las poblaciones microbianas que conducen a la resistencia a los antimicrobianos a través de un mecanismo llamado "co-selección" que se produce a través de 3 formas principales: co-resistencia, resistencia cruzada y resistencia co-reguladora (Bazzi *et al.*, 2020). La co-resistencia ocurre cuando los genes que codifican los fenotipos de resistencia a metales pesados y agentes antimicrobianos están presentes en el mismo elemento genético como plásmidos, islas genómicas, transposones o integrones (Baker-Austin *et al.*, 2006; Bazzi *et al.*, 2020). La resistencia cruzada ocurre cuando un mecanismo de resistencia confiere resistencia a metales pesados y agentes antimicrobianos simultáneamente, es decir, se da cuando

diferentes agentes antimicrobianos atacan al mismo objetivo, inician una vía común hacia la muerte celular o comparten una vía común de acceso. El resultado final es el mismo: el desarrollo de resistencia a un agente antibacteriano se acompaña de resistencia a otro agente (Baker-Austin *et al.*, 2006; Bazzi *et al.*, 2020). La co-regulación es el mecanismo de co-selección menos común. Se cumple cuando los genes resistentes a los agentes antimicrobianos y los metales pesados están controlados por una proteína reguladora mutua (Bazzi *et al.*, 2020).

Existen estudios donde han aislado bacterias de plantas de tratamiento de agua y las someten a una prueba de choque térmico, revelando una rápida co-selección y un aumento en la resistencia bacteriana a diversos antibióticos en solo 6 horas después de la exposición a 10 y 100 mg/L de cobre y arsénico (III) a 0.2-1 mg/L, sin que exista la presencia de antibióticos en el medio (Zhang *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2018). Se han dilucidado seis mecanismos propuestos de resistencia a los metales pesados: 1) Liberación de iones metálicos por barreras extracelulares como la cápsula, la pared celular y la membrana plasmática, 2) Extrusión de iones metálicos mediante bombas de eflujo o por difusión, 3) Secuestro intracelular de iones metálicos, 4) Secuestro extracelular de iones metálicos, 5) Biotransformación / desintoxicación de iones metálicos tóxicos y 6) Disminución de la sensibilidad de los objetivos celulares a los iones metálicos (Bazzi *et al.*, 2020).

En 2013, el CDC reportó que la resistencia a los antibióticos causa 2 millones de enfermedades y 23,000 muertes anuales en EE. UU. (CDC, 2013). Para el 2019, las cifras han aumentado a 2.8 millones de enfermedades por bacterias resistentes y 35,000 muertes anuales (CDC, 2019). La alta y creciente incidencia de enfermedades causadas por bacterias resistentes a antibióticos nos indica que es un problema a nivel mundial para el cual se le debe de dar solución lo antes posible. Proyecciones para el año 2050, se estiman 10 millones de muertes anuales por la resistencia a los antibióticos (Willyard, 2017). La cifra supera en gran medida a la principal causa de muertes a nivel mundial para el 2008, que es la cardiopatía

isquémica con 7.25 millones de muertes (OMS, 2012). Impedir la liberación de metales pesados al medio ambiente es una necesidad medioambiental y sanitaria que requiere procesos de tratamientos eficientes para la remoción de concentraciones traza.

2. Materiales cerámicos en procesos de adsorción

La adsorción juega un papel fundamental en la remediación de aguas residuales ya que es un proceso sencillo y fácil de aplicar, es de alta eficiencia ya que puede remover concentraciones bajas de los contaminantes, impidiendo su liberación en concentraciones traza, es económico y rentable al utilizar materiales naturales y/o desechos como materiales adsorbentes amigables para el medio ambiente, además de la recuperación de los contaminantes por desorción y por ende la reutilización del adsorbente como del adsorbato (Ain *et al.*, 2020; Pai *et al.*, 2020). Dentro de los materiales adsorbentes, los cerámicos son materiales muy atractivos para su aplicación en diversos procesos de remoción de contaminantes ya que estos materiales al ser biomateriales son químicamente inertes, no desencadenan respuestas indeseadas en organismos vivos y no son susceptibles a ataque microbiano, además de presentar estabilidad química en ambientes hostiles en presencia de oxígeno, en medios ácidos, alcalinos, salinos y en disolventes orgánicos, permitiendo su reutilización, procesos de preparación simples y fáciles, además de su alta porosidad (Marcante *et al.*, 2020).

2.1 Alúmina

La alúmina es un cerámico de óxido de aluminio (Al_2O_3) que presenta diversas características dependiendo de la fase metaestable (α -, β -, γ -, δ -, ϵ - y ζ - Al_2O_3) o estable (Al_2O_3) en la que encuentre. Al someter la alúmina a un tratamiento térmico se dan transformaciones polimórficas de su fase, lo que le permite adquirir diversas geometrías estructurales (Vargas-Martínez *et al.*, 2018; Yalamaç *et al.*,

2014). La α - Al_2O_3 es la fase de alúmina de transición más común y se utiliza principalmente como absorbente y material de soporte de gran superficie (Gangwar *et al.*, 2015). La γ - Al_2O_3 o corindón es la forma más estable y ampliamente utilizada en una gama de aplicaciones debido a su excelente estabilidad mecánica, térmica, física y química a altas temperaturas, dureza elevada 9 en la escala de Mohs, inerte químicamente en un entorno fisiológico, biocompatible, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión (Vargas-Martínez *et al.*, 2018; Gangwat *et al.*, 2015).

2.2 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) es un cerámico biogénico de fosfato de calcio presente en hueso y esmalte, representando un 65 y 97% respectivamente, posee una relación Ca / P de 1.67 y una estructura hexagonal cuando se somete a sinterización a 900 °C (Priyadarsini *et al.*, 2018; Muñoz, 2012). Las apatitas presentan biocompatibilidad (no toxicidad), estabilidad química, bioactividad, osteoconducción, lo cual las hacen un material muy atractivo para usos médicos (Priyadarsini *et al.*, 2018). La hidroxiapatita posee capacidad adsorbente, baja solubilidad en agua y alta estabilidad en condiciones óxido reductoras, la cual puede ser utilizada como material adsorbente de metales pesados, además de presentar fácil disponibilidad y bajo costo (fuentes naturales) (Chand y Pakade, 2015). Para describir el proceso de adsorción de la hidroxiapatita se han propuestos varios mecanismos: intercambio iónico, formación de complejos en la superficie, disolución de la HAp, precipitación de fosfato metálico y la sustitución de calcio por un metal durante la recristalización como se describe en la Figura 2 (Meski *et al.*, 2010).

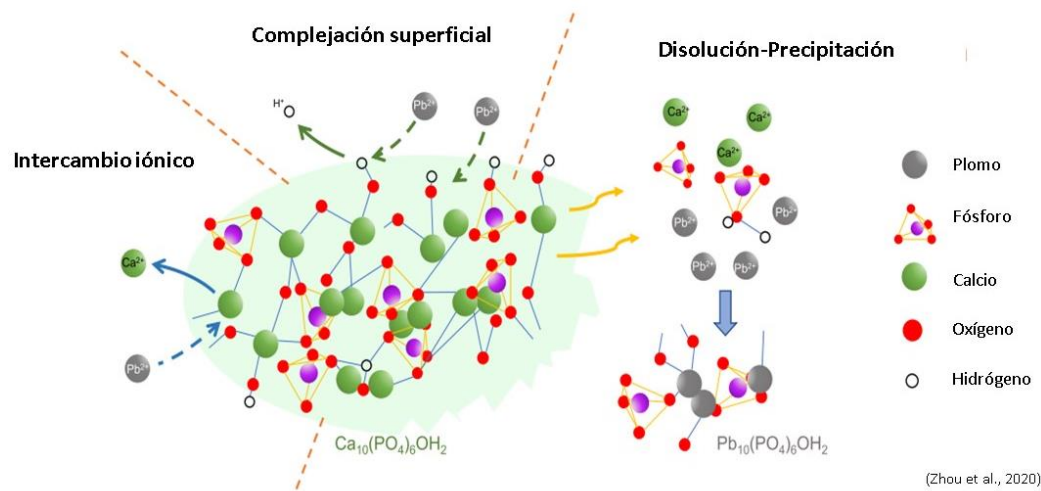


Figura 2. Mecanismos de adsorción de hidroxiapatita por Zhou *et al.*, 2020.

La hidroxiapatita en tamaño nanométrico presenta gran área superficial, lo cual, presenta propiedades adsorbentes reactivas para la adsorción de iones metálicos. En la superficie de los materiales adsorbente de HAp, podemos encontrar iones cargados positiva y negativamente correspondiente al calcio y al grupo fosfato respectivamente, su matriz sólida es útil para la separación de aniones y cationes en disolución. Una de las desventajas de los materiales adsorbentes de HAp es el inconveniente de separarlos de los medios de tratamiento (Shokry y Hamad, 2016).

3. Nanopartículas de plata

La alta incidencia de bacterias resistentes a los antibióticos ha motivado el uso de agentes antimicrobianos alternativos, un agente alternativo es la plata, la cual se ha utilizado durante siglos para prevenir y tratar una gran variedad de infecciones, pero su uso ha disminuido debido al descubrimiento e innovación de una amplia gama de antibióticos. Sin embargo, la resistencia originada por el abuso a varios antibióticos ha renovado el interés del empleo de la plata en el control de infecciones (Leyva, 2013; Yun *et al.*, 2017). Al hacer uso de la nanotecnología se puede incrementar el efecto antibacterial y conseguir los mismos resultados que

con plata no nanométrica, pero a concentraciones menores de plata. Los nanomateriales poseen propiedades diferentes a sus materiales micrométricos debido a la relación entre el área superficial total y la masa del sólido, al disminuir el tamaño de un material el área superficial aumenta, lo que significa un aumento en los átomos expuestos en la superficie del material con relación a la masa total del sólido. La nanotecnología estudia, diseña, sintetiza y manipula materiales a una escala nanométrica que compete de 1 a 100 nm en cualquiera de las dimensiones del material (Chaparro y Reyes, 2018). Los materiales adsorbentes nanométricos se han utilizado para la remoción de iones metálicos en medios acuosos debido a su alta área superficial, alta reactividad y gran cantidad de sitios activos (Chand y Pakade, 2015).

4. Modificaciones fisicoquímicas en materiales adsorbentes

Diversos materiales son modificados mediante tratamientos fisicoquímicos para mejorar su capacidad de adsorción, la modificación de las propiedades fisicoquímicas influye en la capacidad de adsorción, por lo tanto, es necesario implementar y conocer los mecanismos de modificación para obtener materiales con propiedades incrementadas a bajo costo. Las propiedades fisicoquímicas de la superficie del material, como el área de superficie específica, el tamaño de poro, el volumen de poros, el potencial zeta (pZ) y los grupos funcionales de la superficie juegan un papel crítico en la capacidad de adsorción de metales (Pathirana *et al.*, 2019). Las propiedades adsorbentes de materiales cerámicos pueden ser mejoradas mediante la funcionalización con grupos funcionales o nanopartículas en su superficie (Marcante *et al.*, 2020). Van y colaboradores (2018) obtuvieron el doble de porcentaje de remoción del colorante azul de metileno al incorporar nanopartículas de plata a la estructura del carbón activado como se muestra en la Figura 3, debido al aumento de sitios activos en la estructura del carbón activado. La existencia de sitios tanto ácidos como básicos asociados con la superficie son factores clave en la adsorción.

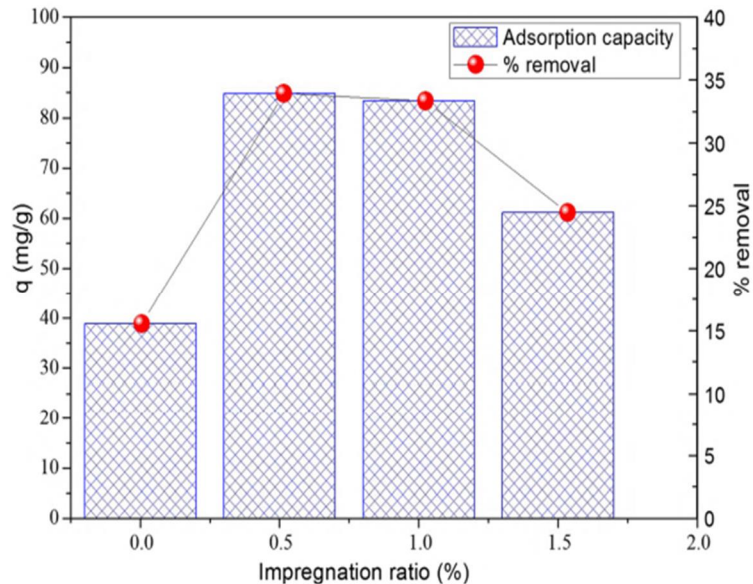


Figura 3. Capacidad adsorbente de carbón activado funcionalizado con nanopartículas de plata por Van *et al.*, 2018.

Diversos materiales adsorbentes han sido funcionalizados con NpsAg y han incrementado su capacidad adsorbente como se observa en la Cuadro 1.

Cuadro 1. Estudios donde las NpsAg aumentan capacidad adsorbente.

Referencia	Adsorbente	Adsorbato	NpsAg	Capacidad adsorbente	
				Sin NpsAg	Con NpsAg
Van <i>et al.</i>, 2018	Carbón activado	Azul de metileno	Relación de impregnación del 0.5%	38.89 mg/g	84.81 mg/g
Nguyen <i>et al.</i>, 2019	Carbón activado	Cromo (Cr (VI))	Relación de impregnación del 2%	7.61 mg/g	10.33 mg/g
Nguyen <i>et al.</i>, 2020	Carbón activado de té	Fosfato	Relación de masa 3.0%	7.38 mg/g	9.87 mg/g
Rohaizad <i>et al.</i>, 2020	Óxido de grafeno	Azul de metileno	Impregnación en solución 100 mM	137.5 mg/g	365 mg/g

El potencial zeta tiene un fuerte impacto en la capacidad de adsorción de metales pesados. He y Xie (2018) sintetizaron dióxido de manganeso hidratado (HMO) con

diferentes relaciones de Mn^{2+} / MnO_4^- para obtener HMO con diferentes valores de potencial zeta. La variación de la capacidad de adsorción de plomo, cadmio y níquel a diferentes valores de potencial zeta se observa en la Figura 4, todas las mediciones se realizaron a pH 7. Se puede observar que para los tres metales, el porcentaje de remoción se incrementa conforme el potencial zeta es más negativo. Existe una alta correlación entre la capacidad de adsorción de metales y el potencial zeta del material adsorbente. El potencial zeta es un indicativo de la carga superficial, un valor de pZ negativo favorece la adsorción de cationes debido al desarrollo de interacciones dipolares entre los cationes metálicos y los sitios negativos del adsorbente, lo que permite una atracción de tipo Van der Waals. El aumento de la negatividad del potencial zeta de los materiales adsorbentes da como resultado una mayor capacidad adsorbente de metales (Pathirana *et al.*, 2019).

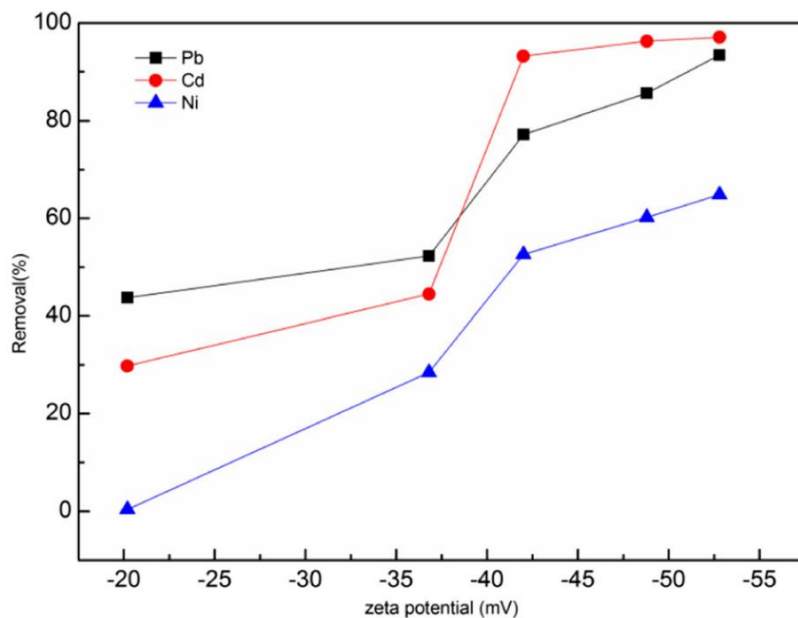


Figura 4. Efecto del potencial zeta en el porcentaje de remoción de Pb (II), Cd (II) y Ni (II) por He y Xie, 2018.

HIPÓTESIS

La interacción de las nanopartículas de plata en la estructura de alúmina-hidroxiapatita incrementa la remoción de metales pesados y le proporciona una capacidad bactericida al material.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la plata sobre la capacidad adsorbente y bactericida de un material alúmina-hidroxiapatita-nanopartículas de plata.

Objetivos específicos

- Aumentar la capacidad adsorbente del material de alúmina-HAp al funcionalizarlo con nanopartículas de plata para mayor remoción de Cd (II).
- Correlacionar las propiedades fisicoquímicas del material funcionalizado y su capacidad adsorbente de Cd (II).
- Asociar la actividad bactericida del material funcionalizado con la capacidad adsorbente de Cd (II).

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente apartado se muestra la metodología empleada para la obtención de esferas de alúmina recubiertas con hidroxiapatita y funcionalizadas con nanopartículas de plata, así como las técnicas y métodos empleados para su caracterización fisicoquímica, capacidad adsorbente y actividad antibacterial.

Síntesis de nanopartículas de plata estabilizadas con ácido gálico

Las nanopartículas de plata fueron sintetizadas por el método de reducción química. Para la obtención de nanopartículas de plata a una concentración de 10 mM se tomaron 70 mL de agua desionizada y se disolvieron 0.169 g de nitrato de plata (Sigma-Aldrich®), por otra parte, se disolvieron 0.2 g de ácido gálico (Sigma-Aldrich®) en 30 mL de agua desionizada para en conjunto tener un volumen total de 100 mL. La solución de nitrato de plata se colocó en agitación y se le agregó la solución de ácido gálico, posterior se ajustó el pH (HORIBA®, mod. LY-701) de la solución a 11 con hidróxido de sodio (Jalmek®) 1 M. La obtención de nanopartículas es visible con el cambio de color de la solución incolora a rojiza-marrón con su dilución a amarillo claro. Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron por espectroscopia Uv-Vis (JENWAY®, mod. 2305) para determinar el plasmón de resonancia superficial (SRP) y se determinó el tamaño de partícula y potencial zeta por medio de un analizador de partícula (HORIBA®, mod. SZ-100). También se realizó un experimento para determinar la estabilidad de las nanopartículas a pH básico mediante la adición de diferentes volúmenes de hidróxido de sodio 1 M y la determinación de su SRP y potencial zeta (Yen *et al.*, 2015).

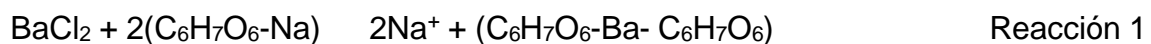
Síntesis de hidroxiapatita funcionalizada con nanopartículas de plata

La hidroxiapatita se sintetizó por el método Sol-Gel partiendo de nitrato de calcio tetrahidratado (Fermont®) como fuente de calcio y trietil fosfito (Sigma-Aldrich®) como fuente de fosfato. Se disolvieron 14 g de nitrato de calcio tetrahidratado en

10 mL de etanol (solución A). Por otra parte, se tomaron 6.08 mL de trietil fosfito y se colocaron con 10 mL de etanol (Solución B). Por goteo se dejó caer la solución A sobre la solución B, se agitó constantemente durante 24 h a 40 °C, después se incrementó la temperatura a 60 °C hasta formar un gel trasparente lechoso. Para obtener un polvo de HA la solución se sometió a desecación en el horno a 100 °C por 24 h y posterior a 970 °C por 3 h. Para la funcionalización de la hidroxiapatita con NpsAg se pusieron en contacto 2 g de hidroxiapatita en 50 mL de solución de NpsAg a 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 mM, se mantuvieron en agitación constante durante 72 h a temperatura ambiente, posterior se filtraron al vacío y se sometieron a desecación a 100 °C por 24 h y a 200 °C por 3 h. A los polvos de hidroxiapatita e hidroxiapatita-NpsAg (0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 mM) se les determinó el potencial zeta a diferente pH para comprobar si la funcionalización con NpsAg modifica la carga superficial de la hidroxiapatita (Silva-Holguín y Reyes-López, 2020).

Obtención de esferas de alúmina (-Al₂O₃/Ba- -Al₂O₃)

Las esferas -Al₂O₃/Ba- -Al₂O₃ se obtuvieron por el método de encapsulación por intercambio iónico empleando como agente encapsulante el alginato de sodio. Se realizó una mezcla del material base -Al₂O₃ (Sigma-Aldrich®), designada como -Al₂O₃ original, agua, alginato de sodio (SAFC®) y PVA (Sigma-Aldrich®) en proporciones de 55, 30, 10 y 5% respectivamente. La mezcla se dejó caer por goteo en una solución de cloruro de bario 0.6 M (Merck®) donde tiene lugar el intercambio iónico de iones monovalentes Na⁺ por iones divalentes Ba⁺² en la estructura del alginato dando lugar a la formación de cuerpos esféricos semirrígidos al entrar en contacto con el cloruro de bario (Santos *et al.*, 2013, Nozaki *et al.*, 2011).



Las esferas se dejaron anejar en el cloruro de bario por 24 h para permitir mayor difusión de Ba^{+2} al interior de la esfera. Trascurrido el tiempo se les dio un tratamiento térmico a $100^{\circ}C$ para eliminar el contenido hídrico.

Para evaluar el cambio de fase, las esferas en verde (sin tratamiento térmico) se molieron y se sometieron a tratamiento térmico en polvo a 100, 600, 1000 y $1600^{\circ}C$ y se designaron como P- Al_2O_3 $100^{\circ}C$, P- Al_2O_3 $600^{\circ}C$, P- Al_2O_3 $1000^{\circ}C$ y P- Al_2O_3 $1600^{\circ}C$, respectivamente. Las esferas también se sometieron a un tratamiento térmico de $1600^{\circ}C$ y se designaron como S- Al_2O_3 $600^{\circ}C$.

Obtención de esferas de alúmina recubiertas con hidroxiapatita (HAp) e hidroxiapatita-sílice (Hap-SiO₂)

La hidroxiapatita se sintetizó por el método Sol-Gel empleando como precursores el nitrato de calcio (Sigma-Aldrich®) y trietil fosfato (Sigma-Aldrich®). Se disolvieron 14 g de nitrato de calcio en 10 mL de etanol (solución A). Por otra parte, se tomaron 8.5 mL de trietil fosfato y se colocaron con 10 mL de etanol (Solución B). Por goteo se dejó caer la solución A sobre la solución B, se agitó constantemente durante 24 h a $40^{\circ}C$, después se incrementó la temperatura a $60^{\circ}C$ hasta formar un gel transparente lechoso.

Para el Sol-Gel de hidroxiapatita sustituida con sílice se emplearon 14 g de nitrato de calcio tetrahidratado, 5.61 mL de trietil fosfito y 0.40 mL de tetraetil ortosilicato, TEOS (Fluka®) para sustituir el grupo fosfato en 5% por sílice (SiO₂) en la estructura de la hidroxiapatita. El TEOS se mezcló con el trietil fosfito en la solución B durante 30 minutos. Por goteo se dejó caer la solución A sobre la solución B, se agitó durante 24 h a $40^{\circ}C$, posterior a $60^{\circ}C$ hasta formar el gel.

Una vez obtenidos los Sol-Gel de hidroxiapatita e hidroxiapatita-sílice, las esferas de alúmina tratadas a $1600^{\circ}C$ se sumergieron en el gel, se recubrieron y se secaron a temperatura ambiente por 2 h, posterior se les dio un tratamiento térmico de $100^{\circ}C$ por 24 h, seguido de 2 hrs a $400^{\circ}C$ con una rampa de calentamiento de

1°C/min, por último, se sometieron a 970 °C por 2 h con una rampa de 5 °C/min (Silva-Holguín y Reyes-López, 2021).

Funcionalización de esferas A-HAp con NpsAg

Para la obtención de las esferas funcionalizadas con NpsAg, las esferas de A-HAp se sumergieron en 1 mL de solución de nanopartículas de plata a concentraciones de 0.5, 2.5 y 5.0 mM durante 30 min. Posterior se les dio un lavado con agua desionizada, se dejaron secar a temperatura ambiente y se sometieron a 100 °C por 24 h, seguido de 200 °C por 3 h (Silva-Holguín y Reyes-López, 2021).

Caracterización de esferas de Alúmina, A-Hap, Hap-SiO₂ y A-Hap-NpsAg

Se realizó la determinación de grupos funcionales por espectroscopia infrarroja (FTIR) (Bruker®, mod. Alpha Platinum ATR), con 48 escaneos por muestra con una resolución de 4 cm⁻¹ en un rango espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ y espectroscopia Raman (WiTec®, mod. alpha300), empleando un tiempo de integración de 0.5 s, 10 acumulaciones y una fuente láser de excitación de 532 nm, se identificaron las fases cristalinas por difracción de rayos x (PANalytical®, mod. XpPert PRO), con Cu k =1.54, 20 kV, en el rango de 2° de 10 a 80°, una velocidad de barrido de 2°/min, por microscopia electrónica de barrido (Hitachi®, mod. SU5000) se observó la morfología de las esferas y mediante un análisis microelemental EDS se determinaron los elementos presentes en las esferas y su distribución (Silva-Holguín y Reyes-López, 2021).

Las propiedades fisicoquímicas determinadas fueron propiedades texturales (área específica (SSA), volumen de poro y tamaño de poro), potencial zeta y sitios activos (ácidos y básicos). Las propiedades texturales se determinaron por fisisorción de N₂ (Micromeritics®, mod. ASAP 2010), se emplearon 15 esferas de cada material y se determinó su superficie basándose en la adsorción de N₂ y empleando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Medellin-Castillo *et al.*,

2017). El potencial zeta se determinó en un analizador de partícula marca HORIBA, modelo SZ-100 a diferente pH. La cuantificación de los sitios activos (ácidos y básicos) se realizó por el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (1994), empleando soluciones valoradas 0.1N de NaOH y HCl (J.T.Baker®).

Estudios cinéticos y de equilibrio de adsorción de Cd (II)

Se determinó la capacidad adsorbente de esferas de alúmina, alúmina-Hap y alúmina-Hap-NpsAg (0.5, 2.5 y 5.0 mM) mediante estudios cinéticos y de equilibrio de adsorción de Cd (II). Se preparó una solución madre de 1000 mg/L de Cd (II) a partir de nitrato de cadmio tetrahidratado $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Jalmek®), la cual se diluyó para obtener diferentes concentraciones iniciales de Cd (II), las diluciones se realizaron con una solución buffer de pH 5 de ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de sodio (NaOH).

Para los estudios cinéticos se emplearon cuatro esferas de cada esfera por separado en 100 mL de solución de Cd^{+2} 200 mg/L, se mantuvo el pH constante a 5 mediante la adición de 0.1M de NaOH o HNO_3 y temperatura ambiente, se determinó la concentración de Cd (II) en solución cada día. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de cinéticos de Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula, las ecuaciones y los parámetros de cada modelo se describen en el cuadro 2.

Para los estudios de equilibrio de adsorción se realizaron dilución a 20, 50, 100, 200, 400, 600 y 800 mg/L de Cd^{+2} , se colocó una esfera en 25 mL de cada dilución y se dejaron en contacto durante 3 días a pH 5 y temperatura ambiente, los datos de equilibrio obtenidos de los experimentos de adsorción se ajustaron mediante modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin se describen en cuadro 3 (Roque-Ruiz *et al.*, 2019).

La determinación de la concentración de Cd (II) se realizó en un equipo de ion selectivo (ISE) y un electrodo para cadmio (Thermo Scientific®, mod. Dual star pH/ISE Benchtop).

La capacidad de adsorción se determinó mediante un balance de masas representado por la ecuación 1.

$$q_t = \frac{V_i C_i - V_f C_f}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde: V_i es el volumen inicial (L), C_i es la concentración inicial (mg/L), V_f es el volumen final (L), C_f es la concentración final (mg/L) y m es la masa del adsorbente (g) (Van *et al.*, 2018).

Cuadro 2. Modelos de cinéticos de adsorción por Van *et al.*, 2018.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Pseudo primer orden	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	q_t = Cantidad del compuesto adsorbido en el tiempo (mg/g) q_e = Cantidad del compuesto adsorbido en el equilibrio (mg/g) K_1 = Constante de velocidad de pseudo primer orden del proceso de adsorción (min^{-1})
Pseudo segundo orden	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	K_2 = Constante de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) q_e = Cantidad de compuesto retenido al equilibrio (mg g^{-1}) q_t = Cantidad de compuesto retenido a un tiempo t (mg g^{-1})
Elovich	$q_t = \frac{2.303}{k_1} \ln \left(\frac{k_2 t + 1}{k_2} \right)$	q_t = Cantidad de compuesto adsorbido a un tiempo t k_1 = Constante de sorción del compuesto (mg g^{-1}) k_2 = Constante de desorción ($\text{mg}^{-1} \text{g}$)
Difusión intraparticula	$q_t = K_{DI} t^{1/2}$	q_t = Cantidad de tiempo de adsorción (mg/L) K_{DI} = Constante de velocidad de difusión intraparticula (mg/g/min).

Cuadro 3. Modelos de equilibrio de adsorción por Van *et al.*, 2018.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Langmuir	$Q_t = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	<p>C_e = Concentración al equilibrio (mg/L)</p> <p>q_m = Capacidad adsorbente en monocapa (mg/g)</p> <p>b = Constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción libre (L/mg)</p>
Freundlich	$Q_t = K_F C_e^{1/n}$	<p>C_e = Concentración al equilibrio (mg/L)</p> <p>K_F = Constante de Freundlich, indica la capacidad adsorbente (mg/g)</p> <p>$1/n$ = intensidad de la adsorción</p>
Temkin	$Q_t = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$	<p>R = Constante de los gases (8,314 J/mol·K)</p> <p>T = Temperatura (K)</p> <p>B_T = Constante relacionada con la temperatura de adsorción (L/g)</p> <p>K_T = Constante de Temkin</p>

Para seleccionar el mejor ajuste de los modelos empleados se calculó la desviación porcentual absoluta promedio (%D) de cada modelo con la ecuación 2 (Medellín-Castillo *et al.*, 2017):

$$\%D = \frac{\sum_{i=1}^n |Q_{t,exp} - Q_{t,model}|}{\sum_{i=1}^n Q_{t,exp}} \times 100\% \quad \text{Ecuación 2}$$

Pruebas de sensibilidad antibacteriana

Las pruebas de sensibilidad antimicrobiana se realizaron contra *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, *Streptococcus mutans*, *Staphylococcus aureus* y *Salmonella typhi*. Se realizaron dos métodos: difusión en disco (halo de inhibición) y turbidimetría.

Para el ensayo de difusión en agar se inoculó el agar Müller Hinton (BD, Bioxon®) con 100µL de inóculo estandarizado a 0.1 D.O. de cada bacteria. El material de interés para medir su efecto antimicrobiano se expuso a luz ultravioleta por 30 min para evitar contaminación del medio. En cada caja Petri de cada bacteria se colocaron 3 esferas (A-HAp-Cd, A-HAp-NpsAg 5.0 mM y A-HAp-NpsAg-Cd), las esferas fueron colocadas en el agar con unas pinzas estériles y haciendo presión sobre el agar para hundir las esferas hasta la mitad del agar. Las cajas Petri invertidas se incubaron a 37 °C durante 24 h. Trascurrido el tiempo se procedió a realizar la medición del halo de inhibición con un vernier de extremo a extremo (diámetro) en mm. También se realizó el ensayo para los polvos de HAp, HAp-Cd, HAp-NpsAg 5.0 mM y HAp-NpsAg-Cd, se empleó 0.01 g de cada material (Silva-Holguín y Reyes-López, 2021).

Para el ensayo de turbidimetría se estandarizaron 5 mL de *E. coli* en caldo nutritivo a una densidad óptica de 0.01, se colocó una esfera de cada tratamiento (A-HAp-Cd, A-HAp-NpsAg 5 mM y A-HAp-NpsAg-Cd) y se midió la absorbancia a 600 nm cada hora durante 5 h mientras se incubaron 37 °C (Silva-Holguín y Reyes-López, 2021).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Nanopartículas de plata

En el presente apartado se muestra el mecanismo de síntesis, caracterización y estabilidad de las nanopartículas de plata estabilizadas con ácido gálico. Dentro de las aplicaciones de remediación medioambiental es necesario utilizar reactivos no tóxicos y amigables para el medio ambiente. El ácido gálico es un compuesto fenólico que se encuentra naturalmente como metabolito secundario en diversas plantas (Yoosaf *et al.*, 2007). Las nanopartículas de plata son sintetizadas por el método de reducción química, partiendo de una solución 10 mM de nitrato de plata a la cual se le agrega como agente reductor el ácido gálico activado por hidróxido de sodio.

El espectro UV-VIS del ácido gálico empleado para la síntesis de las nanopartículas de plata se muestra en la Figura 5A donde se observa una absorbancia máxima a 296 nm a un pH de 2.66, esta absorbancia es debido al grupo cromóforo benzoilo (circulo azul) (Fernández y Salgado, 2016). Estructuralmente el ácido gálico posee un anillo bencénico unido a un grupo carboxilo (-COOH) y tres grupos hidroxilo (-OH) en las posiciones 3, 4 y 5 del anillo. En la Figura 5B se muestra el espectro UV-Vis de la solución de nanopartículas de plata donde se puede apreciar la presencia de dos bandas a 290 y 400 nm, la primera correspondiente al ácido gálico y la segunda correspondiente al plasmón de resonancia superficial (SRP) de las nanopartículas de plata, la resonancia resultante es una oscilación coherente de los electrones de conducción superficial excitados por la radiación electromagnética y se origina cuando el tamaño de las nanopartículas es menor que la longitud de onda de la radiación incidente (Willets y Van, 2007).

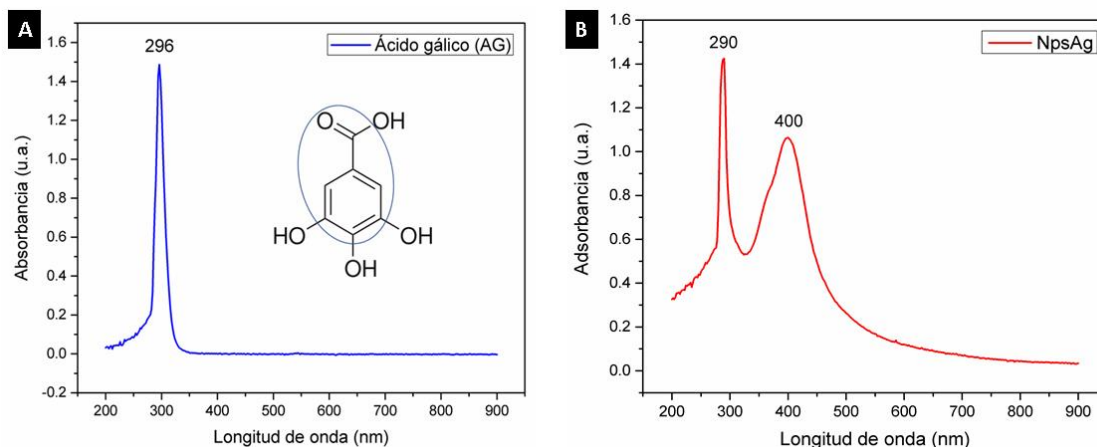


Figura 5. Espectro UV-VIS de A) ácido gálico y B) nanopartículas de plata.

La presencia de los grupos hidroxilo y el grupo carboxílico en el ácido gálico lo hace una molécula bifuncional en la síntesis de nanopartículas ya que actúa como agente reductor y estabilizador a la vez (Yoosaf *et al.*, 2007). El ácido gálico actúa como agente reductor a un pH superior a 9, cumpliendo las condiciones de pH existe la liberación de dos electrones y dos protones debido a la oxidación de dos de sus grupos hidroxilo y transformación del ácido gálico a su forma quinona (Nichita *et al.*, 2020). Los electrones libres reducen los iones de plata positiva Ag^+ a un estado de valencia cero (Ag^0), la plata cero empieza con el proceso de nucleación y posterior crecimiento, correspondiente a la formación de agregados de plata. El grupo carboxílico oxidado presente en el ácido gálico se une a la superficie de las nanopartículas mediante interacciones electrostáticas deteniendo el proceso de crecimiento y estabilizando las nanopartículas como se observa en la reacción de la Figura 6 (Yoosaf *et al.*, 2007; Nichita *et al.*, 2020). Al encontrarse unido el ácido gálico a la superficie de la nanopartícula, los grupos hidroxilo forman una red intermolecular unidos por puentes de hidrógeno formando así un anillo protector e impidiendo el crecimiento de partícula (Yoosaf *et al.*, 2007).

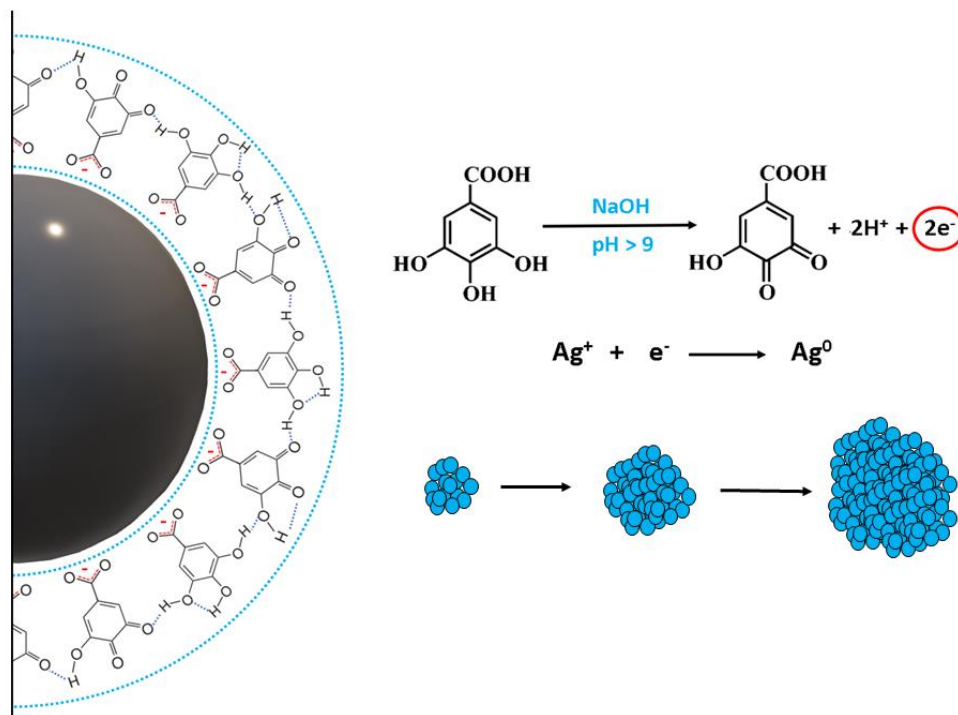


Figura 6. Esquema de síntesis de nanopartículas de plata utilizando ácido gálico.

En el proceso de síntesis y estabilidad de las nanopartículas de plata con ácido gálico es muy importante controlar el pH. Cambios en el pH producen cambios en la especie dominante del ácido gálico impidiendo su función como agente estabilizante. El ácido gálico es un ácido poliprótico débil con cuatro protones ácidos que pueden ser transferidos a una base aceptora, por lo que la distribución de las especies del ácido gálico está determinada por el pH de la solución, la distribución de especies del ácido gálico se muestra en la Figura 7. La constante de equilibrio del ácido gálico $\text{pK}_{\text{a}1} = 4.39$ correspondiente al protón del grupo carboxilo, cuando el pH está por debajo del $\text{pK}_{\text{a}1}$, la especie dominante es H_4A , correspondiente al ácido gálico con sus cuatro protones. A medida que aumenta el pH, se pierden los protones de los grupos hidroxilo a $\text{pK}_{\text{a}2} = 8.50$, $\text{pK}_{\text{a}3} = 10.38$ y $\text{pK}_{\text{a}4} = 13$ (Pant *et al.*, 2019).

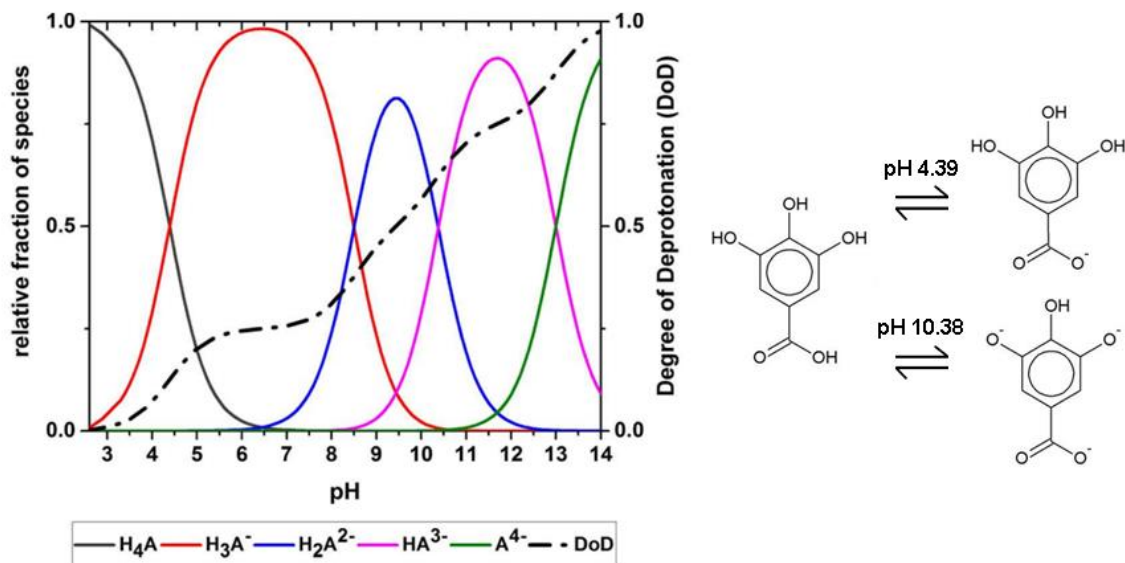


Figura 7. Distribución de especies del ácido gálico en solución acuosa por Pant *et al.*, 2019.

El potencial zeta de las nanopartículas de plata a diferentes valores de pH se determinó para evaluar la carga superficial de las partículas y su estabilidad. Partículas coloidales con un potencial zeta superior a + 30 mV o . 30 mV son estables debido a la fuerte repulsión electrostática entre las partículas, lo que evita que se agreguen (Yoosaf *et al.*, 2007). A pH de 2, las nanopartículas poseen un potencial zeta de -3.3 ± 7 mV, por lo que las fuerzas repulsivas entre las partículas son muy débiles resultando en la agregación de las partículas. A pH muy ácido el grupo carboxilo del ácido gálico se encuentra protonado por lo que pierde su función como agente estabilizador y al no estar activo el agente estabilizador, las nanopartículas continúan con el crecimiento y eventualmente precipitan por su gran tamaño. A un potencial mayor de ± 30 mV las partículas son estables, como se observa en la Figura 8, en un rango de pH de 4 a 11, las nanopartículas de plata son estables, por lo que se pueden utilizar en ese rango de pH, con un pH de máxima estabilidad de 7-9. A pH 12 el potencial de las nanopartículas es 0, con lo cual las partículas no son estables, esta disminución del potencial se atribuye al aumento de la nucleofilia de los grupos hidroxilo (Yoosaf *et al.*, 2007). A pH 12 la

especie que se encuentra en mayor proporción es HA^{3-} como se observa en la Figura 7. Al tener dos de tres grupos hidroxilos desprotonados la estabilidad del anillo protector es reducida, el anillo protector se abre y permite la nucleación de partículas y su crecimiento como se observa en la Figura 8. Las nanopartículas de plata estabilizadas con ácido gálico poseen una carga definida que está en función del pH del medio y se correlaciona directamente con la especie dominante del ácido gálico y su función como agente estabilizante.

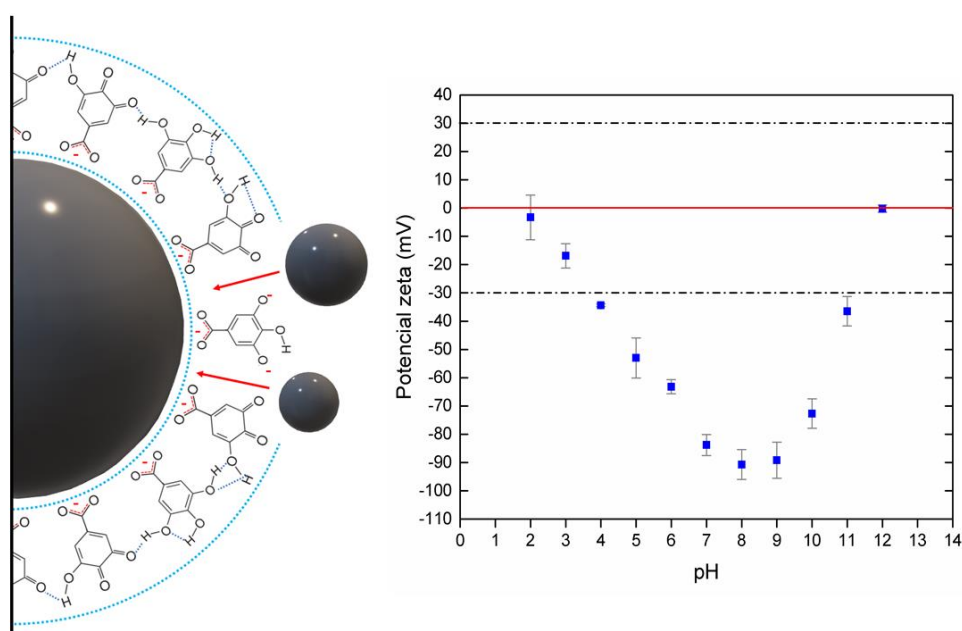


Figura 8. Curva de pH vs potencial zeta de nanopartículas de plata.

Para corroborar el crecimiento de las nanopartículas a pH superior a 11 se agregaron diferentes volúmenes de NaOH 1M a una solución (3 mL) de nanopartículas de plata con una absorbancia de 0.1, dando como resultado un pH superior a 11. Se obtuvo el espectro UV-Vis, el tamaño de partícula y el potencial zeta. Al agregar el NaOH, la solución de nanopartículas vira de un color amarillo claro a un naranja y con una mayor cantidad de NaOH vira a un rosa-morado claro cómo se puede observar en la Figura 9A, el cambio de coloración indica un mayor tamaño de partícula. El crecimiento de nanopartículas da como resultado el cambio

de coloración de amarillo a naranja ($d=30\pm 7$ nm), rojo ($d= 41 \pm 6$ nm) y verde (47 ± 8 nm) con cambios en el espectro de absorción con la aparición de bandas a longitudes de ondas mayores como se observa en la Figura 10 de acuerdo con la literatura (Yen *et al.*, 2015). En los espectros UV-Vis de la Figura 9B se observa que conforme se agrega mayor cantidad de NaOH la banda correspondiente al plasmón de resonancia superficial (SPR) de las nanopartículas disminuye en intensidad y en contraparte aparece y aumenta en intensidad una banda a 540 nm (Figura 5C), lo que indica un desplazamiento del SPR a longitudes de onda mayores indicando un crecimiento de la partícula. El tamaño de partícula y el potencial zeta de las soluciones cambia conforme se agrega mayor cantidad de NaOH la partícula crece y el potencial zeta tiende a cero (Figura 9D). De esta manera se comprobó que un pH superior a 11 se desestabiliza la nanopartícula y provoca su crecimiento.

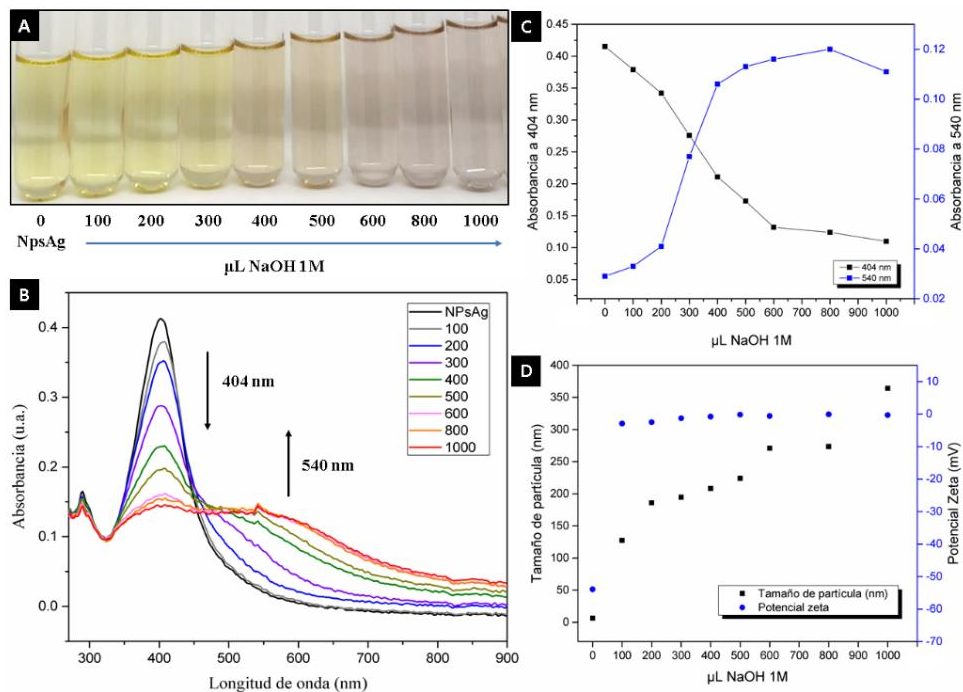


Figura 9. Nanopartículas de plata en medio alcalino (NpsAg + NaOH), A) Solución de nanopartículas con diferentes cantidades de NaOH, B) Espectro UV-Vis, C) Absorbancia a 404 y 540 nm y D) Tamaño de partícula y potencial zeta.

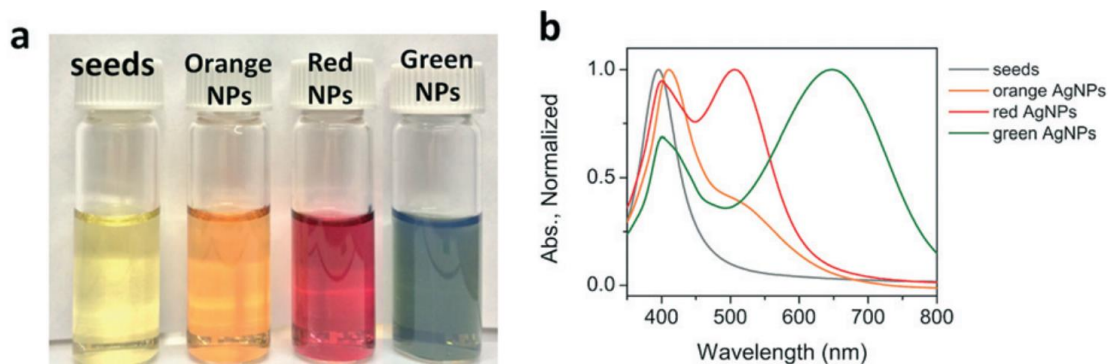


Figura 10. Nanopartículas de plata, a) Viales de NpsAg durante el crecimiento escalonado y b) Espectros de absorción por Yen *et al.*, 2015.

2. Modificación de carga superficial de la hidroxiapatita con nanopartículas de plata

En el presente apartado se muestra la funcionalización de hidroxiapatita con nanopartículas de plata, la modificación de carga superficial y efecto sinérgico. En la Figura 11 se muestra la curva de pH vs potencial zeta de la hidroxiapatita sintetizada por el método sol-gel, donde se obtuvo un punto de carga cero a pH 5.37, un pH de máxima estabilidad superior a 8.17 y un potencial zeta máximo de -44.7 ± 2.0 . Los resultados concuerdan con estudios previos que indican un punto de carga cero a pH de 5.5 (Botelho *et al.*, 2002) y un potencial zeta inferior a 30 mV en agua desionizada en un rango de pH 5.00 a 9.03 (Ma *et al.*, 2021). La carga superficial de la hidroxiapatita está fuertemente determinada por el pH del medio y el grado de protonación de una superficie de apatita específica (Wu *et al.*, 1991). La tendencia de disolución de HAp es que la disolución aumenta a medida que disminuye el pH de la solución. La disminución del pH produce la protonación del grupo fosfato de la HAp, de acuerdo con el diagrama de distribución de especies del ácido fosfórico (H_3PO_4 , ácido triprótico) que se muestra en la Figura 12, la especie dominante en la solución en un rango de pH de 2.4 a 7.2 es $H_2PO_4^-$, mientras que de 7.2 a 12 la especie dominante es HPO_4^{2-} , por último, a pH superior a 12 se presenta PO_4^{3-} . La protonación superficial de la HAp promueve la ruptura de los enlaces calcio-oxígeno (Kwon *et al.*, 2009).

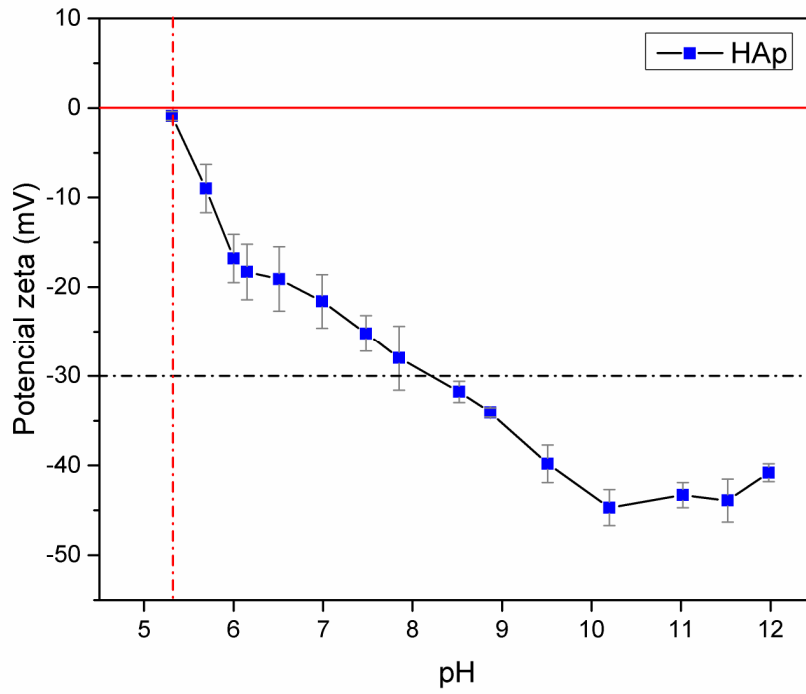


Figura 11. Curva de pH vs potencial zeta de hidroxiapatita.

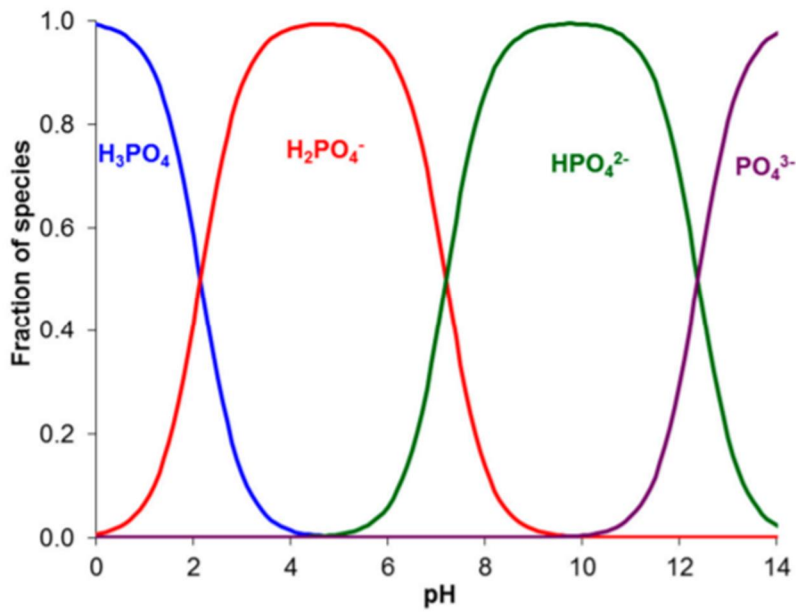


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del ácido fosfórico por Rybalkina *et al.*, 2019.

La funcionalización de la hidroxiapatita con nanopartículas de plata a cuatro concentraciones (0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 mM) aumentó la negatividad del material, la hidroxiapatita pura posee un pZ de -44.7 ± 2.0 , mientras que con la funcionalización a 0.5 Mm de NpsAg posee un pZ de -67.9 ± 1.1 como se muestra en el cuadro 4. Además, se puede observar un desplazamiento de punto de carga cero de 5.37 a 1.3 con la funcionalización de acuerdo con la Figura 13. La solución de nanopartículas deja de ser estable a pH de 3 y 11, mientras que la hidroxiapatita deja de ser estable a pH inferior a 8.17 pero estable a pH básico. Las curvas de pH vs pZ del material funcionalizado indican que el compuesto formado es un material híbrido, lo que sugiere que la HAp y las NpsAg se asociaron sinérgicamente y aumentaron la negatividad de la superficie del material.

Cuadro 4. Comparación de punto de carga cero y potencial zeta de HAp y HAp con NpsAg.

[NpsAg]	PZC	Rango de pH inestable	Rango de pH estable	pZ de máxima estabilidad
Hap	5.37	<8.17	>8.17	-44.7 ± 2.0
0.5	1.3	<4.5	4.5-11	-67.9 ± 1.1
1				-64.6 ± 1.5
2.5				-60.6 ± 3.2
5			4.5-12	-59.9 ± 1.5

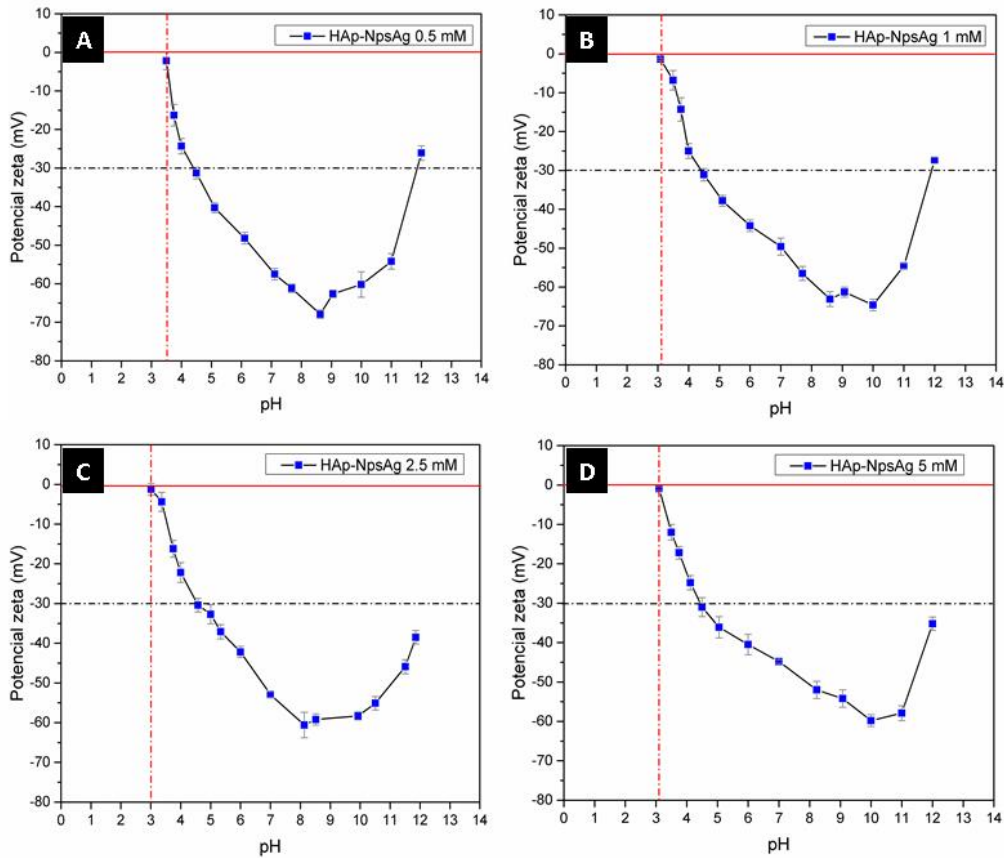


Figura 13. Curvas de pH vs potencial zeta de HAp-NpsAg a concentraciones: A) 0.5, B) 1.0, C) 2.5 y D) 5.0 mM.

3. Esferas de alúmina ($\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ba- -Al}_2\text{O}_3$)

En el presente apartado se muestra la síntesis, evolución de fase y microestructura de las esferas de $\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ba- -Al}_2\text{O}_3$ partiendo de nanopulvos de $\text{-Al}_2\text{O}_3$ y obtenidas por el método de encapsulado iónico, empleando como agente gelificante el alginato de sodio e intercambiador iónico el cloruro de bario.

Las esferas obtenidas por encapsulación iónica y tratadas térmicamente a 1600 °C poseen un peso de 36 ± 3 mg con diámetro de $4.65 \text{ mm} \pm 0.30 \text{ mm}$ y esfericidad de 0.94 ± 0.07 . En la Figura 14 se observan micrografías de la superficie de las esferas de alúmina sinterizadas a 1600 °C. En las micrografías se observan dos morfologías con diferentes densidades de acuerdo con el contraste en electrones

retrodispersados. Las partículas con morfología esférica y contraste opaco corresponden a la fase mayoritaria γ -alúmina, mientras que las partículas con morfología alargada en forma de platos hexagonales y contraste brillante corresponden a la fase minoritaria Ba- γ - Al_2O_3 .

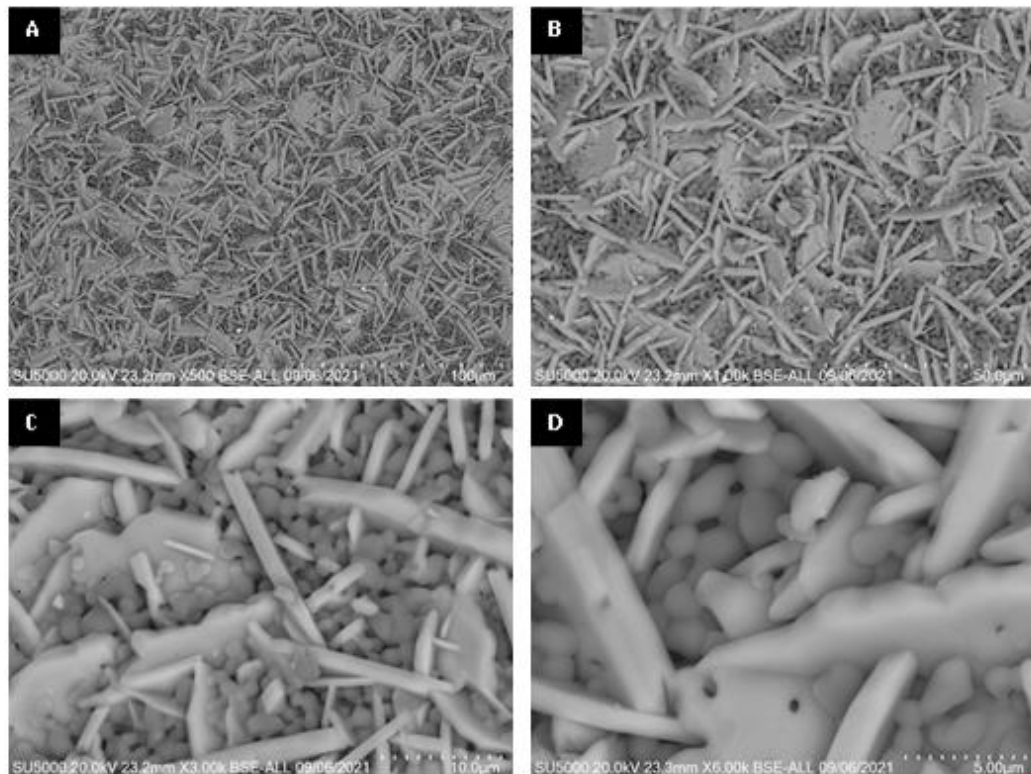


Figura 14. Micrografías SEM de superficie de esferas de S- Al_2O_3 a 1600 °C.

En la Figura 15 se observan los espectros infrarrojos de los polvos y esfera de alúmina tratadas a diferentes temperaturas. Se empleó γ -alúmina como material base en la obtención de las esferas, el espectro de la γ -alúmina original muestra 3 bandas a 631, 555 y 489 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales AlO_6 coordinación octaédrica denotando la estructura cristalina del corindón. Tratamiento térmico inferior a 1400 °C no produce cambio estructural en la γ -alúmina como se puede observar en la Figura 15A. A un tratamiento térmico a partir de los 1500 °C se observa un cambio estructural con la aparición de una fuerte y amplia absorción en la región de 937 a 582 cm^{-1} correspondiente a modos

vibracionales AlO_4 coordinación tetraédrica denotando la formación de una alúmina de tipo espinela (Subasri, 2004; Morterra y Magnacca 1996). Comparando la muestra en polvo $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 1600 °C y esfera $\text{S-Al}_2\text{O}_3$ 1600 °C como se observa en la Figura 15B, la muestra tratada térmicamente en polvo muestra mayor intensidad en las bandas correspondiente a modos vibracionales AlO_4 en comparación con el material en forma esférica. La forma en que se encuentra el material en polvo o esfera al someterse al tratamiento determina la intensidad de las bandas correspondientes al cambio de fase. En los espectros infrarrojos no se observa la presencia de bandas correspondiente a agua dentro de la estructura. Los espectros tratados a 1500 y 1600 °C (polvo y esfera) muestran una banda discreta y débil localizada a los 1050 cm^{-1} correspondiente a modos de vibración superficial de enlaces de Al-O tensos localizados en la capa superficial relacionada por la deshidroxilación de la alúmina, característica de las alúminas altamente deshidratadas (Lavalley 1985). Cuando se somete la $\text{-Al}_2\text{O}_3$ original (sin someterse al encapsulado iónico) a un tratamiento térmico de 1600 °C no se observa la aparición de la banda a 1050 cm^{-1} correspondiente a la deshidratación como se observa en la Figura 15B, por lo que esta banda es característica de la deshidratación de la espinela formada.

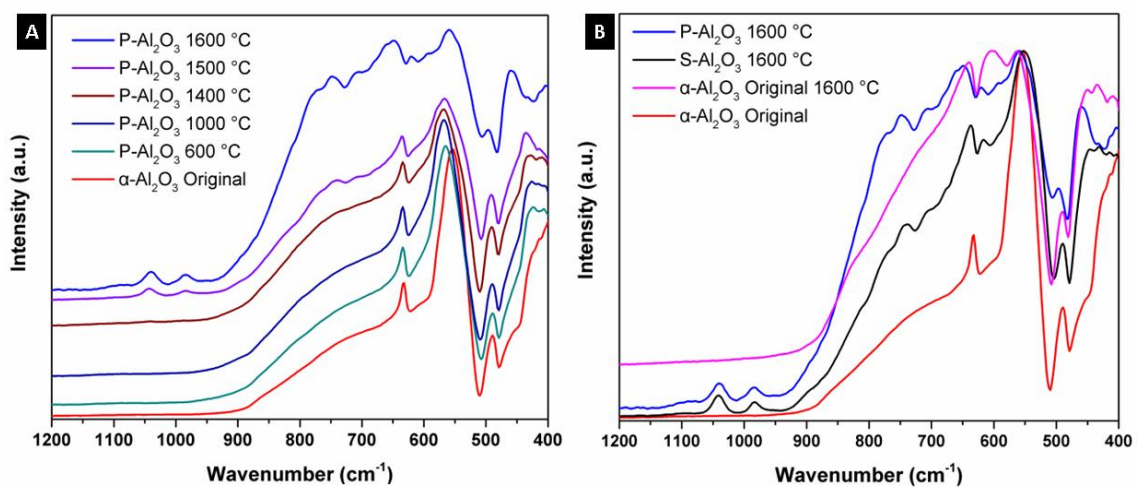


Figura 15. Espectro infrarrojo de polvos y esfera de alúmina.

En la Figura 16 se muestran los espectros Raman de los polvos y esfera de alúmina tratadas a diferentes temperaturas. En el caso del tratamiento térmico a 1600 °C (polvo y esfera) se observa la aparición de bandas por debajo de los 1500 cm^{-1} que aumentan en intensidad al encontrarse en polvo en lugar de esfera. Al encontrarse el material en polvo, el cambio de fase se ve más pronunciada. Los picos localizados a 136 y 279 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del enlace Ba-O, mientras que los picos localizados a 389, 416, 576, 645 y 750 corresponden a las vibraciones de AlO_4 (Lazic *et al.*, 2009).

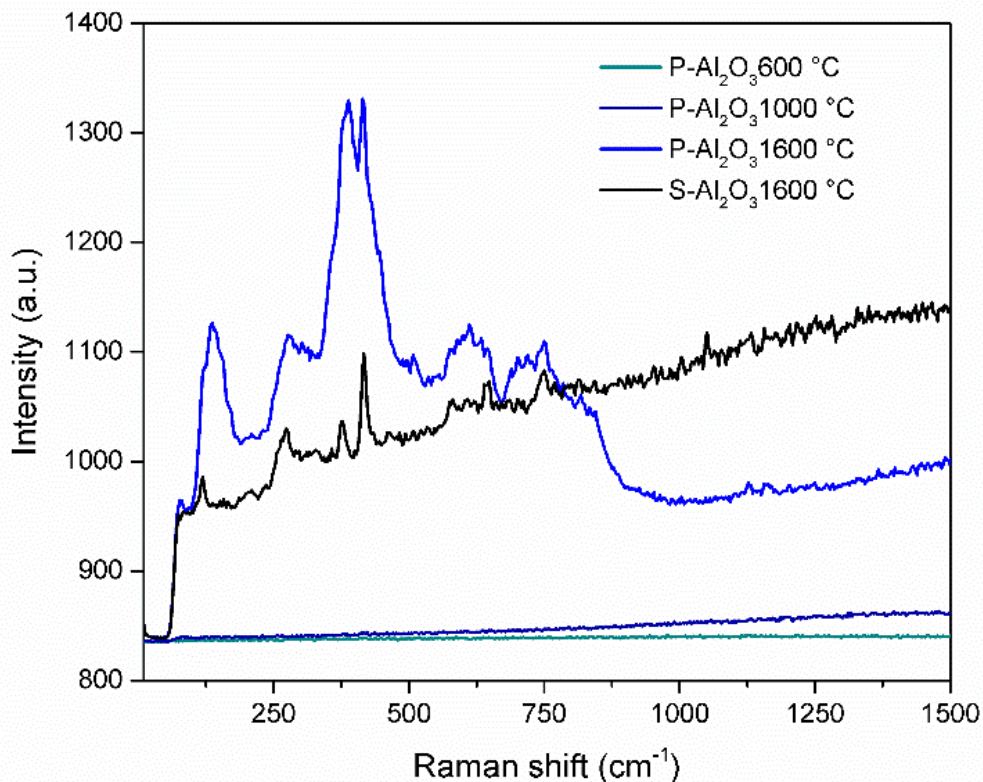


Figura 16. Espectros Raman de polvos y esfera de alúmina.

Los patrones de DRX de la Figura 17 muestran la evolución de fase de los polvos de alúmina tratados térmicamente a 600, 1000 y 1600°C. La alúmina empleada como material base para la síntesis de las esferas muestra planos cristalinos característicos de γ -alúmina (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3), (0 2 4), (1 1 6), (0 1 8),

(2 1 4) y (3 0 0) ubicados a 25°, 35°, 37,5°, 43°, 52°, 57°, 61,5°, 66° y 68° respectivamente, según el archivo JCPDS núm. 83-2081 (Roque-Ruiz *et al.*, 2019). Hasta los 600°C, el patrón de DRX muestra la presencia de α -alúmina (92.67 %) y γ - Al_2O_3 (7.21%) con planos cristalinos (2 2 2), (4 0 0) y (4 0 0) ubicados a 39°, 46° y 67° respectivamente. Cuando la temperatura se incrementa a 1000°C se detectaron picos correspondientes a un aluminato de bario $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (2.45%), siendo el pico más intenso a $2\theta = 28.35^\circ$. A 1600°C la cuantificación del aluminato de bario disminuye a 0.84%, lo que sugiere que el $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ es una fase intermedia (Nugroho *et al.*, 2010). A 1600°C se observa la presencia de β - Al_2O_3 y la formación de la espinela $\text{Ba} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

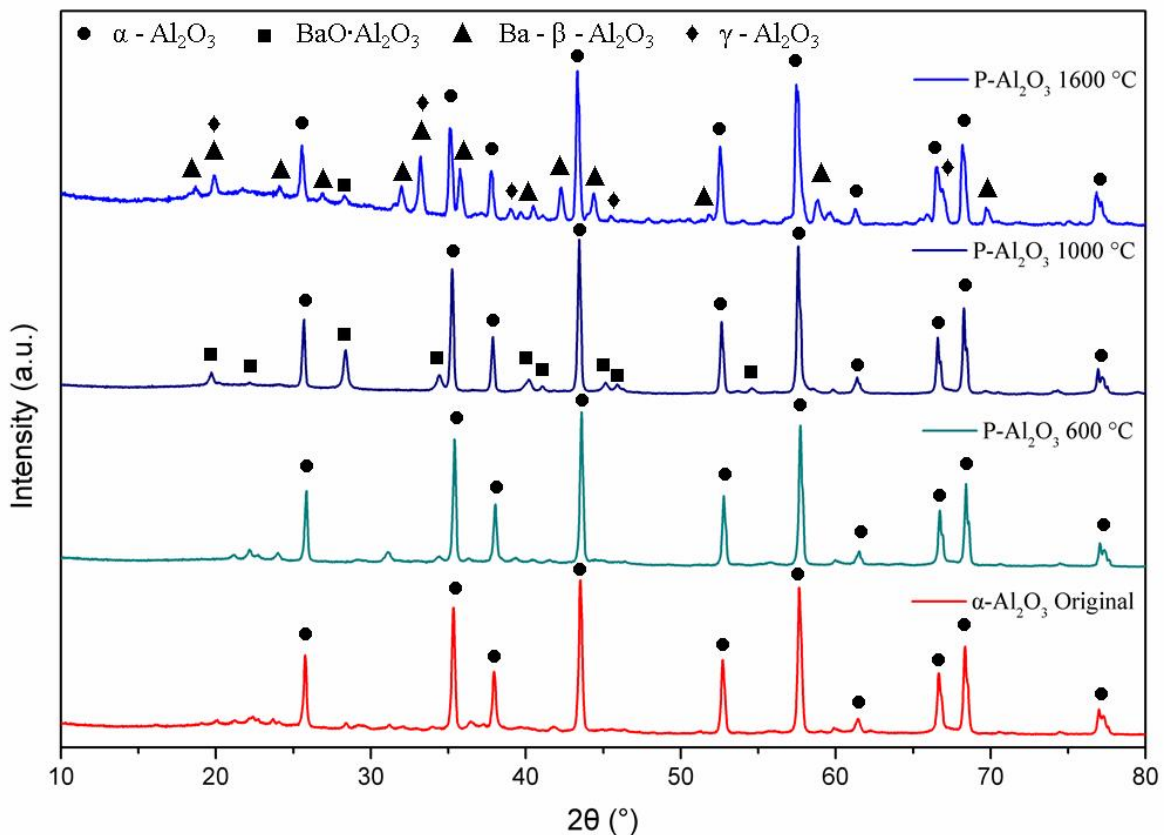


Figura 17. Difractograma de DRX de polvos de alúmina a diferentes temperaturas.

El mecanismo de síntesis de la espinela Ba- $\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las esferas es: el bario se difunde por toda la esfera sustituyendo al sodio en la estructura del alginato de acuerdo con la reacción 1, el bario queda acomplejado con el alginato, a medida que se le da el tratamiento térmico incrementando la temperatura, la materia orgánica se pierde, liberando el bario del alginato para la formación del óxido de bario. A 600°C se observa un incremento de la fase cristalina de gamma alúmina con la disminución del porcentaje del material base alfa alúmina, por lo tanto, la presencia del bario disminuye y rompe la red de la estructura de la alfa alúmina con la formación de gamma alúmina. A 1000 °C la gamma alúmina con el óxido de bario da la formación de la fase $\text{BaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ principalmente en la superficie debido a que reacciona más fácilmente con el oxígeno, mientras que la gamma alúmina que se encuentra en el interior de la esfera se vuelve a transformar a la fase alfa alúmina, otra fase formada en menor proporción es la Ba- $\text{-Al}_2\text{O}_3$. Todo el proceso ocurre primero en la superficie y de ahí hacia el núcleo de la esfera. Debido a un mayor porcentaje de $\text{BaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la superficie de la esfera indicando que el bario que se encuentra en el núcleo de la esfera difunde a la superficie debido al gradiente de concentración de oxidación correspondiente al efecto Kirkendall (Knez *et al.*, 2006). Finalmente, a 1600 °C se ve un reacomodo de las fases $\text{BaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ que permiten el aumento de la formación de la Ba- $\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{-Al}_2\text{O}_3$. La formación de la beta alúmina es dependiente de la temperatura, es necesario cierta energía para que ocurra el reacomodo estructural. Las transformaciones de fases observadas con respecto a la temperatura se pueden seguir de acuerdo con las siguientes reacciones en la Figura 18.

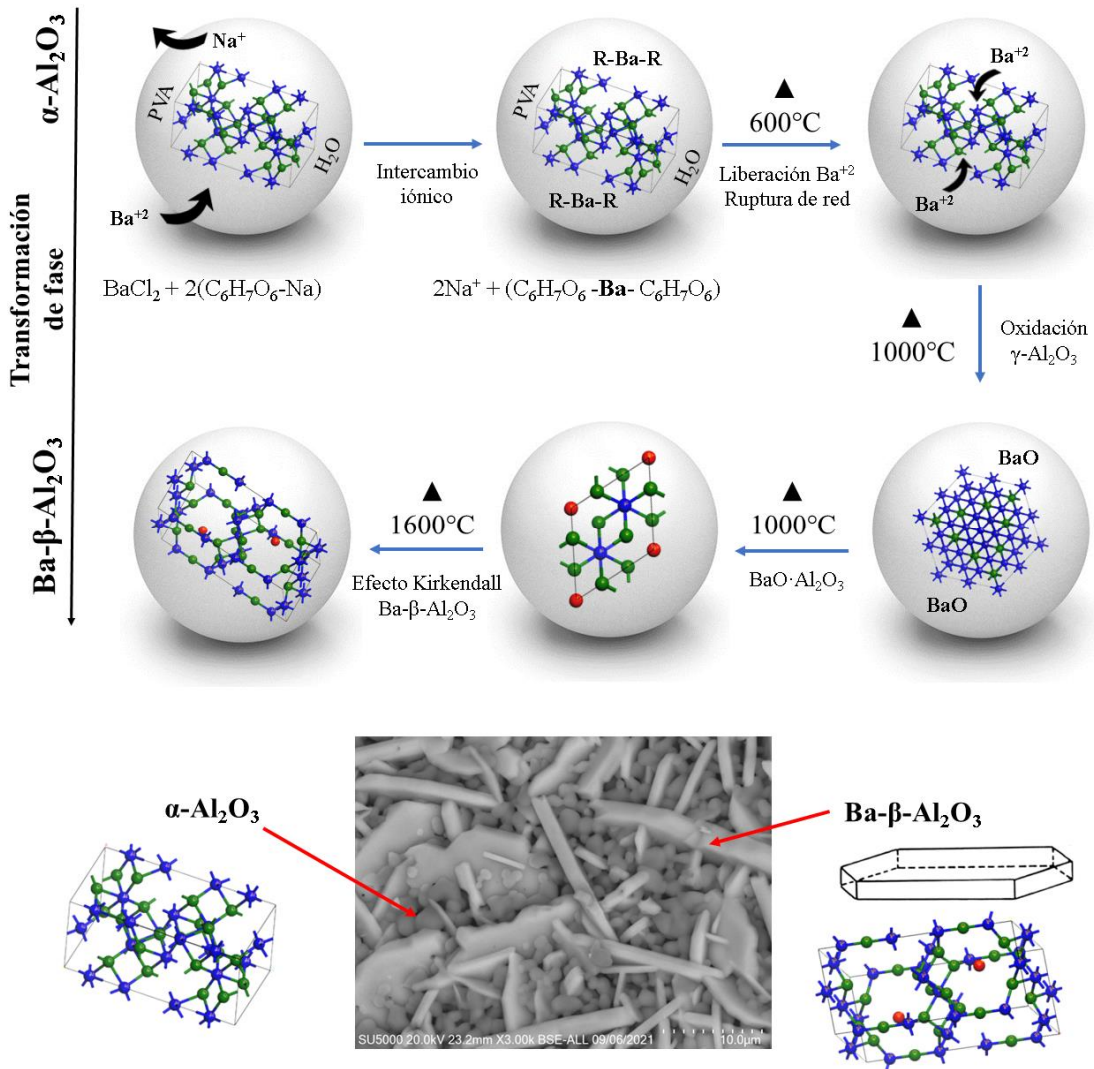


Figura 18. Mecanismo de síntesis de la espinela Ba- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las esferas.

En la Figura 19 se muestran los patrones de DRX para el polvo y la esfera de alúmina tratadas a 1600°C en las dos muestras analizadas se encontraron los mismos planos cristalográficos para la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ba-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ alúmina, sin embargo, la cuantificación de fase es diferente como se muestra en el cuadro 5, la diferencia radica en un menor porcentaje de formación de las fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ba-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

-Al₂O₃ en la esfera, de acuerdo con lo expuesto anteriormente, al someter un material en forma de polvo a un tratamiento térmico presenta mayor difusión y reactividad, la descomposición de la materia orgánica es uniforme, al igual que su oxidación, por lo que no existe efecto Kirkendall como el detectado en la superficie de las esferas. El porcentaje de beta alúmina en la esfera es proporcional al porcentaje de alginato de sodio utilizado, para mayor proporción de beta alúmina en la esfera es necesaria mayor proporción de alginato de sodio en la mezcla inicial.

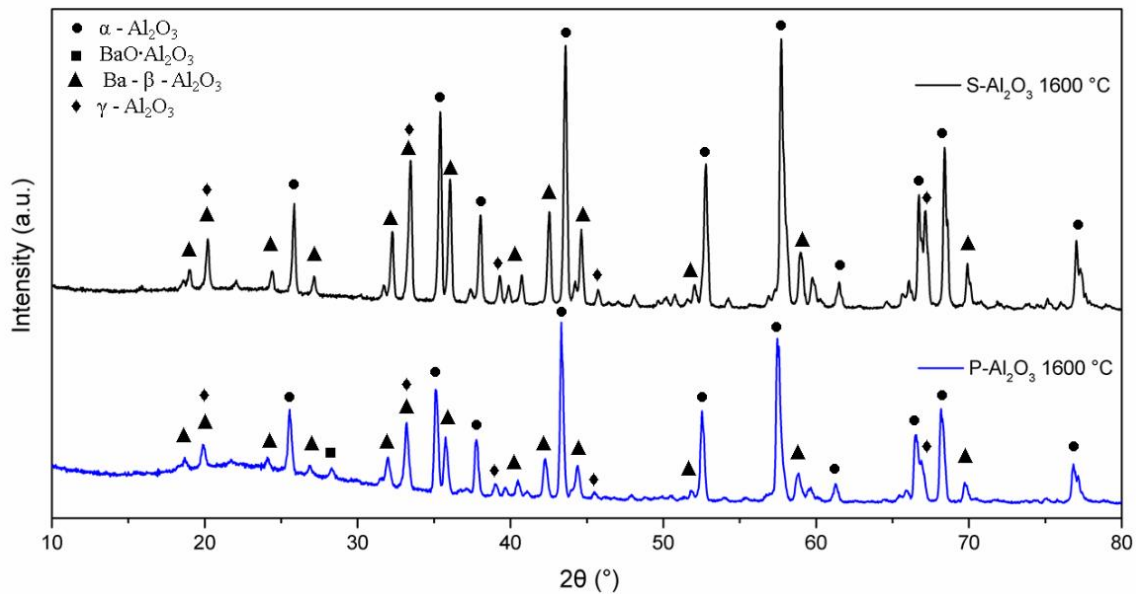


Figura 19. Difractograma de DRX de polvos y esfera de alúmina a 1600°C.

Cuadro 5. Cuantificación de fase para polvos y esfera de alúmina.

Muestra	Porcentaje de fase			
	α-Al ₂ O ₃	β-Al ₂ O ₃	BaO·Al ₂ O ₃	Ba-β-Al ₂ O ₃
P-Al ₂ O ₃ 600°C	92.67	7.21	0.12	-
P-Al ₂ O ₃ 1000°C	93.66	2.76	2.45	1.13
P-Al ₂ O ₃ 1600°C	93.66	3.92	0.84	1.58
S-Al ₂ O ₃ 1600°C	96.61	3.1404	0.1975	0.0516

En la Figura 20 se presentan las estructuras y parámetros de red de las estructuras encontradas en el sistema estudiado.

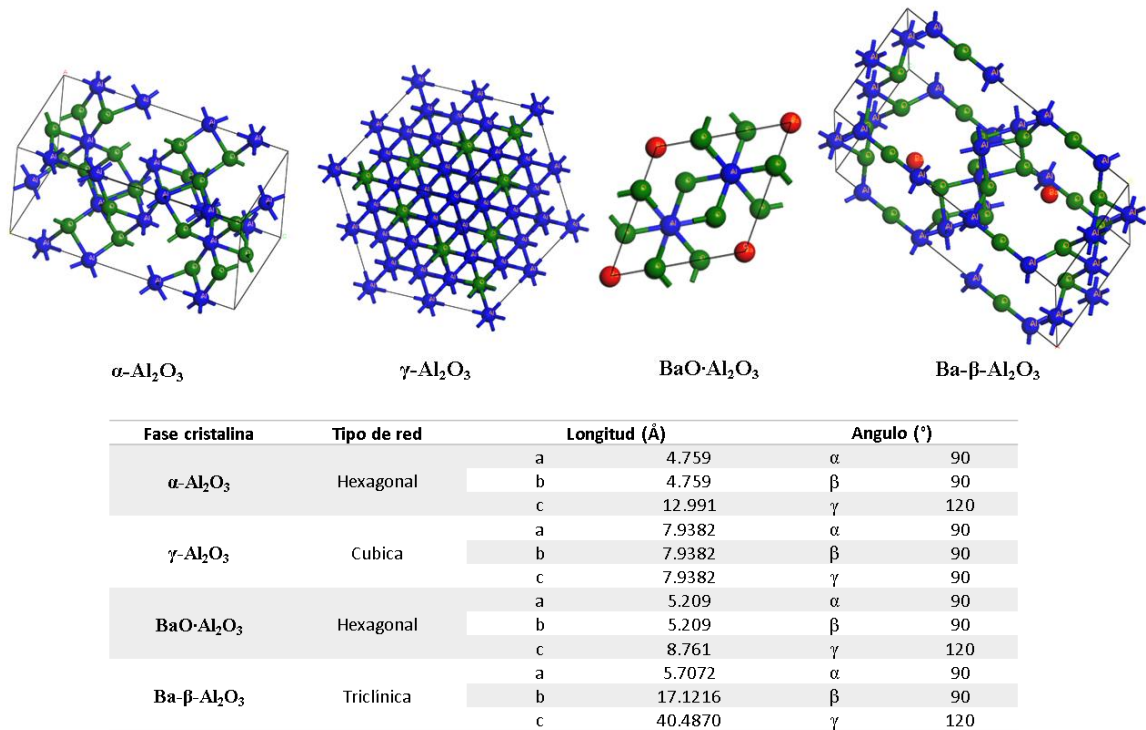


Figura 20. Sistemas cristalinos y parámetros red de las fases analizadas.

En la Figura 21 se muestran micrografías SEM del interior (núcleo) y la superficie de las esferas de alúmina tratadas a 1000 y 1600°C. Tanto en la superficie como en el interior de la esfera tratada a 1000°C no se observa una morfología definida en la zona analizada, se observan partículas de 250±76 nm en forma de aglomerados gruesos.

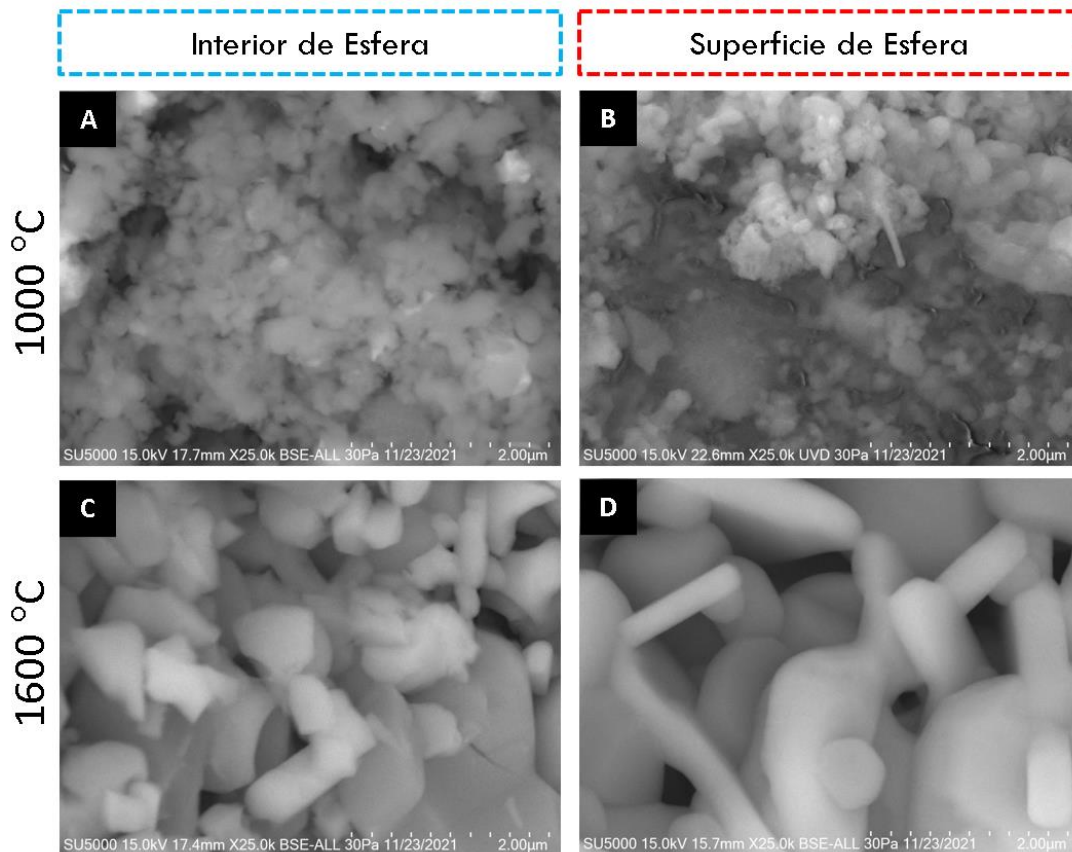


Figura 21. Micrografías SEM de esferas de alúmina tratadas a 1000 y 1600 °C.

Cuando la esfera se trata a 1600°C, el tamaño de grano crece y se pueden apreciar dos morfologías con diferentes densidades de acuerdo con el contraste en electrones retrodispersados. Las partículas con morfología esférica y contraste opaco corresponden a la fase mayoritaria γ -alúmina con tamaños de 1.17 ± 0.33 μm mientras que las partículas con morfología alargada en forma de platos hexagonales y contraste brillante corresponden a la fase minoritaria β - Al_2O_3 con longitud variable y anchura de 0.47 ± 0.08 μm . La superficie y el interior de la esfera tratada a 1600°C presenta el mismo contraste, pero diferente morfología. Lo anterior concuerda con el mecanismo de formación de fases propuesto, donde la formación de la beta alúmina en el núcleo de la esfera es un proceso más lento y no uniforme, debido a que la descomposición de la materia orgánica de la

superficie hacia el centro de la esfera, además, la oxidación no es uniforme por lo que la formación de la fase Ba- Al_2O_3 se da primero en la superficie y posteriormente en el núcleo.

Mediante fisorción de nitrógeno se determinaron las isothermas de adsorción y empleando el método BET se determinaron las propiedades texturales de las esferas de alúmina. En la Figura 22 se muestran las isothermas para las esferas de alúmina tratadas a 1000 °C (A) y 1600 °C (B), ambas isothermas presenta una forma de isoterma tipo 3 según la IUPAC donde la interacción adsorbato-adsorbato es más grande en comparación con la interacción adsorbato-sorbente (Al-Ghouti *et al.*, 2020). En el cuadro 6 se presentan las propiedades texturales de las esferas a 1000 °C y 1600 °C, el área específica de la esfera disminuye de 2.23 a 0.66 m^2/g con el tratamiento térmico. El proceso de sinterización consiste en la consolidación de polvos a temperaturas elevadas cercanas a la temperatura de fusión, donde las partículas del material se convierten en un cuerpo compacto sólido, provocando cambios en sus propiedades mecánicas y físicas (Rojek *et al.*, 2017). A 1600 °C se produjo el proceso de sinterización y se produjeron cambios importantes en la morfología. Durante este paso, se observó el crecimiento de granos y la disminución de la porosidad del material.

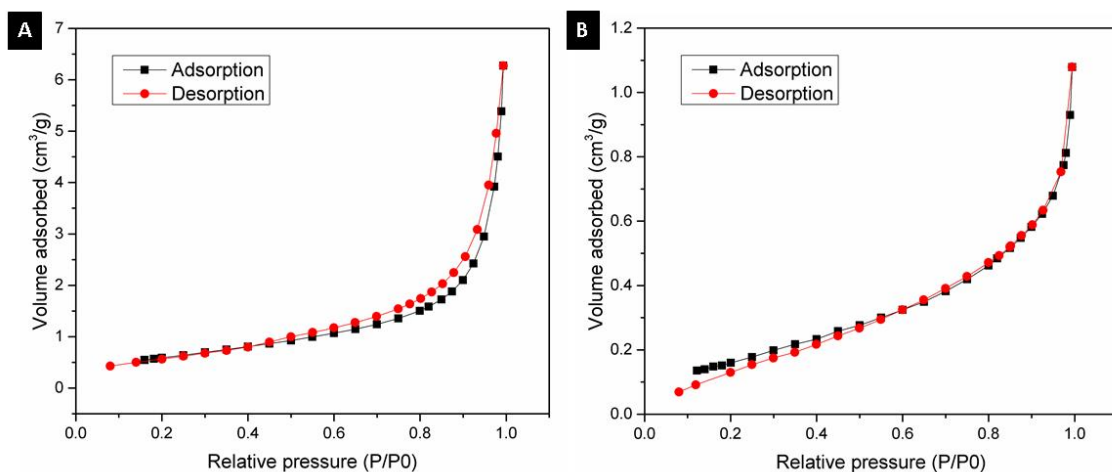


Figura 22. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 , A) Esfera de alúmina trata a 1000 °C y B) Esfera de alúmina trata a 1600 °C.

Cuadro 6. Propiedades texturales de esferas de Al₂O₃ tratadas a 1000 y 1600 °C.

Material	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
Esfera de Alumina a 1000 °C	2.23	0.009707	17.43
Esfera de Alumina a 1600 °C	0.66	0.001669	10.19

Al apreciar diferencias en la morfología de las partículas de la superficie y del interior de la esfera se realizó un experimento para determinar el efecto observado de acuerdo con la metodología empleada de encapsulación de esferas de alúmina. Las esferas de alúmina tratadas a 1600°C se volvieron a someter a un tratamiento térmico a 1600°C en dos formas: esfera no fragmentada y esfera fragmentada, y se observó la morfología del centro de la esfera por SEM. En la Figura 23 se puede observar que el centro de la esfera no fragmentada presenta mayor composición de granos de γ -alúmina y menor composición de platos hexagonales correspondientes a la β -alúmina. Las micrografías del centro de la esfera fragmentada muestran mayor composición de platos hexagonales más alargados y con la presencia de porosidad en las partículas. Para el aumento de la formación de la fase Ba- γ -Al₂O₃ es necesario mayor tiempo de tratamiento térmico para permitir la formación de la beta alúmina en el núcleo de la esfera. A un tratamiento térmico de mayor tiempo o temperatura ocasiona que en la fase Ba- γ -Al₂O₃ de la superficie se dé la migración y desprendimiento del bario con la formación de poros encontrados en los planos hexagonales de Ba- γ -Al₂O₃ (Subasri *et al.*, 2003). La pérdida de Ba o BaO, propicia que el sistema regrese a la estructura tipo corindón.

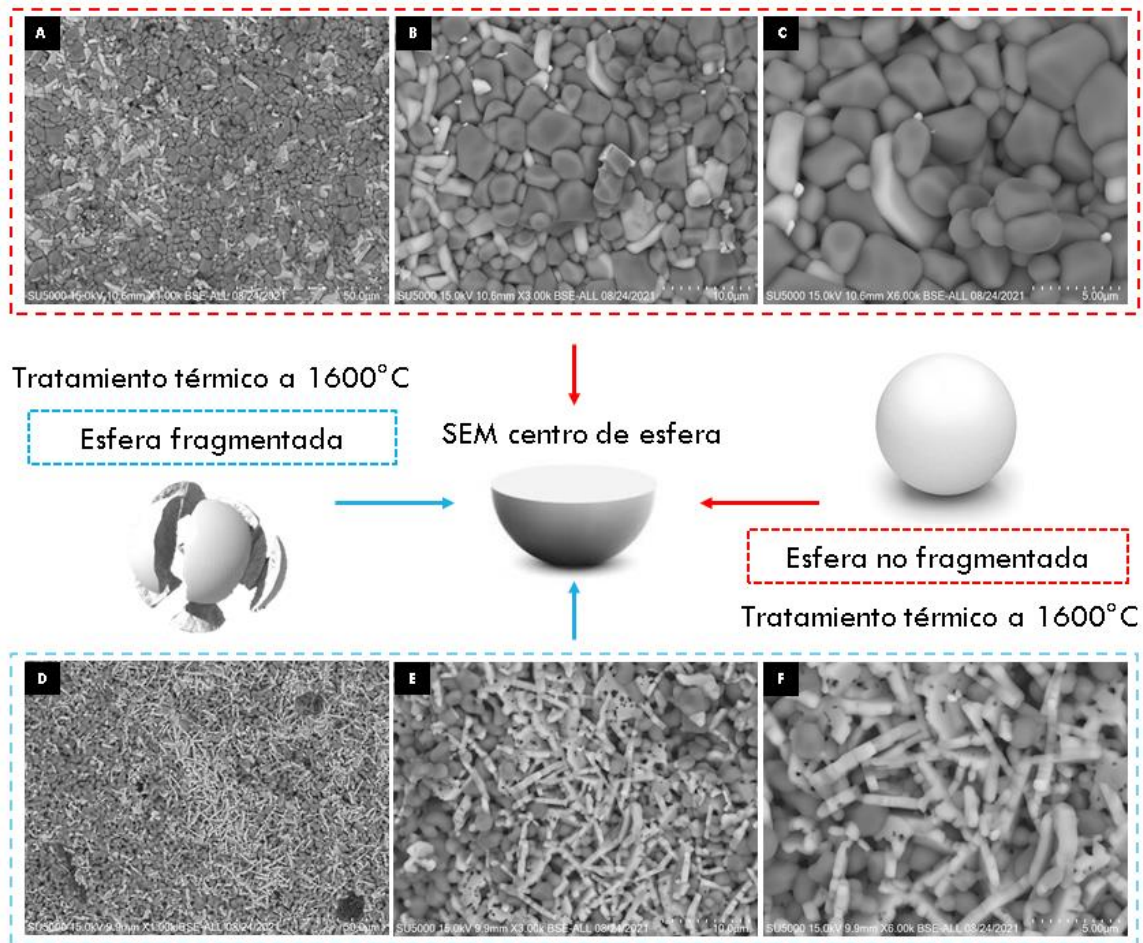


Figura 23. Micrografías SEM de esferas de alúmina no fragmentada (A-C) y fragmentada tratadas (D-F) a 1600 °C.

Mediante un análisis microelemental por EDS se determinó la composición elemental de las dos morfologías presentes en la superficie de las esferas de alúmina tratadas a 1600°C (Figura 24). La morfología opaca presenta 57.35% de aluminio, 40.54% de oxígeno y 2.11 de bario, mientras que la morfología con contraste brillante presenta 51.49% de aluminio, 39.85% de oxígeno y 8.66% de bario, lo que confirma e indica que el bario reacciona con la γ -alúmina y forma β -alúmina.

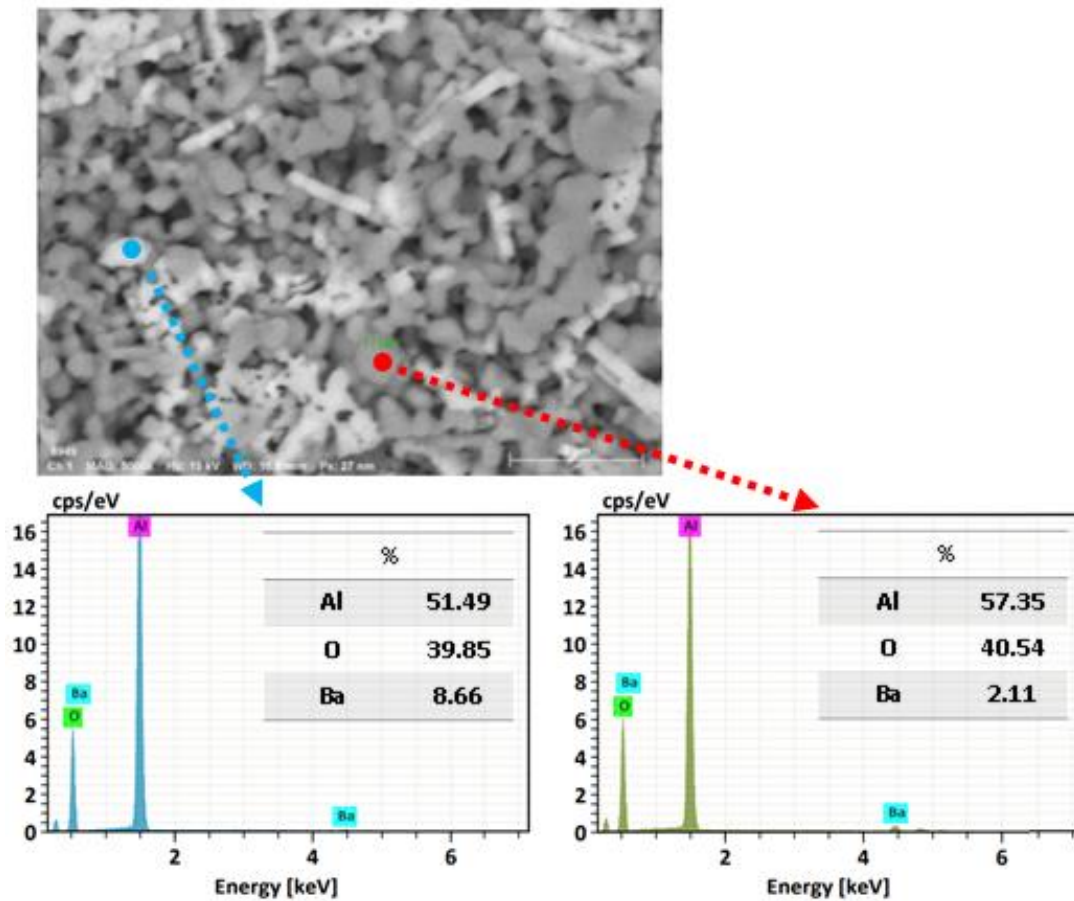
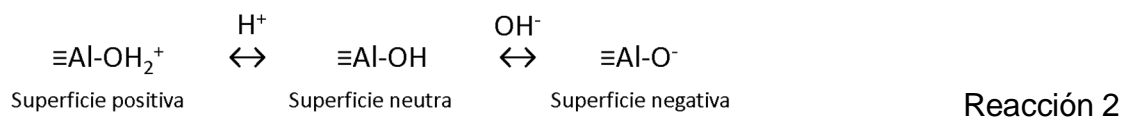


Figura 24. Análisis microelemental de superficie de esferas de alúmina tratadas a 1600 °C.

En la Figura 25 se presentan las curvas de potencial zeta vs pH para los materiales P-Al₂O₃ 100 °C, P-Al₂O₃ 1000 °C, P-Al₂O₃ 1600 °C y S-Al₂O₃ 1600 °C. La muestra P-Al₂O₃ 100 °C muestra un punto isoeléctrico (IEP) a pH de 6.3 con carga positiva inferior a este pH y un potencial zeta positivo máximo de +51.1 ± 2.3 a pH 3.84, mientras que a pH superior la carga superficial es negativa con valor máximo a -37.3 ± 1.5 a pH 10.55, los resultados concuerdan con el IEP de la γ -alúmina en agua desionizada a 6.7 (Das *et al.*, 2010). La P-Al₂O₃ 1000°C presenta como fases a la γ -Al₂O₃ y BaO@Al₂O₃ lo que provoca un desplazamiento del IEP de 6.3 a 8 como se muestra en la Figura 10, además se puede observar un incremento en el potencial zeta positivo hasta +74.7 ± 1.4 a pH 5.2, de igual manera, el potencial

negativo aumenta a -44.3 ± 2.6 a pH 10. La adsorción de cationes divalentes sobre la superficie de la alúmina provoca la alteración de la carga superficial de la alúmina y un desplazamiento del IEP hacia lo básico. Das y colaboradores (2010) determinaron la variación del potencial zeta de la alúmina con la presencia de cationes divalentes de Ca^{+2} y Mg^{+2} por separado a 5×10^{-4} mol/dm y observaron un incremento en el potencial zeta positivo a pH 5 de +22 mV a +25 mV, además de un desplazamiento del IEP de 6.7 a 7.4. En la Figura 10C se observa un cambio en la carga superficial de la alúmina tratada a 1600 °C de positivo a negativo a pH ácido, mientras que a pH básico la negatividad se incrementa, recorriendo el punto isoeléctrico a un pH inferior de 2. Una superficie positiva en las alúminas se debe a la presencia de protones en la superficie a pH ácido, cuando se trata a pH básico la superficie es negativa debida a la desprotonación de la superficie de acuerdo con la reacción 2.



El tratamiento térmico es un factor determinante en la carga superficial de la alúmina, la deshidratación de la alúmina provoca el movimiento de los protones hacia la superficie que junto a los iones OH forman moléculas de agua que se desprenden de la superficie, dejando una superficie negativa (Robinson et al., 1964). La deshidratación de la alúmina provoca un potencial zeta negativo, lo que hace que el material sea ácido e interactúe fácilmente con moléculas básicas mediante atracciones electrostáticas. Las esferas tienen menor área expuesta por lo que la deshidratación no es tan pronunciada como en el caso de en polvo, esto se observa en la magnitud del cambio del potencial zeta hacia lo negativo (Figura 25 C-D).

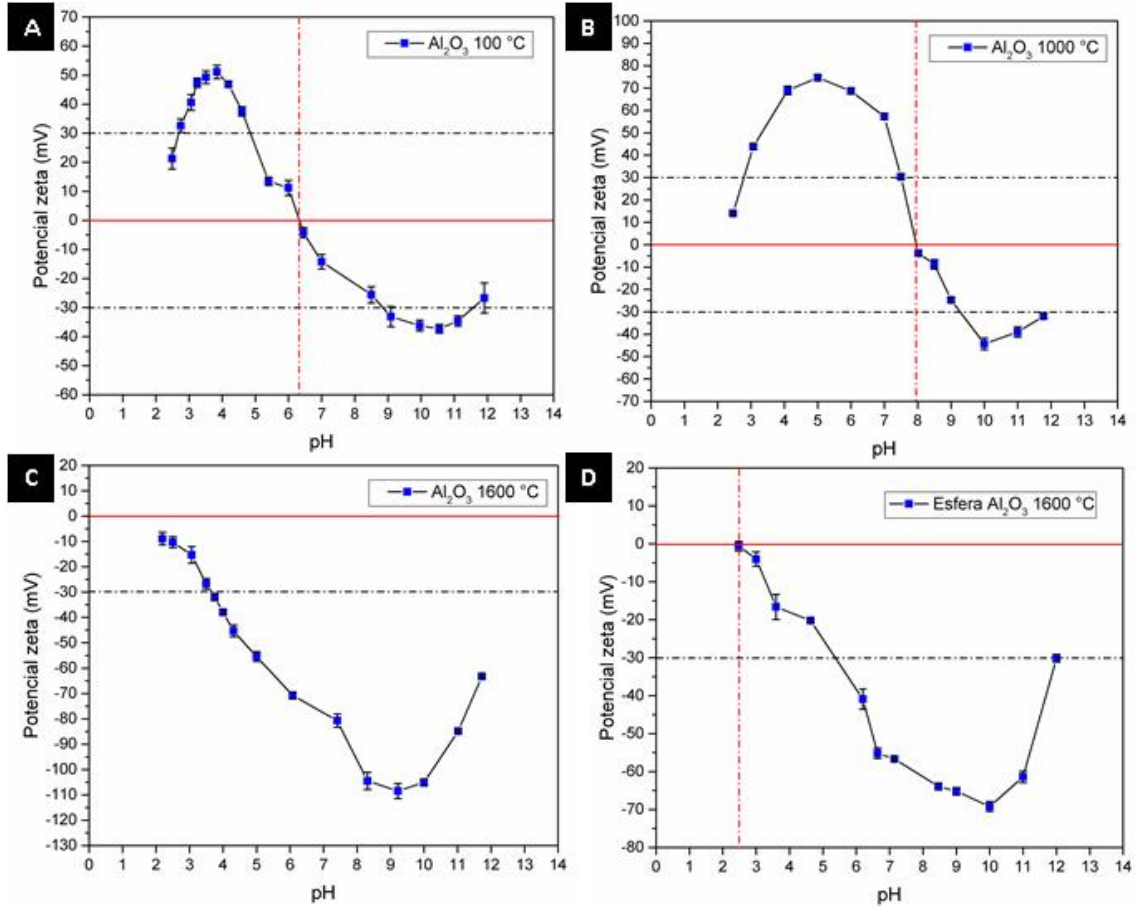


Figura 25. Curvas de pH vs potencial zeta de polvos y esfera de alúmina.

Capacidad adsorbente de Cd (II) de esferas de de alúmina (-Al₂O₃/Ba- - Al₂O₃)

Se evaluó la capacidad adsorbente de Cd²⁺ sobre las esferas de alúmina tratadas a 1600 °C, se realizó una cinética e isoterma de adsorción y se caracterizó el material después de adsorber cadmio por microscopia electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja para confirmar la presencia de cadmio sobre el material. Los estudios cinéticos ayudan a determinar la tasa de adsorción y el tiempo necesario para que el proceso alcance el equilibrio. Mediante la cinética de adsorción que se muestra en la Figura 26A se determinó que un tiempo de 2 días es suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción. Se aplicaron cuatro modelos

cinéticos para describir el mecanismo de adsorción de Cd (II) sobre las esferas de alúmina tratadas a 1600 °C, se incluyeron los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula, los parámetros cinéticos calculados se muestran en el cuadro 7.

De acuerdo con el criterio de menor porcentaje de desviación, el modelo de pseudo primer y pseudo segundo orden describen mejor los datos. El modelo de pseudo primer orden describe la tasa de adsorción y depende de los sitios disponibles en el adsorbente para el proceso de fisorción. El modelo de pseudo segundo orden describe la tasa de reacción de adsorción con sitios energéticamente heterogéneos dependientes del adsorbente; se considera un modelo de quimisorción (Mercado-Borrayo, 2014).

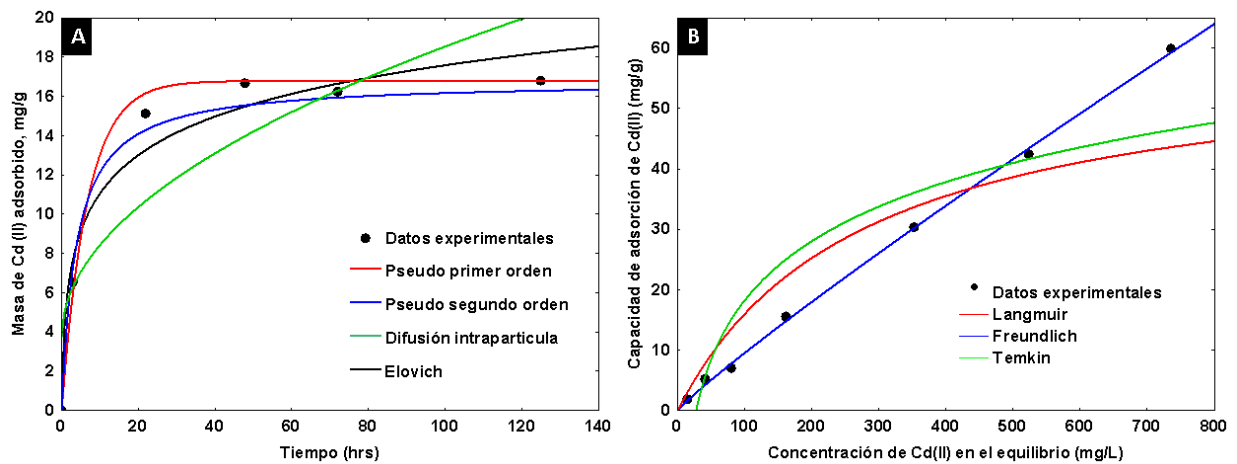


Figura 26. Adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina a 1600 °C: A) Modelos cinéticos de adsorción, B) Isoterma de equilibrio de adsorción.

Cuadro 7. Parámetros cinéticos calculados de adsorción de Cd (II) en esferas de Al₂O₃ a 1600 °C.

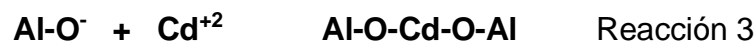
Pseudo primer orden	K ₁ (min ⁻¹)	0.149
	%D	4.90
	R ²	0.993
Pseudo segundo orden	K ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	0.015
	%D	4.67
	R ²	0.987
Elovich	(mg g ⁻¹ min)	30.65
	(g mg ⁻¹)	0.15
	%D	8.63
	R ²	0.965
Difusión intraparticula	K _D (mg/g/min)	1.47
	I	3.74
	%D	12.09
	R ²	0.784

En la Figura 26B se muestra la isoterma de adsorción, se aplicaron tres modelos para describir la adsorción de Cd (II) en las esferas de alúmina tratadas a 1600 °C, los modelos empleados fueron Langmuir, Freundlich y Temkin, los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en el Cuadro 8. El modelo con menor porcentaje de desviación y el que describe mejor el proceso de adsorción fue el modelo de Freundlich. La isoterma de Freundlich puede describir la adsorción reversible no ideal de múltiples capas en una superficie heterogénea. K_F y 1/n son las constantes de Freundlich que representan la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción, respectivamente. Valores de (1/n) < 1 implican quimisorción, mientras que (1/n) > 1 indican adsorción cooperativa (Sahoo y Prelot, 2020). La capacidad máxima de adsorción de Cd⁺² sobre las esferas de alúmina fue de 59.97 mg/g con su respectiva adsorción de 87 ppm de Cd⁺².

Cuadro 8. Parámetros de isothermas de adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina a 1600 °C.

Langmuir	b (L/mg)	0.0036
	%D	36.17
	R ²	0.867
Freundlich	K _F (mg/g)	0.1404
	1/n	1.092
	%D	3.83
	R ²	0.998
Temkin	K _T (L/g)	0.0363
	b	76.13
	%D	43.75
	R ²	0.836

El mecanismo de adsorción propuesto es el siguiente: Las esferas de alúmina poseen una carga superficial negativa a pH 5 por lo que las atracciones electrostáticas entre el material y el catión (Cd⁺²) se ven favorecidas, posteriormente se puede dar la formación de enlaces covalentes entre el oxígeno de la alúmina y el metal como se muestra en la reacción 3. Cuando se llega al equilibrio de adsorción, se da una adsorción cooperativa en donde las moléculas de adsorbato forman multicapas provocando la acumulación de cadmio en la superficie del material.



En la Figura 27 se muestran micrografías SEM de la superficie de las esferas de alúmina tratadas a 1600 °C antes y después de adsorber Cd (II). Las Figuras 27 C y D muestra la acumulación de lo que podría ser Ca (II) de acuerdo con el contraste Z en los límites de granos.

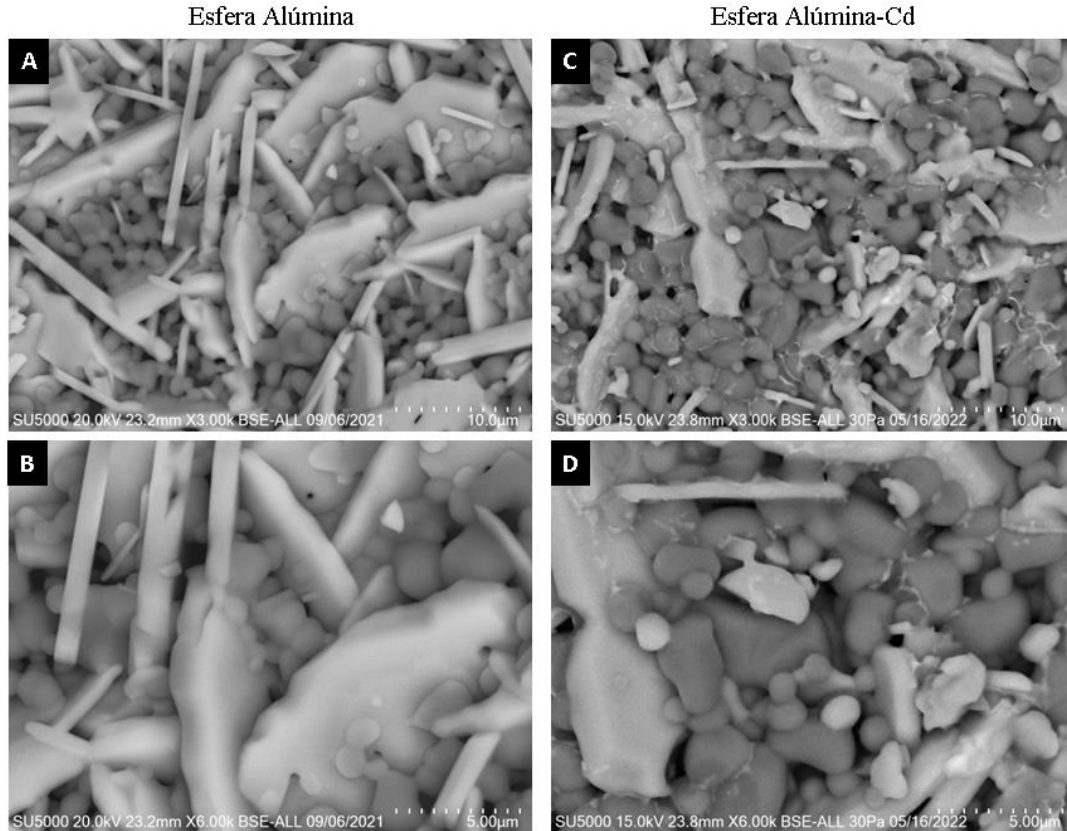


Figura 27. Micrografías SEM superficie de esferas de alúmina A-B) antes de adsorción y C-D) Después de adsorción de Cd (II).

En la Figura 28 se muestra el espectro infrarrojo de las esferas de alúmina antes y después de adsorber cadmio. El espectro muestra las mismas bandas correspondiente a la alúmina descritas anteriormente con la adición de una banda ancha y de baja intensidad localizada alrededor de los 1400 cm^{-1} correspondiente con los enlaces Cd-O (Sadhukhan *et al.*, 2019).

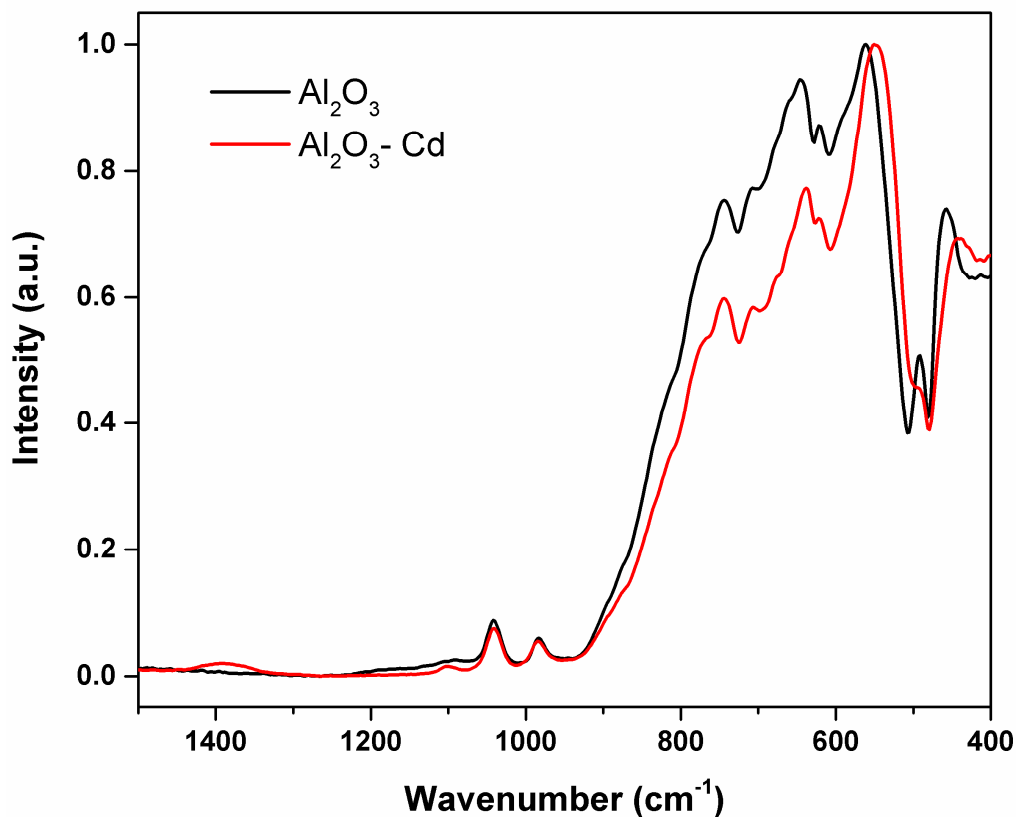


Figura 28. Espectro infrarrojo de S-Al₂O₃ 1600 °C y esferas después de adsorber Cd (II).

El cuadro 9 resume la capacidad adsorbente de Cd²⁺ de varios materiales base alúmina, el punto de carga cero de cada material y su área superficial específica. Las esferas -Al₂O₃-Ba- -Al₂O₃ presentaron una capacidad adsorbente de 59.97 mg/g, que es superior a la de diversos materiales y compite con materiales que poseen área superficial elevada. Además, la novedad del material es su composición y escala ya se es de fácil manipulación, posee alta dureza, es fácilmente regenerable y amigable con el medio ambiente, por lo que es un material aplicable para la remoción de Cd (II) en medios acuosos.

Cuadro 9. Propiedades y capacidades de adsorción de Cd (II) de diferentes adsorbentes base alúmina.

Referencia	Material / Forma	Capacidad adsorbente q (mg/g)	Punto de carga cero (PZC)	Área superficial específica (m ² /g)
Presente estudio	-Al ₂ O ₃ -Ba- -Al ₂ O ₃ / Esferas de 4 mm de diámetro	59.97	2.50	0.66
Naiya <i>et al.</i> , 2009	Óxido de aluminio activado (Al ₂ O ₃) / Polvo	35.06	6.51	126.00
Liang <i>et al.</i> , 2015	Al ₂ O ₃ /MWCNTs / Polvo	27.21	-	109.82
Asencios y Sun-Kou 2012	-Al ₂ O ₃ (Ox-Al 7-80) / Polvo	8.24	-	273.00
Drah <i>et al.</i> , 2017	3DOM -alumina / Polvo	23.32	6.40	77.30
Granados-Correa 2011	Boehmite (-AlOOH)	6.39	8.60	246.40
Herrera <i>et al.</i> , 2020	OP (Cáscara de naranja)-Al ₂ O ₃ / nanopartículas de 1 mm	19.12	4.06	-
Koju <i>et al.</i> , 2018	Nanopartículas de alúmina modificadas con glicerol / Polvo	0.42	6.21	28.74
Liu <i>et al.</i> , 2022	-Al ₂ O ₃ mesoporosa con HAFA / Polvo	88.26	6.62	318.68
Nikoli <i>et al.</i> , 2021	PEI- Al ₂ O ₃ / Esferas hueca nanométricas	95.6	6.20	-
Mahdavi <i>et al.</i> , 2015	Alúmina-ácido húmico / Polvo	13.9	7.00	-

Esferas de alúmina recubiertas con hidroxiapatita (HAp) e hidroxiapatita-sílice (Hap-SiO₂)

En el presente apartado se describen las propiedades físicas, químicas y texturales de las esferas de alúmina-hidroxiapatita y alúmina-hidroxiapatita-sílice. El sol-gel de hidroxiapatita e hidroxiapatita-sílice se sometieron a tratamiento térmico y se caracterizaron por espectroscopia infrarroja, Raman y difracción de rayos X para determinar su composición química y estructura cristalina. La Figura 29A muestran los espectros infrarrojo, el sílice muestra dos bandas a 1101 y 800 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones del enlace Si-O-Si (Roque-Ruiz *et al.*, 2020). La hidroxiapatita muestra bandas a 562, 596 y 628 cm⁻¹ correspondientes a vibraciones de flexión del grupo fosfato (PO₄³⁻) y bandas a 954, 1026 y 1084 cm⁻¹ correspondientes a vibraciones simétricas del grupo fosfato. El espectro de hidroxiapatita con sílice solo muestra bandas correspondientes al grupo fosfato y no se observan bandas del enlace Si-O-Si debido a la cantidad insuficiente para dar una señal o debido a la atenuación de estas bandas por las bandas del grupo fosfato. El espectro Raman de la Figura 29B para la hidroxiapatita muestra bandas a 432 y 592 cm⁻¹ correspondientes a modos de flexión del grupo fosfato, la banda a 961 cm⁻¹ es una banda de fosfato típica asociada con apatita carbonatada, mientras que las bandas a 1052 y 1087 cm⁻¹ corresponden a modos de vibración de estiramiento del grupo fosfato. Además, se puede observar una banda a 3582 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de grupo hidroxilo (Bartkowiak *et al.*, 2018). El espectro de hidroxiapatita con sílice presenta fluorescencia y solo se identificó la banda más intensa de la hidroxiapatita a 961 cm⁻¹. El difractograma de rayos X de la Figura 29C muestra picos característicos de hidroxiapatita con estructura hexagonal, el difractograma de hidroxiapatita-sílice muestra los mismos picos y no se observaron picos cristalinos correspondientes al sílice, la amplia área amorfa entre 15 y 35° es generada por el portamuestras utilizado.

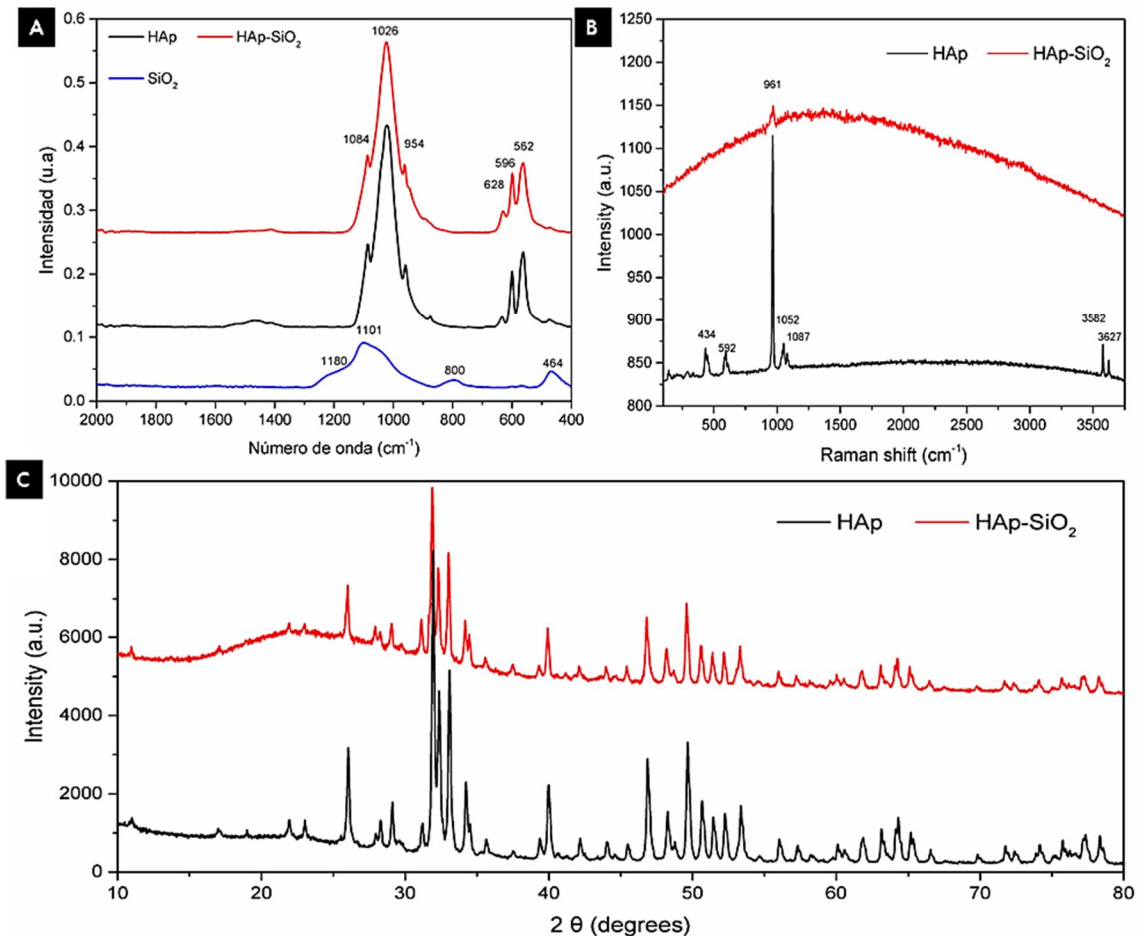


Figura 29. Recubrimiento HAp y HAp-SiO₂. A) Espectro infrarrojo, B) Espectro Raman y C) Difractograma de DRX.

En la Figura 30 se muestra micrografías del microscopio electrónico de barrido de las esferas de alúmina con el recubrimiento de hidroxiapatita e hidroxiapatita-sílice. Las esferas con el recubrimiento muestran la presencia de dos fases, una fase correspondiente al núcleo de la esfera compuesta por alúmina y otra fase correspondiente al recubrimiento. En las esferas de alúmina con el recubrimiento de hidroxiapatita se puede observar que el recubrimiento se adhirió satisfactoriamente a la esfera de alúmina, mediante un análisis microelemental se determinó la presencia de aluminio y oxígeno debido a la presencia de la alúmina, fósforo y calcio debido al recubrimiento de hidroxiapatita. El recubrimiento de

hidroxiapatita-sílice no tuvo buena adherencia a la esfera de alúmina como se observa en las micrográficas. Mediante un análisis microelemental se determinó la presencia adicional del sílice.

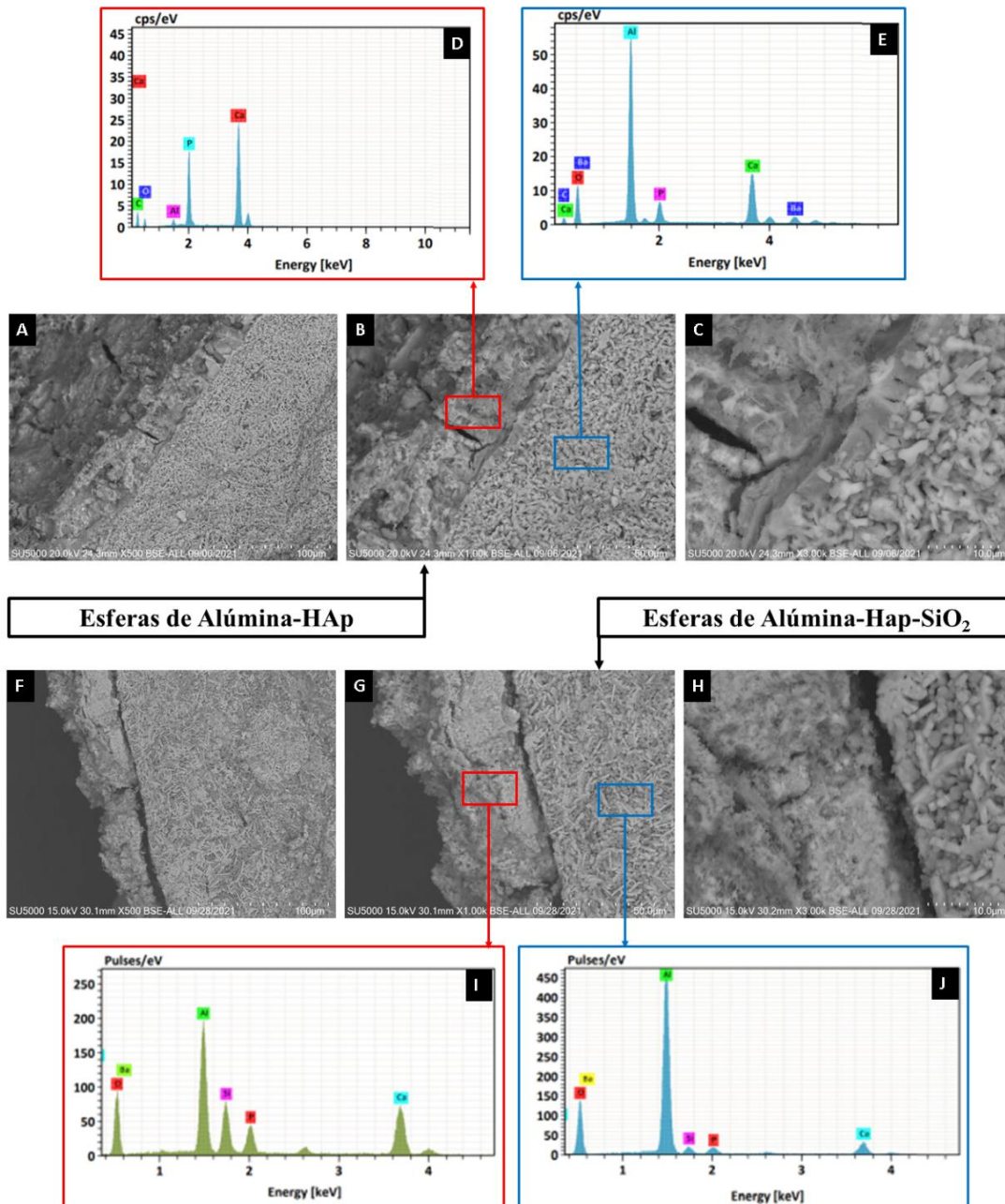


Figura 30. Esfera de alúmina-Hap: A-C) Micrografía SEM, D-E) Análisis microelemental EDS. Esferas de alumina-HAP-SiO₂: F-H) Micrografía SEM, I-J) Análisis microelemental EDS.

La Figura 31 muestra un mapeo de distribución elemental de las esferas con recubrimiento de hidroxiapatita, se puede observar que el recubrimiento está formado por fósforo y calcio y el núcleo de la esfera está compuesto por aluminio. También se observa que el recubrimiento de hidroxiapatita tiende a migrar dentro de la esfera, lo que favorece la adhesión del recubrimiento a la esfera de alúmina. Las esferas con el recubrimiento de hidroxiapatita-sílice no presenta migración del sílice a la esfera de alúmina como se observa en la Figura 32, por lo que no existe buena adhesión del recubrimiento a la esfera.

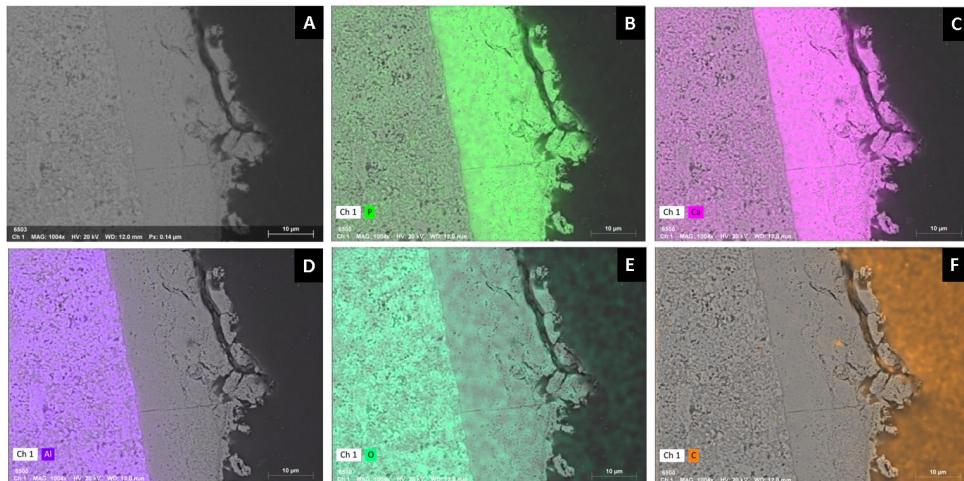


Figura 31. Mapeo de distribución elemental de esfera de alúmina-HAP. A) Micrografía, B) Fósforo, C) Calcio, D) Aluminio, E) Oxígeno y F) Carbono.

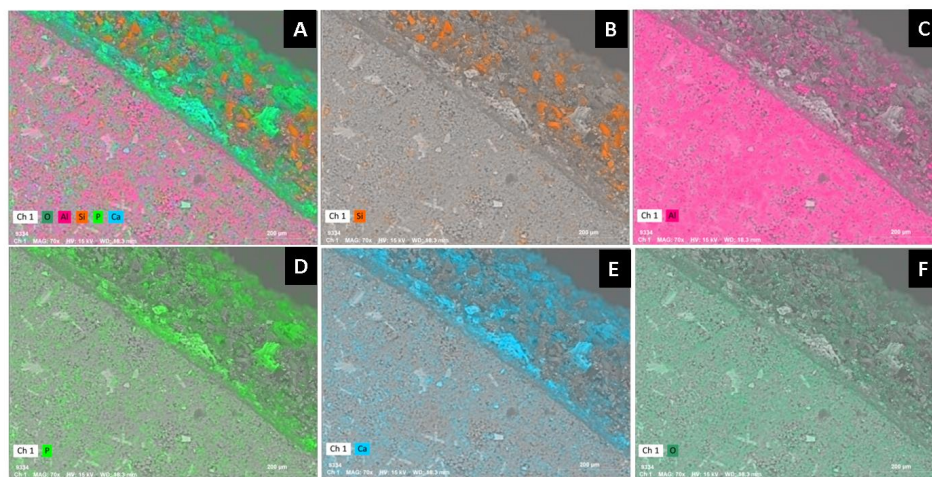


Figura 32. Mapeo de distribución elemental de esferas de alúmina-HAP-SiO₂. A) Micrografía, B) Silicio, C) Aluminio, D) Fósforo, E) Calcio y F) Oxígeno.

Mediante fisorción de nitrógeno se determinaron las isothermas de adsorción, empleando el método BET, se determinaron las propiedades texturales de las esferas con el recubrimiento. En la Figura 33 se muestran las isothermas para las esferas de alúmina con recubrimiento de hidroxiapatita (A) e hidroxiapatita-sílice (B), ambas isothermas presenta una forma de isoterma tipo 3 según la IUPAC donde la interacción adsorbato-adsorbato es más grande en comparación con la interacción adsorbato-sorbente. La isoterma de la esfera de alúmina con recubrimiento de hidroxiapatita-sílice presenta histéresis, característico de adsorción de materiales mesoporosos específicos que muestran la condensación del poro (Al-Ghouti *et al.*, 2020). En el cuadro 10 se presentan las propiedades texturales, el área específica de la esfera aumenta de 0.66 a 0.96 m²/g con el recubrimiento de hidroxiapatita y a 1.05 m²/g con el recubrimiento de hidroxiapatita-sílice, el volumen de poro y el tamaño de poro también aumentan con el recubrimiento.

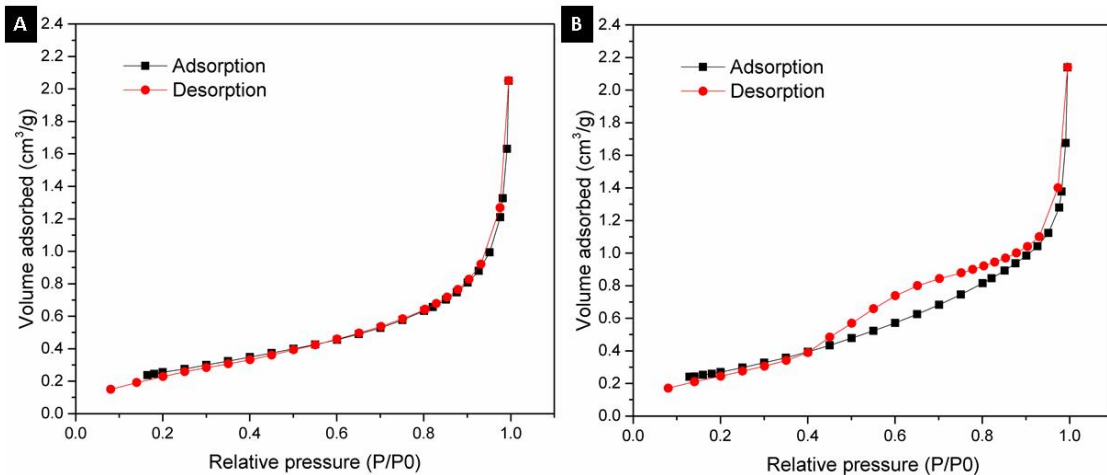


Figura 33. Isotherma de adsorción-desorción de N₂. A) Esfera de alúmina-HAp y B) Esfera de alúmina-HAp-SiO₂.

Cuadro 10. Propiedades texturales de esferas

Material	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
Alúmina	0.66	0.00166	10.19
A-HAp	0.96	0.00317	13.24
A-HAp-SiO ₂	1.05	0.00331	12.61

En la Figura 34 se muestran curvas de pH vs potencial zeta de las esferas de alúmina y con los recubrimientos de hidroxiapatita e hidroxiapatita-sílice. La esfera de alúmina tiene un punto isoeléctrico a 2.5 y una carga negativa a pH 5, Cuando se le da el recubrimiento de hidroxiapatita el punto isoeléctrico del material se recorre a un pH de 4.2 y mantiene una carga negativa a pH 5, el recubrimiento de hidroxiapatita-sílice el punto isoeléctrico se recorre hasta 6 y su carga a pH 5 es positiva.

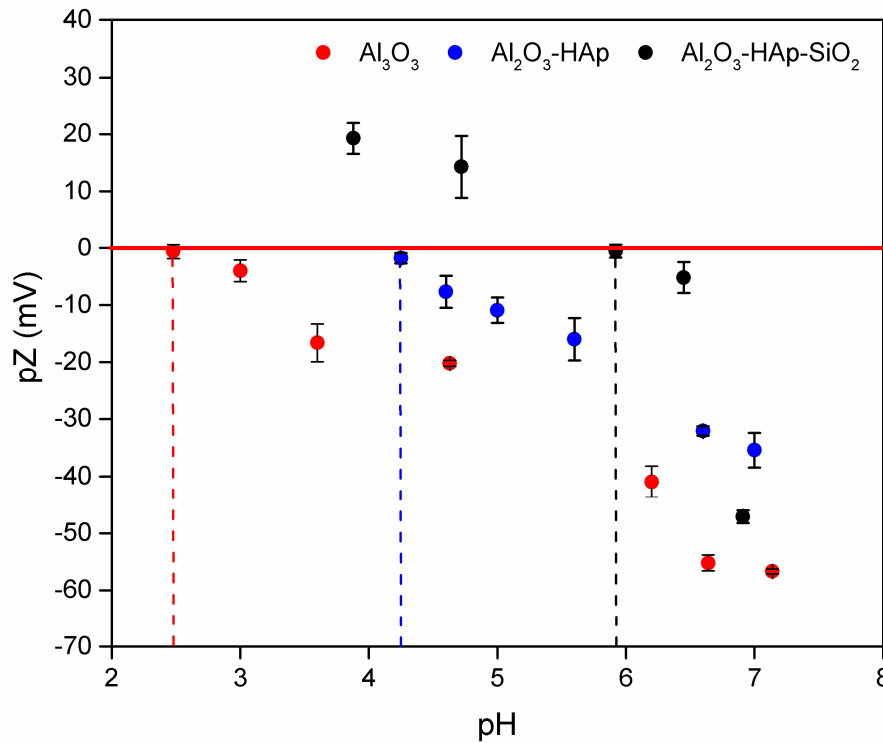


Figura 34. Curva de pH vs potencial zeta de esferas de Al₂O₃-HAp y Al₂O₃-HAp-SiO₂.

La cantidad de sitios activos ácidos y básicos se determinó en las esferas de alúmina y con los recubrimientos de hidroxiapatita e hidroxiapatita-sílice como se muestra en la Figura 26. Las esferas de alúmina presentan 0.064 meq/g de sitios ácidos y 0.430 meq/g de sitios básicos. Con el recubrimiento de hidroxiapatita los sitios incrementan a 0.306 y 1.442 meq/g para los sitios ácidos y básicos respectivamente, mientras que para el recubrimiento de hidroxiapatita-sílice incrementan a 0.202 y 0.968 meq/g de sitios ácidos y básicos respectivamente. Las esferas de alúmina con el recubrimiento de hidroxiapatita-sílice presentan una carga superficial positiva a pH 5 lo que no es favorable en los procesos de adsorción de metales pesados por la repulsión de cargas, además presentó menor cantidad de sitios activos en comparación con el recubrimiento de solo hidroxiapatita. El recubrimiento con sílice no muestra buena adhesión a la esfera de alúmina y se desprende con facilidad. Debido a que el recubrimiento de hidroxiapatita-sílice no muestra propiedades fisicoquímicas favorables para los procesos de adsorción de metales se eligió el recubrimiento de hidroxiapatita para llevar a cabo la funcionalización con nanopartículas de plata.

Capacidad adsorbente de Cd (II) de esferas de de Alúmina-Hidroxiapatita

La capacidad adsorbente de Cd (II) de las esferas de alúmina con el recubrimiento de hidroxiapatita se determinó mediante una cinética e isoterma de adsorción como se muestra en la Figura 35. Mediante la cinética de la Figura 35A se estableció que es suficiente dos días para que el material llegue al equilibrio. Se aplicaron cuatro modelos cinéticos para describir el mecanismo de adsorción de Cd (II) sobre las esferas de alúmina-HAp, los parámetros cinéticos calculados se muestran en el Cuadro 11. De acuerdo con el criterio de menor porcentaje de desviación, el modelo de pseudo segundo orden describe mejor los datos. El modelo de pseudo segundo orden describe la tasa de reacción de adsorción con sitios energéticamente heterogéneos dependientes del adsorbente; se considera un modelo de quimisorción (Mercado-Borrayo, 2014).

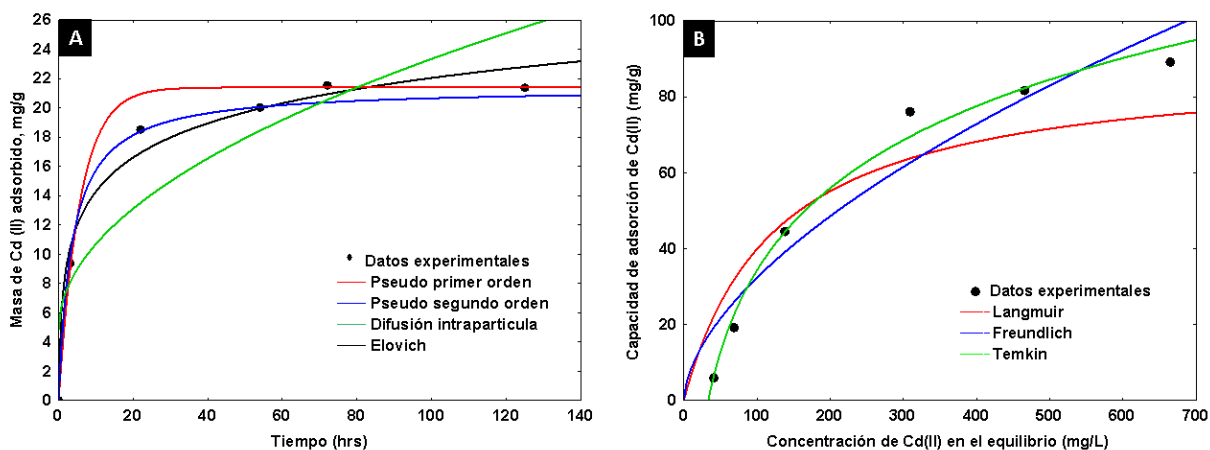


Figura 35. Adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina-HAp: A) Modelos cinéticos de adsorción, B) Isotherma de equilibrio de adsorción.

Cuadro 11. Parámetros cinéticos calculados de adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina-HAp.

Pseudo primer orden	$K_1(\text{min}^{-1})$	0.174
	%D	5.46
	R^2	0.978
Pseudo segundo orden	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1})$	0.012
	%D	2.55
	R^2	0.995
Elovich	$(\text{mg g}^{-1}\text{min})$	51.67
	(g mg^{-1})	0.12
	%D	5.66
	R^2	0.984
Difusión intraparticula	$K_D (\text{mg/g/min})$	1.85
	I	4.83
	%D	14.67
	R^2	0.812

En la Figura 35B se muestra la isoterma de adsorción, se aplicaron tres modelos para describir la adsorción de Cd (II) en las esferas de alúmina con recubrimiento de hidroxiapatita, los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en el Cuadro 12. Los modelos con menor porcentaje de desviación fueron el modelo de Freundlich y Temkin. La isoterma de Freundlich puede describir la adsorción reversible no ideal de múltiples capas en una superficie heterogénea. (Sahoo y Prelot, 2020). El modelo de Temkin asume que el calor de adsorción (H_{ads}) de todas las moléculas

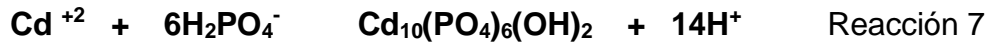
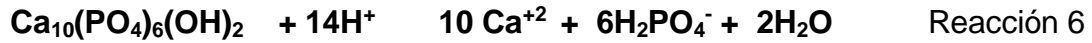
en la capa disminuye linealmente debido a las interacciones adsorbente-adsorbato y la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de enlace (Al-Ghouti *et al.*, 2020; Mercado-Borrayo *et al.*, 2014).

La capacidad máxima de adsorción de Cd⁺² sobre las esferas de alúmina con recubrimiento de hidroxiapatita fue de 89.37 mg/g con su respectiva adsorción de 158 ppm de Cd⁺². La capacidad adsorbente de las esferas de Alúmina incremento 1.62 veces con el recubrimiento de hidroxiapatita que es de 2.09±1 mg por esfera.

Cuadro 12. Parámetros de isothermas de adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina-HAp.

Langmuir	b (L/mg)	0.008
	%D	23.05
	R ²	0.854
Freundlich	K _F (mg/g)	2.182
	1/n	1.708
	%D	15.40
	R ²	0.916
Temkin	K _T (L/g)	0.030
	b	34.5
	%D	6.29
	R ²	0.987

El mecanismo de adsorción de las esferas de alúmina con recubrimiento de hidroxiapatita está dominado por interacciones químicas, el mecanismo de adsorción de la hidroxiapatita se puede dar por tres vías: 1) Complejación superficial entre el grupo fosfato (sitio ácido) y el Cd⁺² como se muestra en la reacción 4, 2) Intercambio iónico entre el Ca⁺² en la estructura de la hidroxiapatita por el Cd⁺² como se muestra en la reacción 5, el intercambio iónico se ve favorecido en medios alcalinos y 3) Disolución-Precipitación, en medios ácidos se solubiliza la hidroxiapatita (reacción 6) provocando la complejación de los iones fosfatos y el Cd⁺², que precipitan en forma de cristales de fosfato metálico como se muestra en la reacción 7 (Ibrahim *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2020).



La hidroxiapatita sintetizada tiene un punto isoeléctrico a pH de 5.37, por lo que a pH 5 la hidroxiapatita se solubiliza y adsorbe Cd (II) por el mecanismo de disolución-precipitación, sin embargo, al recubrir la esfera de alúmina con la hidroxiapatita, la hidroxiapatita se difunde dentro de la esfera de alúmina induciendo una fuerte interacción entre ambos componentes, provocando un desplazamiento del punto isoeléctrico a pH de 4.2, lo que disminuye o anula la disolución de la hidroxiapatita, por lo tanto al impedir la disolución de la hidroxiapatita se provoca la adsorción de Cd^{+2} por otros mecanismos. La hidroxiapatita en medio acuoso tiende a subir el pH de la solución debido a la adsorción de H^+ como se muestra en la Figura 36, ajustes en el pH de la solución a pH 5, no disminuyen la interacción básica de la hidroxiapatita. El medio circundante tiende a tener pH básico lo que favorece el proceso de intercambio iónico entre el Ca^{+2} por el Cd^{+2} .

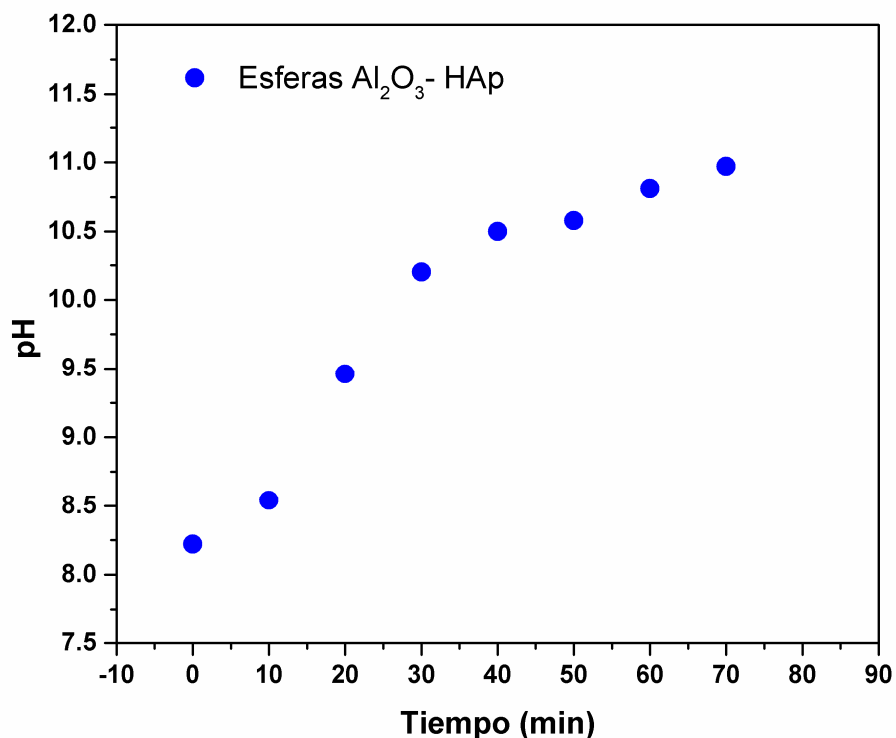


Figura 36. Cambio de pH en solución acuosa por esferas de alúmina-HAp.

En la Figura 37 se muestra el espectro infrarrojo de las esferas de alúmina con hidroxiapatita (espectro negro), el espectro muestra las bandas características de las esferas de $-Al_2O_3/Ba- -Al_2O_3$ con la adición de tres bandas de menor intensidad a 1094 , 1036 y 1005 cm^{-1} correspondientes a los enlaces P-O del grupo fosfato en la hidroxiapatita. La menor intensidad de las bandas del grupo fosfato se relaciona con el porcentaje de 5 % en peso de hidroxiapatita en la esfera de alúmina. El espectro rojo muestra las esferas después del proceso de adsorción, el espectro muestra cambios en la región de los 1400 cm^{-1} , presentando dos bandas a 1357 y 1418 cm^{-1} . La banda a 1357 cm^{-1} puede ser atribuida al grupo funcional CO_3^{2-} (Poinem *et al.*, 2016), la banda a 1418 cm^{-1} se atribuye a los enlaces C O del $CdCO_3$ (Jiang *et al.*, 2021). Es posible la formación de carbonato de cadmio debido a que no se eliminó la presencia de CO_2 en la solución. En la Figura 38 se muestran micrográficas SEM de la superficie de las esferas antes y

después del proceso de adsorción de Cd^{2+} , sin presentarse cambios en la microestructura.

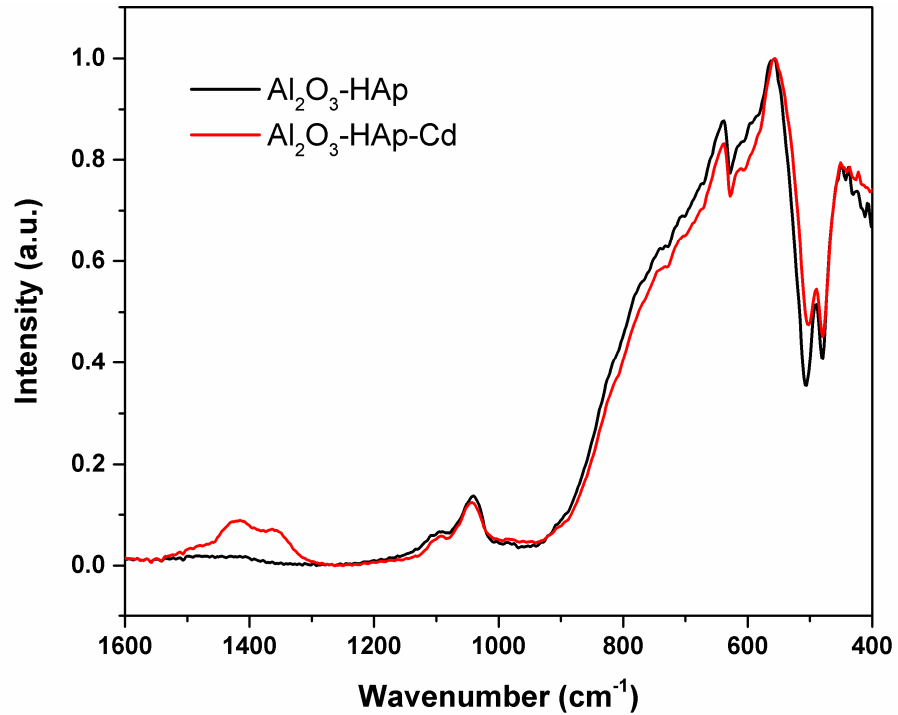


Figura 37. Espectro infrarrojo de esferas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HAp}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HAp-Cd}$.

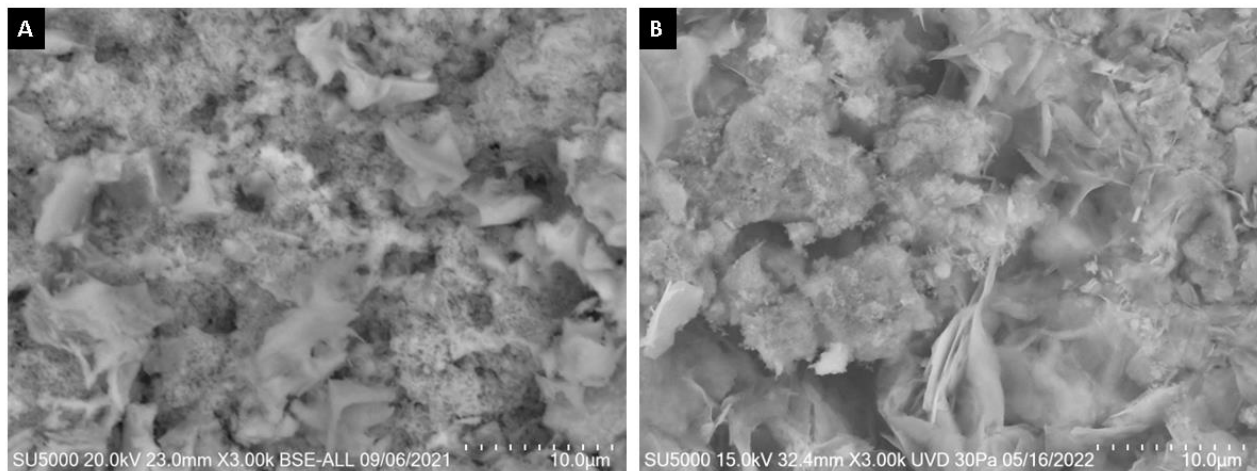


Figura 38. Micrografía de superficie de esferas: A) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HAp}$ y B) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HAp-Cd}$.

Esferas de Alúmina-Hidroxiapatita funcionalizadas con NpsAg

Las esferas de Alúmina-hidroxiapatita fueron funcionalizadas con tres concentraciones de nanopartículas de plata (0.5, 2.5 y 5.0 mM). En la Figura 39 se muestran fotografías de las esferas por microscopía óptica. Cuando las esferas son dopadas con una concentración de 0.5 mM, la esfera toma una coloración amarilla, cuando se incrementa la concentración a 2.5 mM las esferas se observan café y con una concentración de 5.0 mM la esfera se observa café oscuro. A mayor concentración de dopado, la esfera absorbe mayor cantidad de nanopartículas por lo que el cambio en la coloración es mayor y más intenso.

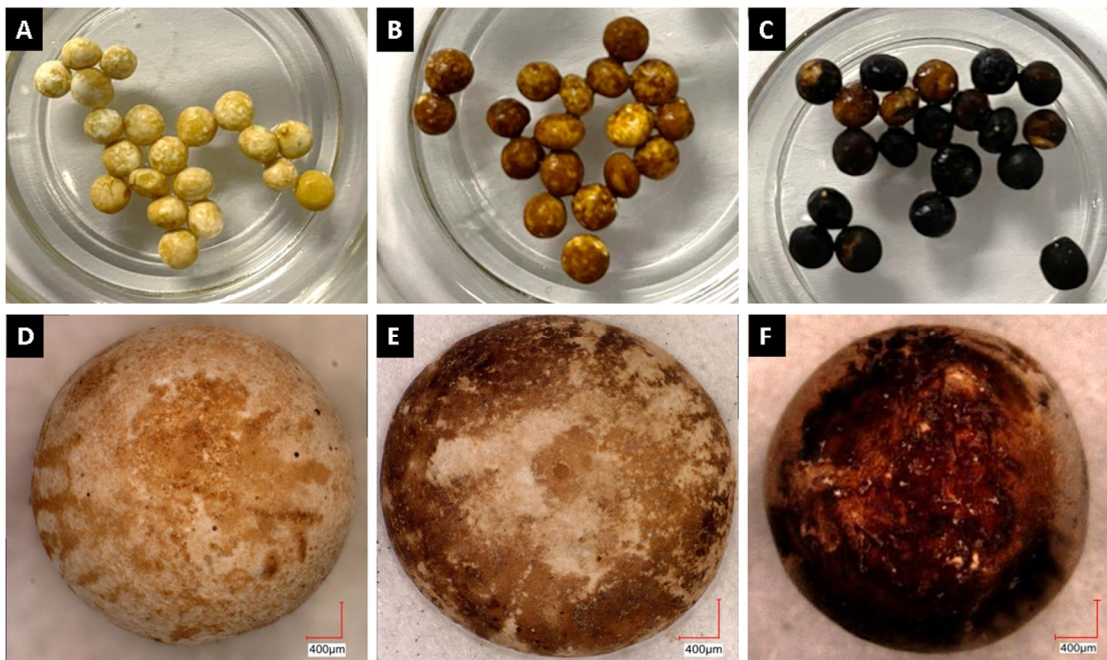


Figura 39. Imágenes por microscopía óptica de esferas de alúmina-HAp funcionalizadas con nanopartículas de plata a concentraciones de: A y D) 0.5 mM, B y E) 2.5 mM y C y F) 5.0 mM.

Se determinaron los sitios activos presentes en las esferas funcionalizadas con nanopartículas de plata. Los sitios ácidos aumentaron de 0.306 a 2.205 meq/g y los sitios básicos disminuyeron de 1.442 a 0.462 meq/g como se observa en la Figura 40. La disminución de los sitios básicos en las esferas con hidroxiapatita se atribuye a la adsorción de las nanopartículas de plata con carga negativa en los

sitios básicos de la hidroxiapatita, ocupados estos sitios ya no están disponibles por lo que disminuyen y no son cuantificados.

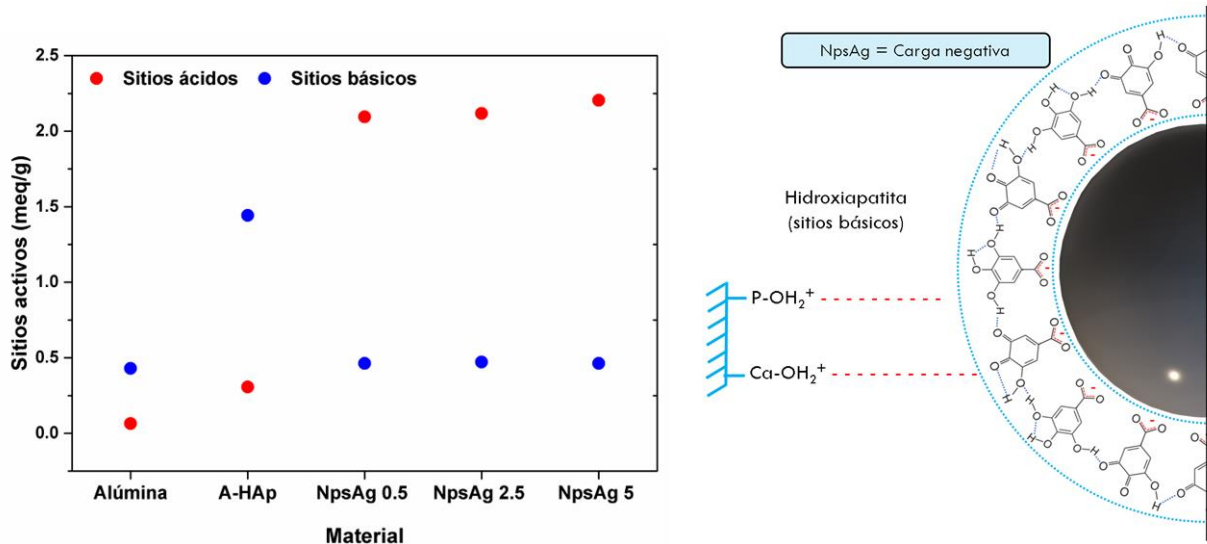


Figura 40. Sitios activos de esferas funcionalizadas y esquema de adsorción de NpsAg en sitios básicos de hidroxiapatita.

La cuantificación de las esferas se muestra en el cuadro 13. El recubrimiento de hidroxiapatita sobre las esferas de alúmina incrementa la cantidad de sitios activos en el material y permite la funcionalización con nanopartículas. La funcionalización con nanopartículas incrementa la cantidad de sitios ácidos y disminuye la cantidad de sitios básicos, lo que favorece la adsorción de sustancias básicas.

Cuadro 13. Cuantificación de sitios activos en esferas

Material	Sitios ácidos (meq/g)	Sitios básicos (meq/g)
Alúmina	0.064	0.430
Alúmina-HAp	0.306	1.442
Alúmina-HAp-SiO ₂	0.202	0.968
A-HAp-NpsAg 0.5 mM	2.095	0.462
A-HAp-NpsAg 2.5 mM	2.117	0.472
A-HAp-NpsAg 5.0 mM	2.205	0.462

Capacidad adsorbente de Cd (II) de esferas de alúmina-hidroxiapatita funcionalizadas con NpsAg

Se realizaron experimentos cinéticos y de equilibrio de adsorción de Cd (II) para las esferas de alúmina con recubrimiento de hidroxiapatita funcionalizadas con nanopartículas de plata (0.5, 2.5 y 5.0 mM) como se muestra en la Figura 41. Se aplicaron cuatro modelos cinéticos para describir el mecanismo de adsorción de Cd (II) sobre las esferas funcionalizadas, los parámetros cinéticos calculados se muestran en el Cuadro 14. El modelo que describe mejor los datos experimentales de las esferas a las tres concentraciones de nanopartículas es el modelo de pseudo segundo orden de acuerdo con el menor porcentaje de desviación. El modelo de pseudo segundo orden describe la tasa de reacción de adsorción con sitios energéticamente heterogéneos dependientes del adsorbente; se considera un modelo de quimisorción con la formación de enlaces covalentes entre el adsorbente y el adsorbato (Mercado-Borrayo, 2014).

Para los estudios de equilibrio de adsorción se aplicaron tres modelos para describir la adsorción de Cd (II) sobre las esferas funcionalizadas, los parámetros obtenidos se muestran en el Cuadro 15. El modelo con menor porcentaje de desviación fue el modelo de Freundlich para las tres concentraciones. La isoterma de Freundlich puede describir la adsorción reversible no ideal de múltiples capas en una superficie heterogénea y cuando se tiene un valor de $1/n$ superior a 1 se trata de una adsorción cooperativa (Sahoo y Prelot, 2020). Las esferas funcionalizadas con NpsAg 5.0 mM poseen una capacidad máxima de adsorción de 168.67 mg/g correspondiente a la adsorción de 267 ppm de cadmio. La funcionalización de las esferas de Alúmina-Hidroxiapatita con 5.0 mM de nanopartículas de plata incrementa 1.88 veces la capacidad adsorbente de Cd⁺².

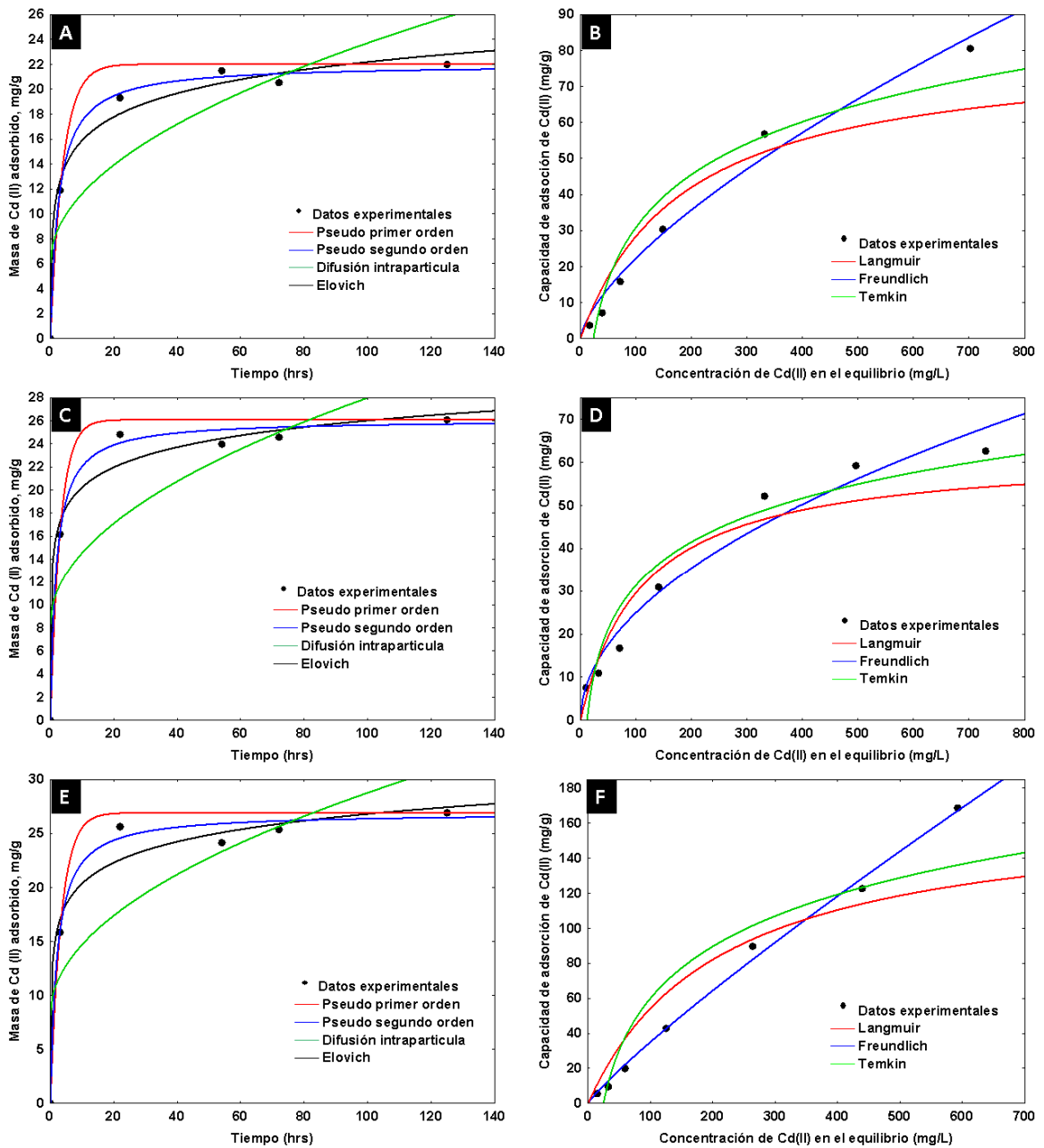


Figura 41. Adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina-HAp-NpsAg, Modelos cinéticos de adsorción: A) 0.5, C) 2.5 y E) 5.0 mM, Isoterma de equilibrio de adsorción: B) 0.5, D) 2.5 y F) 5 mM

Cuadro 14. Parámetros cinéticos de adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina, A-HAp y A-HAp-NpsAg (0.5, 2.5 y 5.0 mM).

Parámetros cinéticos	A-Hap-NpsAg				
	Al ₂ O ₃	A-HAp	0.5 mM	2.5 mM	5 mM
Pseudo primer orden					
K ₁	0.149	0.1749	0.2536	0.3219	0.2943
%D	4.90	5.46	4.91	4.05	4.50
R ²	0.9932	0.9783	0.9747	0.9834	0.9787
Pseudo segundo orden					
K ₂	0.015	0.0129	0.0173	0.0208	0.0177
%D	4.67	2.55	2.12	2.69	3.27
R ²	0.9878	0.9950	0.9970	0.9938	0.9906
Difusión intrapartícula					
K _D	1.478	1.8505	1.7692	1.9666	2.0566
I	3.748	4.8341	6.0073	8.3102	8.1940
%D	12.09	14.67	16.14	16.00	15.27
R ²	0.7841	0.8123	0.7577	0.6822	0.6985
Elovich					
	30.654	51.670	206.45	1804.01	918.68
	0.151	0.1279	0.1584	0.1727	0.1549
%D	8.63	5.66	4.89	4.64	5.40
R ²	0.9653	0.9846	0.9882	0.9826	0.9773

Cuadro 15. Parámetros de isotermas de adsorción de Cd (II) en esferas de alúmina, A-HAp y A-HAp-NpsAg (0.5, 2.5 y 5.0 mM).

Parámetros	A-Hap-NpsAg				
	Al ₂ O ₃	A-HAp	0.5 mM	2.5 mM	5.0 mM
Langmuir					
K _L (L/mg)	0.0036	0.0080	0.0054	0.0089	0.0047
%D	36.17	23.05	22.59	19.09	34.03
R ²	0.8670	0.8541	0.9062	0.9240	0.8766
Freundlich					
K _F (mg/g)	0.1404	2.1824	0.9812	2.4427	0.6176
1/n	1.092	1.708	1.474	1.981	1.140
%D	3.83	15.40	7.98	11.17	5.04
R ²	0.9988	0.9167	0.9812	0.9663	0.9952
Temkin					
K _T (L/g)	0.0363	0.0300	0.0430	0.0847	0.0407
B (J/mol)	76.1305	34.5	50.892	73.412	25.189
%D	43.75	6.29	22.69	18.32	36.85
R ²	0.8366	0.9879	0.9252	0.9229	0.8757

La funcionalización de las esferas de alúmina-HAp con nanopartículas de plata aumenta la capacidad adsorbente de Cd⁺² debido a que incrementa los sitios ácidos de unión. El agente estabilizador (ácido gálico) presenta tres grupos

hidroxilo, en los cuales, el cadmio puede formar interacciones y dar la formación de un complejo metal-ligando como se esquematiza en la Figura 42.

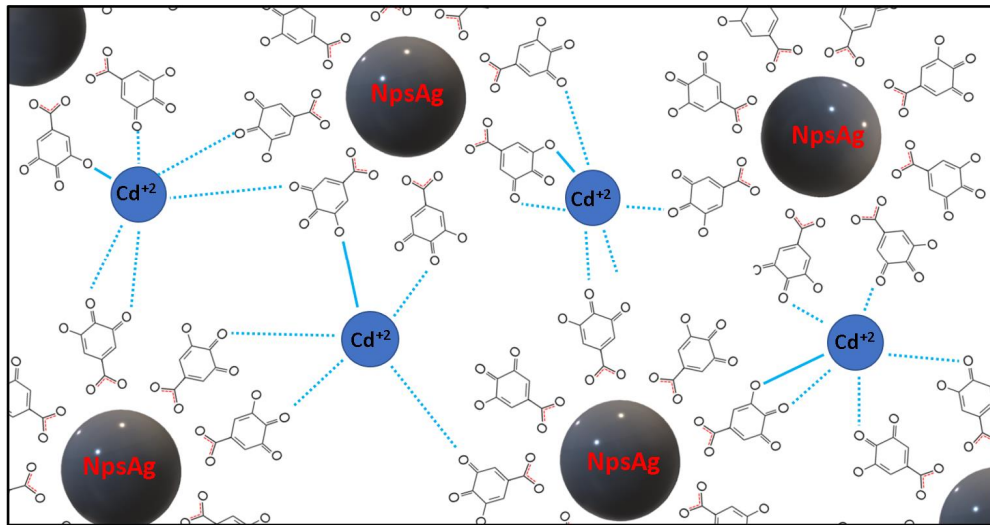


Figura 42. Esquemática de la formación del complejo metal-ligando en el mecanismo de adsorción de Cd²⁺ sobre esferas funcionalizadas con nanopartículas de plata.

En la Figura 43 se muestran micrografías SEM de la superficie de las esferas antes y después del proceso de adsorción de Cd²⁺ se observan cambios en su morfología inicial, debido a una disminución de los poros.

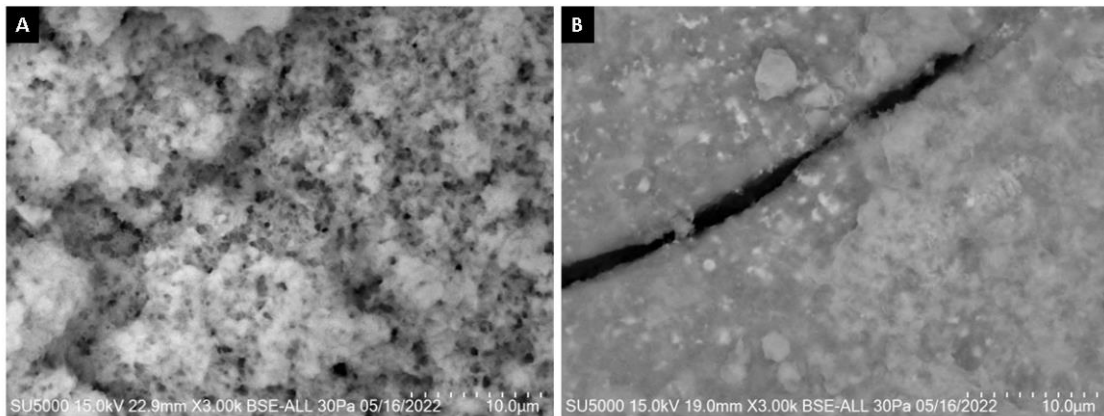


Figura 43. Micrografía de superficie de esferas: A) Al₂O₃-HAp y B) Al₂O₃-HAp-Cd.

En el cuadro 14, en los parámetros cinéticos en el modelo de Elovich se observa un incremento en la constante de velocidad de adsorción () conforme la esfera de alúmina es recubierta con hidroxiapatita y cuando es funcionalizada con NpsAg lo que indica que el proceso de adsorción es favorecido con el recubrimiento de hidroxiapatita y aún más al ser funcionalizado con NpsAg, por el contrario, la constante de desorción () posee valores muy bajo, lo que indica que hay poca o nula desorción. Las esferas de alúmina tienen una capacidad máxima de adsorción de 59.97 mg/g, cuando se le da el recubrimiento de hidroxiapatita la capacidad de adsorción aumenta a 89.37 mg/g y cuando el material es funcionalizado con nanopartículas de plata aumenta a 168.67 mg/g como se observa en la Figura 44.

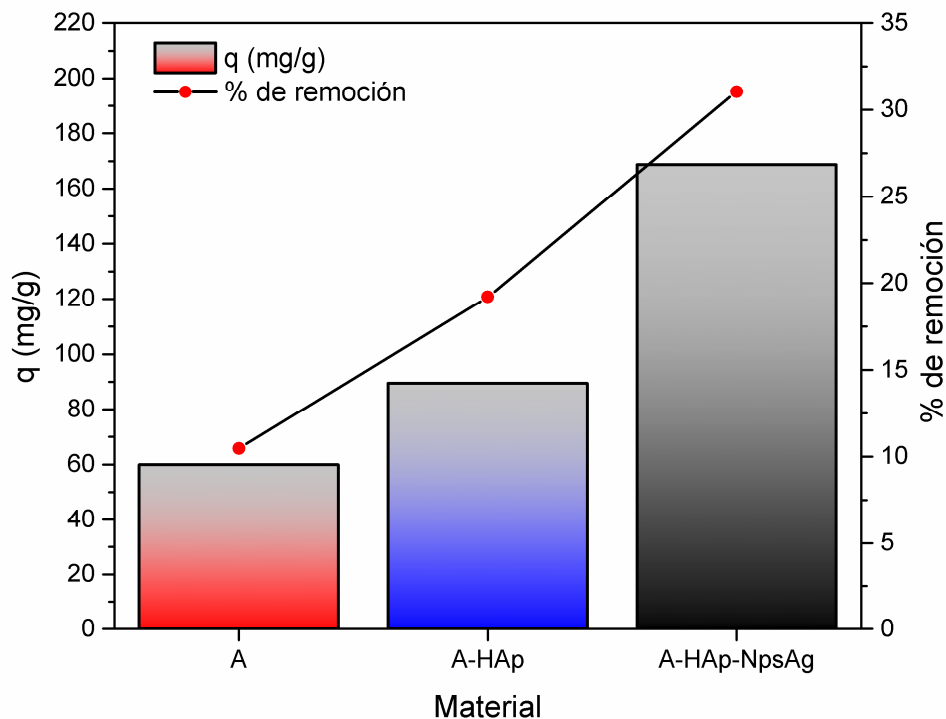


Figura 44. Capacidad máxima de adsorción de esferas de A (alúmina), A-HAp y A-HAp-NpsAg.

En el cuadro 16 se muestran varios estudios donde funcionalizan el material adsorbente con NpsAg y aumentan la capacidad adsorbente.

Cuadro 16. Aumento de capacidad adsorbente de diversos materiales con NpsAg.

Referencia	NpsAg	Capacidad adsorbente (mg/g)		
		Sin NpsAg	Con NpsAg	Aumentado
Presente estudio	Funcionalización en solución 5 mM	89.37	168.67	79.30
Van et al., 2018	Relación de impregnación del 0.5%	38.89	84.81	45.92
Nguyen et al., 2019	Relación de impregnación del 2 %	7.61	10.33	2.72
Nguyen et al., 2020	Relación de masa 3 %	7.38	9.87	2.49
Rohaizad et al., 2020	Impregnación en solución 100 mM	137.6	365	227.4
Akpomie et al., 2020	Impregnación en solución 25 mM	8.15	9.60	1.45

Actividad antibacterial de esferas

Las esferas de A-HAp-Cd, A-HAp-NpsAg 5.0 mM y A-HAp-NpsAg-Cd se sometieron a pruebas antimicrobianas por difusión en agar, las bacterias empleadas fueron tres Gram negativas (*E. coli*, *P. aeruginosa* y *E. faecalis*) y tres Gram positivas (*S. aureus*, *S. mutans* y *S. typhi*). Las tres esferas en cada bacteria no presentaron halo de inhibición como se muestra en la Figura 45.

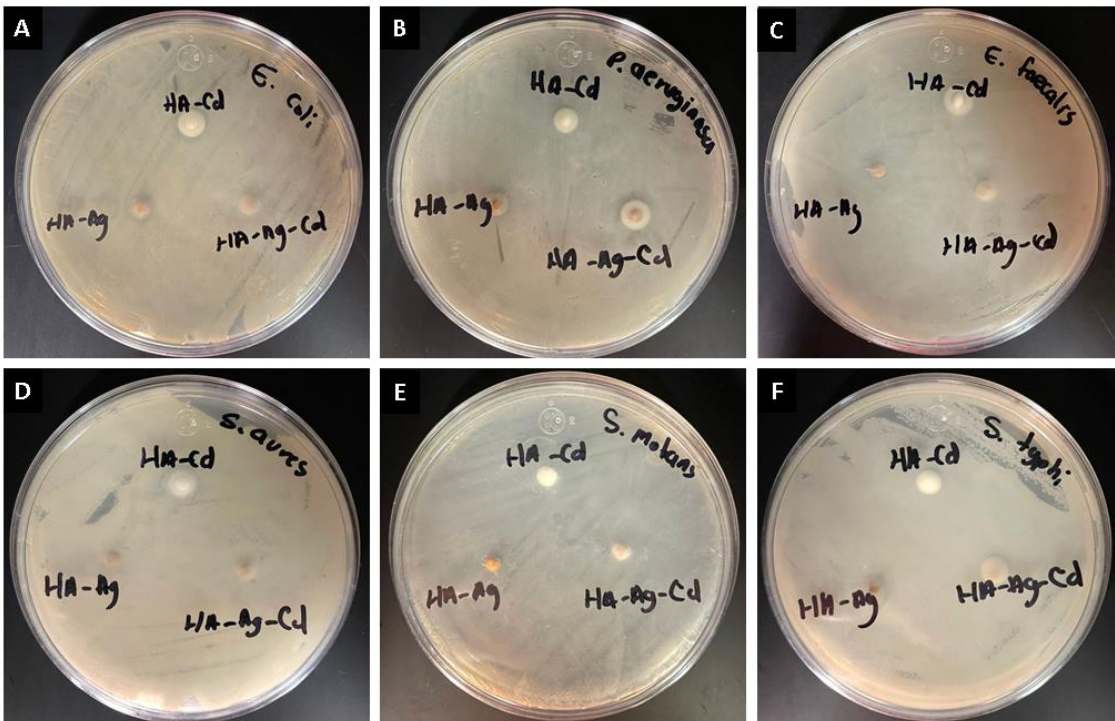


Figura 45. Prueba de difusión en agar de esferas A-Hap-Cd, A-Hap-NpsAg 5 mM y A-Hap-NpsAg-Cd para las bacterias: A) *E. coli*, B) *P. aeruginosa*, C) *E. faecalis*, D) *S. aureus*, E) *S. mutans* y F) *S. typhi*.

Se confirmó la ausencia de inhibición bacteriana mediante un ensayo de turbidimetría en donde se mide el crecimiento bacteriano midiendo la densidad óptica de la solución. La Figura 46 muestra el crecimiento bacteriano de *E. coli* (control) y en presencia de las esferas de A-HAp-Cd, A-HAp-NpsAg 5.0 mM y A-HAp-NpsAg-Cd, la curva de crecimiento del control muestra un crecimiento exponencial de 0 a 3 h y posteriormente se observa la fase estacionaria a partir de

las 4 h, este comportamiento de la curva es típica para el crecimiento bacteriano. Los tres tratamientos empleados no afectan el crecimiento bacteriano, ya que las curvas de crecimiento siguen el mismo comportamiento que el control, por lo que las esferas no poseen capacidad antibacterial.

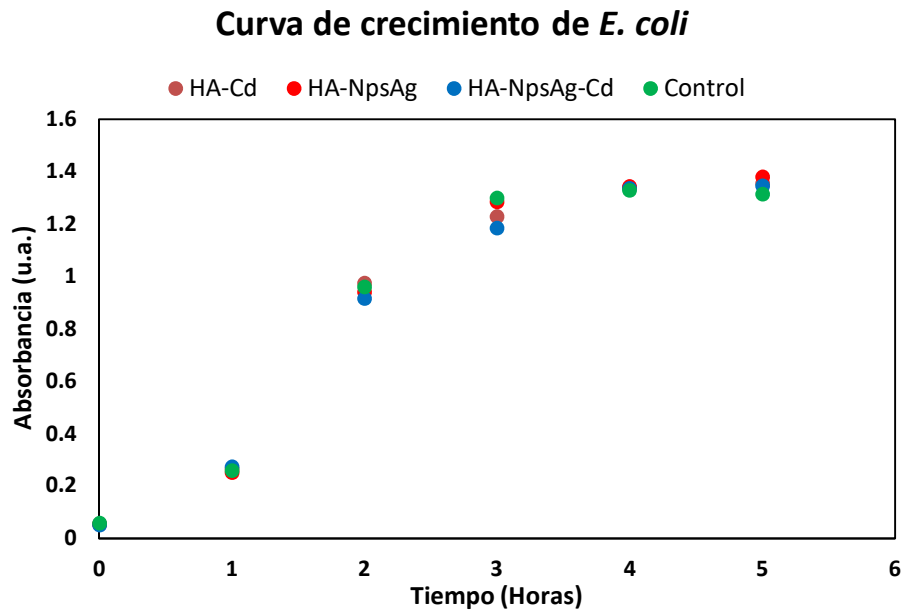


Figura 46. Curva de crecimiento de *E. coli* en presencia de esferas de A-HAp-Cd, A-HAp-NpsAg 5.0 mM y A-HAp-NpsAg-Cd.

Se realizó un ensayo de difusión en agar con polvos de HAp-Cd, HAp-NpsAg 5.0 mM y HAp-NpsAg-Cd como se observa en la Figura 47. La hidroxiapatita por sí sola no posee capacidad antibacterial, sin embargo, cuando se funcionalizada con NpsAg, las NpsAg le confieren capacidad inhibitoria, de igual manera, cuando la hidroxiapatita adsorbe Cd^{+2} , el metal le confiere capacidad antibacterial. Al momento de querer observar la sinergia entre la NpsAg y el cadmio se muestra una disminución en la capacidad antimicrobiana en comparación con el polvo HAp-Cd, siendo que el material funcionalizado con NpsAg posee mayor cantidad de cadmio. El halo de inhibición de cada material se muestra en la Figura 48.

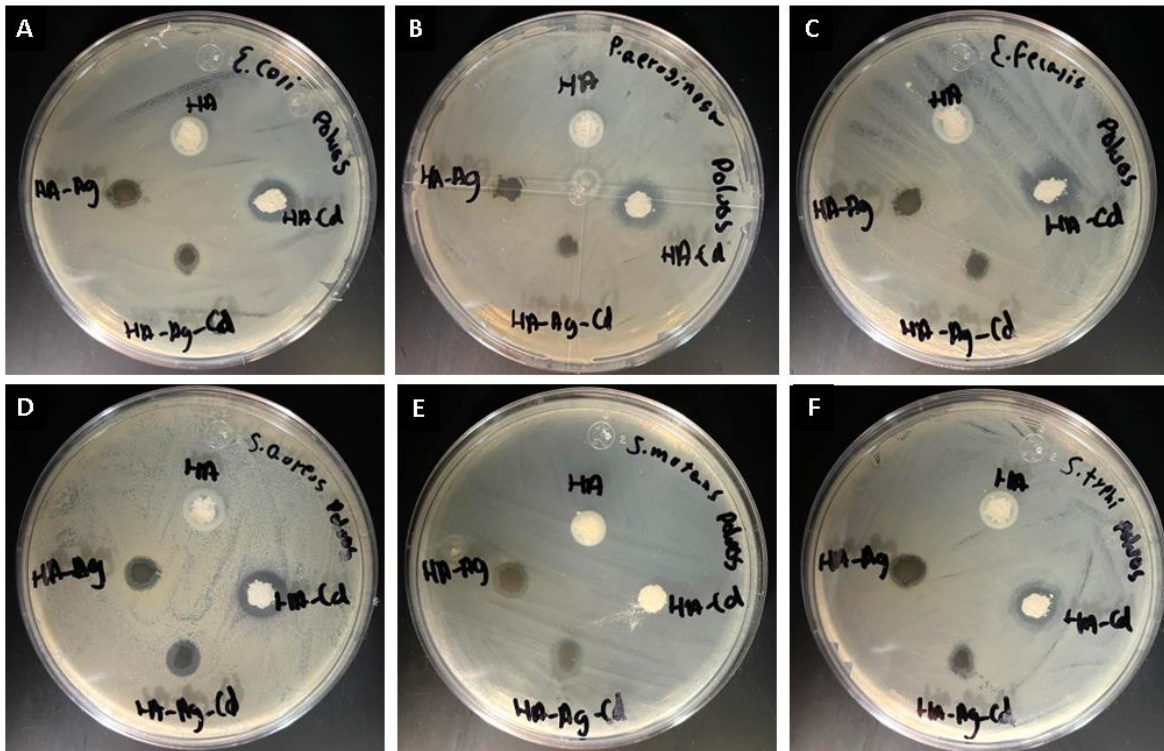


Figura 47. Prueba de difusión en agar de esferas HAp, HAp-Cd, HAp-NpsAg 5 mM y HAp-NpsAg-Cd para las bacterias: A) *E. coli*, B) *P. aeruginosa*, C) *E. faecalis*, D) *S. aureus*, E) *S. mutans* y F) *S. typhi*.

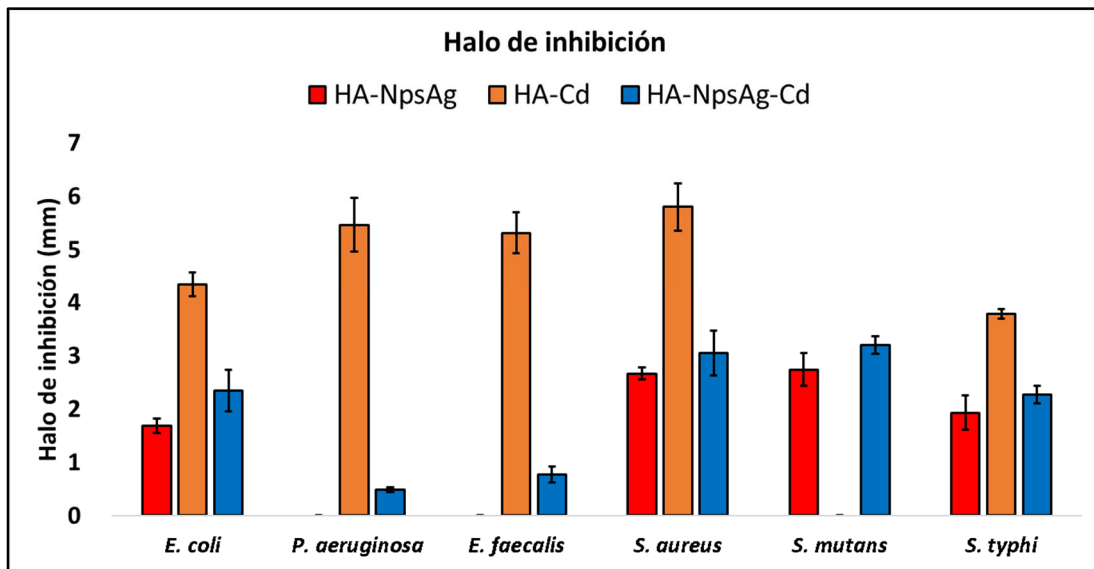


Figura 48. Halos de inhibición de HAp-Cd, HAp-NpsAg 5.0 mM y HAp-NpsAg-Cd.

Las esferas de A-HAp-Cd, A-HAp-NpsAg 5.0 mM y A-HAp-NpsAg-Cd no poseen capacidad antibacterial debido a la mayor densificación del material, la difusión de hidroxiapatita al interior de la esfera de Alúmina impide la solubilización y desprendimiento de la hidroxiapatita, el proceso de unión de Hap-NpsAg, Hap-Cd y NpsAg-Cd, involucra interacciones de unión fuertes, lo que inmoviliza a las NpsAg y al cadmio en el sustrato, impidiendo su liberación. Al encontrarse el material en forma de polvo no se tiene la solidez que da la esfera por lo que el material HAp-Cd y HAp-NpsAg presentan liberación de Cd y NpsAg respectivamente, sin embargo, la adsorción de Cd^{+2} en el material Hap-NpsAg se da por uniones fuertes entre las NpsAg y el Cd^{+2} provocando una menor liberación al medio y por ende una menor capacidad antibacterial. Al contener las nanopartículas de plata y/o metales en una matriz se obtiene una disminución significativa en la concentración de iones liberados al medio (Jiang *et al.*, 2020; Sotiriou *et al.*, 2012; Loher *et al.*, 2008) y, por ende, una menor capacidad antibacterial.

CONCLUSIONES

La funcionalización de la hidroxiapatita (HAp) con nanopartículas de plata (NpsAg) provoca un cambio en la carga superficial del material de 0 a -40.3 ± 1.3 mV a pH 5, estabilizando el compuesto.

La síntesis de las esferas de alúmina por el método de encapsulado iónico y un tratamiento térmico a 1500 °C provoca la formación de $-\text{Al}_2\text{O}_3$ y Ba- $-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Las esferas $-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ba}-\text{Al}_2\text{O}_3$ presentaron una carga superficial negativa que propicia una capacidad adsorbente de Cd^{+2} de 59.97 mg/g, propiedades que compiten y superan a materiales que poseen un área superficial elevada.

El tratamiento térmico utilizado en el recubrimiento de hidroxiapatita en las esferas de $-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ba}-\text{Al}_2\text{O}_3$ provoca la difusión de la hidroxiapatita al interior de la esfera, induciendo una fuerte interacción entre sus fases y provocando un desplazamiento del punto isoeléctrico a pH de 4.2, lo que disminuye o anula la disolución y desprendimiento de la hidroxiapatita.

El recubrimiento de la HAp en la esfera de alúmina incrementa el área superficial de 0.66 a 0.96 m^2/g , la cantidad de sitios activos ácidos de 0.064 a 0.306 meq/g y la capacidad de adsorción de Cd^{+2} a 89.37 mg/g incrementando su capacidad de adsorción en 1.62 veces.

La interacción de las nanopartículas de plata en la hidroxiapatita aumenta la cantidad de sitios activos ácidos de 0.306 a 2.205 meq/g y aumenta la capacidad de adsorción de Cd^{+2} a 168.67 mg/g incrementándose en 1.8 veces.

Las esferas de A-HAp-Cd, A-HAp-NpsAg 5.0 mM y A-HAp-NpsAg-Cd no poseen actividad antibacterial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ain, Q. U., Zhang, H., Yaseen, M., Rasheed, U., Liu, K., Subhan, S., & Tong, Z. **2020**. Facile fabrication of hydroxyapatite-magnetite-bentonite composite for efficient adsorption of Pb (II), Cd (II), and crystal violet from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 247, 119088.
- Akpomie, K. G., & Conradie, J. **2020**. Biogenic and chemically synthesized *Solanum tuberosum* peel. silver nanoparticle hybrid for the ultrasonic aided adsorption of bromophenol blue dye. *Scientific Reports*, 10(1), 1-18.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. **2020**. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 122383.
- Asencios, Y. J., & 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). *Applied Surface Science*, 258(24), 10002-10011.
- Baker-Austin, C., Wright, M. S., Stepanauskas, R., & McArthur, J. V. **2006**. Co-selection of antibiotic and metal resistance. *Trends in microbiology*, 14(4), 176-182.
- Bartkowiak, A., Suchanek, K., Menaszek, E., Szaraniec, B., Lekki, J., Perzanowski, M., & Marszałek, M. **2018**. Biological effect of hydrothermally synthesized silica nanoparticles within crystalline hydroxyapatite coatings for titanium implants. *Materials Science and Engineering, C*, 92, 88-95.
- Bazzi, W., Abou Fayad, A. G., Nasser, A., Haraoui, L. P., Dewachi, O., Abou-Sitta, G., ... & Matar, G. M. **2020**. Heavy metal toxicity in armed conflicts potentiates AMR in *A. baumannii* by selecting for antibiotic and heavy metal co-resistance mechanisms. *Frontiers in microbiology*, 11, 68.
- Boehm, H. P. **1994**. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- Botelho, C. M., Lopes, M. A., Gibson, I. R., Best, S. M., & Santos, J. D. **2002**. Structural analysis of Si-substituted hydroxyapatite: zeta potential and X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 13(12), 1123-1127.
- Centers for Disease Control and Prevention, **2013**. Detect and Protect Against Antibiotic Resistance Budget Initiative. Atlanta, GA

- Centers for Disease Control and Prevention, **2019**. Antibiotic Resistance Threats in the United States. Atlanta, GA.
- Chacón-Jiménez, L., & Rojas-Jiménez, K. **2020**. Resistencia a desinfectantes y su relación con la resistencia a los antibióticos. *Acta Médica Costarricense*, 62(1), 7-12.
- Chand, P., & 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. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(14), 10919-10929.
- Chaparro, F. C., & Reyes, R. Q. **2018**. Nanociencia, nanotecnología, nanomateriales. La Revolución Industrial del Siglo XXI. *Letras Con*Ciencia Tecno* Lógica*, 62-74.
- Das, M. R., Borah, J. M., Kunz, W., Ninham, B. W., & Mahiuddin, S. **2010**. Ion specificity of the zeta potential of γ -alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the γ -alumina. water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 482-491.
- Drah, A., Tomić, N. Z., Velić, Z., Marinković, A. D., Radovanović, Ž., Veličković, Z., & Janić-Heinemann, R. **2017**. Highly ordered macroporous γ -alumina prepared by a modified sol-gel method with a PMMA microsphere template for enhanced Pb²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺ removal. *Ceramics International*, 43(16), 13817-13827.
- Engwa, G. A., Ferdinand, P. U., Nwalo, F. N., & Unachukwu, M. N. **2019**. Mechanism and health effects of heavy metal toxicity in humans. *Poisoning in the modern world-new tricks for an old dog*, 10, 70-90.
- Fernández, F. H. A., & Salgado, H. R. N. **2016**. Gallic acid: review of the methods of determination and quantification. *Critical reviews in analytical chemistry*, 46(3), 257-265.
- Gangwar, J., Gupta, B. K., Tripathi, S. K., & Srivastava, A. K. **2015**. Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al₂O₃ nanostructures with different morphogenesis. *Nanoscale*, 7(32), 13313-13344.
- Granados-Correa, F., Corral-Capulin, N. G., Olgún, M. T., & Acosta-León, C. E. **2011**. Comparison of the Cd (II) adsorption processes between boehmite (γ -AlOOH) and goethite (α -FeOOH). *Chemical engineering journal*, 171(3), 1027-1034.

- He, C., & Xie, F. **2018**. Adsorption behavior of manganese dioxide towards heavy metal ions: surface zeta potential effect. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(3), 1-13.
- Herrera, A., Tejada-Tovar, C., & González-Delgado, Á. D. **2020**. Enhancement of cadmium adsorption capacities of agricultural residues and industrial fruit byproducts by the incorporation of Al₂O₃ nanoparticles. *ACS omega*, 5(37), 23645-23653.
- Ibrahim, M., Labaki, M., Giraudon, J. M., & Lamonier, J. F. **2020**. Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. *Journal of hazardous materials*, 383, 121139.
- Jaiswal, A., Verma, A., & Jaiswal, P. **2018**. Detrimental effects of heavy metals in soil, plants, and aquatic ecosystems and in humans. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 37(3).
- Jiang, X., Wang, X., Wang, Q., Xiao, X., Chen, J., Wang, M., & Shen, Y. **2021**. Efficient activation and electroreduction of carbon dioxide on an electrocatalyst cadmium carbonate. *ACS Applied Energy Materials*, 4(3), 2073-2080.
- Jiang, Y., Huang, J., Wu, X., Ren, Y., Li, Z., & Ren, J. **2020**. Controlled release of silver ions from AgNPs using a hydrogel based on konjac glucomannan and chitosan for infected wounds. *International journal of biological macromolecules*, 149, 148-157.
- Knez, M., Scholz, R., Nielsch, K., Pippel, E., Hesse, D., Zacharias, M., & Gösele, U. **2006**. Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect. *Nature materials*, 5(8), 627-631.
- Koju, N. K., Song, X., Wang, Q., Hu, Z., & Colombo, C. **2018**. Cadmium removal from simulated groundwater using alumina nanoparticles: behaviors and mechanisms. *Environmental Pollution*, 240, 255-266.
- Kwon, K. Y., Wang, E., Chung, A., Chang, N., & Lee, S. W. **2009**. Effect of salinity on hydroxyapatite dissolution studied by atomic force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(9), 3369-3372.
- Lavalley, J. C., & Benaissa, M. **1985**. Infrared study of surface modes on alumina. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 21, pp. 251-261). Elsevier.
- Lazic, B., Kahlenberg, V., Kaindl, R., & Kremenovi, A. **2009**. On the symmetry of Ba₃Al₂O₆. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies. *Solid State Sciences*, 11(1), 77-84

- Leyva Gómez, G. **2013**. Nanopartículas de plata: tecnología para su obtención, caracterización y actividad biológica. *Investigación en Discapacidad*, 2, 18-22.
- Liang, J., Liu, J., Yuan, X., Dong, H., Zeng, G., Wu, H., ... & He, Y. **2015**. Facile synthesis of alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes for simultaneous adsorption of cadmium ion and trichloroethylene. *Chemical Engineering Journal*, 273, 101-110.
- Lima, E. C. **2018**. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and environmental safety*, 150, 1-17.
- Liu, C., Liu, N., Li, X., He, X., Liu, X., Hu, B., & He, S. **2022**. Adsorption of Cd (II) on mesoporous Al₂O₃ prepared from high-aluminum fly ash. *Materials Research Express*.
- Loher, S., Schneider, O. D., Maienfisch, T., Bokorny, S., & Stark, W. J. **2008**. Microorganism-triggered release of silver nanoparticles from biodegradable oxide carriers allows preparation of self-sterilizing polymer surfaces. *Small*, 4(6), 824-832.
- López-Martínez, R. M. **2019**. Biorremediación: el poder en la naturaleza. *Revista de Biología Tropical*.
- Ma, K., Cui, H., Zhou, A., Wu, H., Dong, X., Zu, F., ... & Xu, Q. **2021**. Mesoporous hydroxyapatite: Synthesis in molecular self-assembly and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111164.
- Medellin-Castillo, N. A., Padilla-Ortega, E., Regules-Martínez, M. C., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., & Carranza-Alvarez, C. **2017**. Single and competitive adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions onto industrial chili seeds (*Capsicum annum*) waste. *Sustainable environment research*, 27(2), 61-69.
- Mercado-Borrayo, B. M., Schouwenaars, R., Litter, M. I., Montoya-Bautista, C. V., & Ramírez-Zamora, R. M. **2014**. Metallurgical slag as an efficient and economical adsorbent of arsenic. *In Water reclamation and sustainability* (pp. 95-114). Elsevier.
- Mercante, L. A., Andre, R. S., Schneider, R., Mattoso, L. H., & Correa, D. S. **2020**. Free-standing SiO₂/TiO₂. MoS₂ composite nanofibrous membranes as nanoadsorbents for efficient Pb (ii) removal. *New Journal of Chemistry*, 44(30), 13030-13035.

- Meski, S., Ziani, S., & Khireddine, H. **2010**. Removal of lead ions by hydroxyapatite prepared from the egg shell. *Journal of Chemical & Engineering*, 55(9), 3923-3928.
- Morterra, C., & Magnacca, G. **1996**. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catalysis Today*, 27(3-4), 497-532.
- Muñoz, G. **2012**. Estudio de las propiedades de recubrimientos de hidroxiapatita (HA) depositados por proyección térmica por llama y plasma sobre Ti-6Al-4V. *Journal de Ciencia e Ingeniería*, 4 (1), 43. 48.
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., & Das, S. K. **2009**. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions on activated alumina. *Journal of colloid and interface science*, 333(1), 14-26.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B., Mahjoub, O., & Sillanpää, M. **2017**. Remediation of Emerging Pollutants in Contaminated Wastewater and Aquatic Environments: Biomass - Based Technologies. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 45(5), 1700101.
- Nguyen, L. H., Nguyen, T. M. P., Van, H. T., Vu, X. H., Ha, T. L. A., Nguyen, T. H. V., ... & Nguyen, X. C. **2019**. Treatment of hexavalent chromium contaminated wastewater using activated carbon derived from coconut shell loaded by silver nanoparticles: batch experiment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(3), 1-14.
- Nguyen, T. M. P., Van, H. T., Nguyen, T. V., Ha, L. T., Vu, X. H., Pham, T. T., ... & Nguyen, X. C. **2020**. Phosphate adsorption by silver nanoparticles-loaded activated carbon derived from tea residue. *Scientific reports*, 10(1), 1-13.
- Nichita, C., Mikhailef, A. B. F., Vasile, E., & Stamatina, I. **2020**. Silver nanoparticles synthesis. Bioreduction with gallic acid and extracts from cyperus rotundus L. *Digest journal of nanomaterials and biostructures*, 15(2), 419-433.
- Nikoli, V., Tomi, N., Bugar, M., Soki, M., Marinkovi, A., Veličković, Z., & Kamberovi, Ž. **2021**. Amino-modified hollow alumina spheres: effective adsorbent for Cd²⁺, Pb²⁺, As (V), and diclofenac removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(21), 27174-27192.
- Nozaki, T., Arima, T., Idemitsu, K., & Inagaki, Y. **2011**. Synthesis of zirconia sphere particles based on gelation of sodium alginate. *Journal of nuclear materials*, 412(1), 184-189.

- Nugroho, S., Chen, Z. C., Kawasaki, A., & Jarligo, M. O. D. **2010**. Solid-state synthesis and formation mechanism of barium hexaaluminate from mechanically activated Al₂O₃. BaCO₃ powder mixtures. *Journal of alloys and compounds*, 502(2), 466-471.
- Organización Mundial de la Salud **2012**. Causes of death 2008 update. <https://www.who.int/features/qa/18/es/>
- Pai, S., Kini, S. M., Selvaraj, R., & Pugazhendhi, A. **2020**. A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101574.
- Pant, A. F., Özkasikci, D., Fürtauer, S., & Reinelt, M. **2019**. The effect of deprotonation on the reaction kinetics of an oxygen scavenger based on gallic acid. *Frontiers in chemistry*, 7, 680.
- Pathirana, C., Ziyath, A. M., Jinadasa, K. B. S. N., Egodawatta, P., Sarina, S., & Goonetilleke, A. **2019**. Quantifying the influence of surface physico-chemical properties of biosorbents on heavy metal adsorption. *Chemosphere*, 234, 488-495.
- Poinern, G. E. J., Brundavanam, S., Tripathy, S. K., Suar, M., & Fawcett, D. **2016**. Kinetic and adsorption behaviour of aqueous cadmium using a 30 nm hydroxyapatite based powder synthesized via a combined ultrasound and microwave based technique. *Physical Chemistry*, 6(1), 11-22.
- Priyadarsini, S., Mukherjee, S., & Mishra, M. 2018. Nanoparticles used in dentistry: A review. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, 8(1), 40. 43.
- Robinson, M., Pask, J. A., & Fuerstenau, D. W. **1964**. Surface charge of alumina and magnesia in aqueous media. *Journal of the American Ceramic Society*, 47(10), 516-520.
- Rodgers, K., McLellan, I., Peshkur, T., Williams, R., Tonner, R., Hursthouse, A. S., ... & Henriquez, F. L. **2019**. Can the legacy of industrial pollution influence antimicrobial resistance in estuarine sediments?. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 595-607.
- Rodríguez Rey, A., Cuéllar Luna, L., Maldonado Cantillo, G., & Suardiaz Espinosa, M. E. **2017**. Efectos nocivos del plomo para la salud del hombre. *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*, 35(3), 251-271.
- Rohaizad, A., Shahabuddin, S., Shahid, M. M., Rashid, N. M., Hir, Z. A. M., Ramly, M. M., ... & Aspanut, Z. **2020**. Green synthesis of silver nanoparticles from *Catharanthus roseus* dried bark extract deposited on graphene oxide for

- effective adsorption of methylene blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103955.
- Rohaizad, A., Shahabuddin, S., Shahid, M. M., Rashid, N. M., Hir, Z. A. M., Ramly, M. M., ... & Aspanut, Z. **2020**. Green synthesis of silver nanoparticles from *Catharanthus roseus* dried bark extract deposited on graphene oxide for effective adsorption of methylene blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103955.
- Rojek, J., Nosewicz, S., Ma dziarz, M., Kowalczyk, P., Wawrzyk, K., & Lumelskyj, D. **2017**. Modeling of a sintering process at various scales. *Procedia Engineering*, 177, 263-270.
- Roque-Ruiz, J. H., Garibay-Alvarado, J. A., Medellín-Castillo, N. A., & Reyes-López, S. Y. **2020**. Preparation of Electrospun Hydroxyapatite-Glass Fibers for Removal of Cadmium (Cd²⁺) and Lead (Pb²⁺) from Aqueous Media. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(10), 1-13.
- Roque-Ruiz, J. H., Medellín-Castillo, N. A., & Reyes-López, S. Y. **2019**. Fabrication of γ -alumina fibers by sol-gel and electrospinning of aluminum nitrate precursor solutions. *Results in Physics*, 12, 193-204.
- Rybalkina, O., Tsygurina, K., Melnikova, E., Mareev, S., Moroz, I., Nikonenko, V., & Pismenskaya, N. **2019**. Partial fluxes of phosphoric acid anions through anion-exchange membranes in the course of NaH₂PO₄ solution electro dialysis. *International journal of molecular sciences*, 20(14), 3593.
- S. Mahdavi, M. Jalali, A. Afkhami, **2015**. Heavy metals removal from aqueous solutions by Al₂O₃ nanoparticles modified with natural and chemical modifiers, *Clean Technol. Environ. Policy*. 17 85. 102.
- Sadhukhan, S., Ghosh, T. K., Roy, I., Rana, D., Bhattacharyya, A., Saha, R., ... & Chattopadhyay, D. **2019**. Green synthesis of cadmium oxide decorated reduced graphene oxide nanocomposites and its electrical and antibacterial properties. *Materials Science and Engineering*, C, 99, 696-709.
- Sahoo, T. R., & Prelot, B. **2020**. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. In *Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants* (pp. 161-222). Elsevier.
- Santos, C. J. E., Wei, T. S., Cho, B., & Kriven, W. M. **2013**. A forming technique to produce spherical ceramic beads using sodium alginate as a precursor binder phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(11), 3379-3388.

- Shokry, H., & Hamad, H. **2016**. Effect of superparamagnetic nanoparticles on the physicochemical properties of nano hydroxyapatite for groundwater treatment: adsorption mechanism of Fe (II) and Mn (II). *RSC advances*, 6(85), 82244-82259.
- Sotiriou, G. A., Meyer, A., Knijnenburg, J. T., Panke, S., & Pratsinis, S. E. **2012**. Quantifying the origin of released Ag⁺ ions from nanosilver. *Langmuir*, 28(45), 15929-15936.
- Silva-Holguín, P. N., & Reyes-López, S. Y. **2020**. Synthesis of hydroxyapatite-Ag composite as antimicrobial agent. *Dose-Response*, 18(3).
- Silva-Holguín, P. N., & Reyes-López, S. Y. **2021**. Alumina-Hydroxyapatite-Silver Spheres With Antibacterial Activity. *Dose-Response*, 19(2).
- Squadrone, S. **2020**. Water environments: Metal-tolerant and antibiotic-resistant bacteria. *Environmental monitoring and assessment*, 192(4), 1-12.
- Subasri, R. **2004**. Investigations on the factors assisting a one-step synthesis cum sintering of sodium beta alumina using microwaves. *Materials Science and Engineering: B*, 112(1), 73-78.
- Subasri, R., Mathews, T., Sreedharan, O. M., & Raghunathan, V. S. **2003**. Microwave processing of sodium beta alumina. *Solid State Ionics*, 158(1-2), 199-204.
- Van, H. T., Nguyen, T. M. P., Thao, V. T., Vu, X. H., Nguyen, T. V., & Nguyen, L. H. **2018**. Applying activated carbon derived from coconut shell loaded by silver nanoparticles to remove methylene blue in aqueous solution. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(12), 393.
- Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. **2019**. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197.
- Vargas-Martínez, N., Ruíz-Baltazar, Á. D. J., Medellín-Castillo, N. A., & Reyes-López, S. Y. **2018**. Synthesis of γ -alumina nano-onions by thermal decomposition of aluminum formate. *Journal of Nanomaterials*, 2018.
- Willems, K. A., & Van Duyne, R. P. **2007**. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58, 267-297.
- Willyard, C. **2017**. The drug-resistant bacteria that pose the greatest health threats. *Nature News*, 543(7643), 15.

- Wu, L., Forsling, W., & Schindler, P. W. **1991**. Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution: 1. Surface protonation at fluorapatite- water interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(1), 178-185.
- Yalamaç, E., Trapani, A., & Akkurt, S. **2014**. Sintering and microstructural investigation of gamma. alpha alumina powders. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 17(1), 2-7.
- Yen, C. W., de Puig, H., Tam, J. O., Gómez-Márquez, J., Bosch, I., Hamad-Schifferli, K., & Gehrke, L. **2015**. Multicolored silver nanoparticles for multiplexed disease diagnostics: distinguishing dengue, yellow fever, and Ebola viruses. *Lab on a Chip*, 15(7), 1638-1641.
- Yoosaf, K., Ipe, B. I., Suresh, C. H., & Thomas, K. G. **2007**. In situ synthesis of metal nanoparticles and selective naked-eye detection of lead ions from aqueous media. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(34), 12839-12847.
- Yun, J., & Lee, D. G. **2017**. Silver nanoparticles: a novel antimicrobial agent. *In Antimicrobial Nanoarchitectonics* (pp. 139-166). Elsevier.
- Zhang, M., Wan, K., Zeng, J., Lin, W., Ye, C., & Yu, X. **2020**. Co-selection and stability of bacterial antibiotic resistance by arsenic pollution accidents in source water. *Environment international*, 135, 105351.
- Zhang, Z., Wang, X., Wang, H., & Zhao, J. **2018**. Removal of Pb (II) from aqueous solution using hydroxyapatite/calcium silicate hydrate (HAP/CSH) composite adsorbent prepared by a phosphate recovery process. *Chemical Engineering Journal*, 344, 53-61.
- Zhou, C., Wang, X., Song, X., Wang, Y., Fang, D., Ge, S., & Zhang, R. **2020**. Insights into dynamic adsorption of lead by nano-hydroxyapatite prepared with two-stage ultrasound. *Chemosphere*, 253, 126661.
- Zhou, C., Wang, X., Wang, Y., Song, X., Fang, D., & Ge, S. **2021**. The sorption of single-and multi-heavy metals in aqueous solution using enhanced nano-hydroxyapatite assisted with ultrasonic. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(3), 105240.