



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**APLICACIÓN DE BIOMATERIALES COMO
ALTERNATIVA DE ELIMINACIÓN DE PLOMO (II) EN
SISTEMAS ACUÁTICOS CONTINENTALES.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**LICENCIADA EN CIENCIAS DE LA
TIERRA**

P R E S E N T A :

XIMENA MATEOS MIRANDA



**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MARÍA DE JESÚS GONZÁLEZ
GUADARRAMA**

CIUDAD DE MÉXICO, 2024.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Trabajar duro es importante,
pero hay algo que importa más,
creer en ti mismo.*

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos académicos

A la UNAM y a la Facultad de Ciencias, por todo lo brindado y porque en sus instalaciones, conocí personas excepcionales y viví los mejores años de mi vida.

Quiero agradecer a mi tutora, la Dra. María de Jesús González Guadarrama, a quien estimo mucho, gracias por su gran apoyo durante este proceso, por la confianza que siempre puso en mí, por la comprensión, por hacer que jamás dudara de mis capacidades. Gracias por ser una gran guía y por todo el apoyo y los consejos brindados a lo largo de este tiempo.

A la Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández, por darme la oportunidad de llevar a cabo la parte experimental de este trabajo en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica y por aceptar ser parte mi jurado.

A cada uno de mis sinodales, el Dr. Omar Arellano, la Dra. Isabel Pérez y la Mtra. Isabel Mejía, por tomarse el tiempo de revisar mi trabajo y por sus valiosos comentarios.

Al Dr. Augusto Antonio Rodríguez Díaz del Laboratorio de Petrografía y Microtermometría del Dpto. de Recursos Naturales de Instituto de Geofísica por el apoyo en el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido.

A la Dra. Teresa Pi Puig por apoyarme con el estudio de Difracción de Rayos X en el Laboratorio de difracción de rayos X del Instituto de Geología.

A la Dra. Karla Patricia Salas Martín y la Dra. Silvia Elena Castillo Blum de la Facultad de Química por el apoyo con la obtención de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Al Ing. J. Teodoro Hernández Treviño del LUGIS del Instituto de Geofísica por el apoyo técnico para la molienda de las muestras.

A la Mtra. Alejandra Aguayo Ríos, la QFB Olivia Cruz Ronquillo y el QFB Omar Neri Hernández, por el apoyo técnico en el laboratorio; de igual manera, gracias por los consejos, las sugerencias y las risas que compartimos en el laboratorio.

Agradecimientos personales

A mis padres, porque sin ellos no sería lo que soy hoy en día, por todo lo que me han enseñado y por lo que me han brindado, por trabajar incansablemente por darnos lo mejor y por ser padres

excepcionales y amorosos. Gracias por ser grandes luchadores sociales y por demostrarme que luchar por un bien mayor, será algo que siempre valdrá la pena, son mi mayor inspiración.

A mi madre, Victoriana Miranda, gracias por traerme a este mundo y por ser la mejor mamá, por darme tu amor y tu apoyo incondicional, por siempre dar lo mejor de ti, por tu valentía. Admiro la mujer fuerte y trabajadora que eres, te amo mami.

A mi padre, Rodolfo Mateos, por ser el mejor papá del mundo, por brindarme tu amor, tus mimos y por todas tus atenciones, gracias por todo tu apoyo, por dar lo mejor de ti como padre y por ser un hombre admirable. Te amo papi.

A mi hermano, Omar, por ser el mejor hermano que la vida me pudo haber dado, porque a pesar de las diferencias o peleas, nuestro amor es inigualable. Gracias por apoyarme en cada momento de mi vida, en cada decisión, por ser mi cómplice, por impulsarme y por ser una gran inspiración para mí. Gracias por darnos lo mejor de ti bb Ricky.

A Santiago y Monserrat Hernández, porque desde que llegaron a nuestras vidas, no hicieron más que llenarlas de alegría, se convirtieron en mi razón de ser, espero ser inspiración para ustedes. Jamás olviden que pueden lograr todo lo que se propongan.

A Adilen, mi alma gemela y mi mejor amiga, gracias por estar ahí desde el primer día en ciencias, gracias por las traspasadas, las llamadas eternas, las risas y el llanto, por ser un sostén en las buenas y en las malas, estoy segura de que, sin ti, la carrera no hubiera sido igual.

A mis amigas de la facultad, Carla, Quetz y Gi, gracias por todo lo compartido a lo largo de estos años, por las risas, por los consejos y el apoyo, sin su amistad, no habría logrado llegar hasta aquí.

A Rafael, gracias por ser un apoyo incondicional, por estar conmigo en todo momento, por llegar a mi vida y convertirme en parte fundamental de ella, es y ha sido un placer compartir estos años contigo. Gracias por impulsarme a ser mejor cada día, por ayudarme a no desistir en este proceso. Admiro tu pasión, tu tenacidad, tus ganas de ser mejor cada día, gracias por compartir tu vida conmigo, te amo.

A mi tía Hilda, por el gran amor que me brindó desde que nací, por ser tía, amiga y confidente. Atesoro los consejos, las pláticas y las enseñanzas que me brindaste. Te amo, un beso hasta el cielo.

Índice

Resumen.....	1
1 Introducción.....	3
2 Marco teórico.....	5
2.1 Descripción de sistemas acuáticos continentales	5
2.2 Metales pesados	6
2.3 Plomo características y toxicidad	7
2.4 Distribución geológica del plomo en México	9
2.5 Técnicas de remediación	12
2.6 Qué son los biomateriales y aplicaciones	14
2.7 Qué es el proceso de adsorción	16
2.8 Isotermas de Langmuir, Temkin y Freundlich.	17
2.8.1 Isoterma de Langmuir:	17
2.8.2 Isoterma de Freundlich:	18
2.8.3 Isoterma de Temkin:	18
2.9 Cáscara de Naranja	19
3 Justificación	21
4 Planteamiento del problema e hipótesis.....	21
5 Objetivos.....	22
5.1 Objetivo general	22
5.2 Objetivos particulares	22
6 Metodología	23
6.1 Obtención de biomateriales	23
6.2 Caracterización de biomateriales.....	25
6.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés).....	25
6.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés)	27
6.2.3 Difracción de Rayos X:.....	28
6.3 Pruebas batch.....	30
6.4 Caracterización de muestras de agua	32
6.4.1 Técnicas potenciométricas:	33
6.4.2 Técnicas volumétricas:.....	33
6.4.3 Técnicas espectrométricas.....	33

6.5	Análisis estadístico	35
7	Resultados y discusión	36
7.1	Cinética	36
7.2	Determinación del pH óptimo	36
7.3	Isotermas	37
7.4	SEM	40
7.5	Infrarrojo	43
7.6	Difracción de Rayos X	47
7.7	Aplicación en muestras naturales	50
8	Conclusiones	53
9	Bibliografía	54

Índice de tablas

Tabla 1. Región en la zona del infrarrojo, que permite la identificación de los grupos funcionales presentes en la cáscara de naranja (Abbt-Braun et al., 2004 y Lasheen et al., 2012).	27
Tabla 2. Valores de las concentraciones de Pb establecidas para realizar las isotermas y el volumen requerido para su elaboración considerando un aforo de 100 mL y que partimos de una disolución de concentración igual a 200 mgL ⁻¹	32
Tabla 3. Parámetros que se asocian a cada modelo de isoterma estudiadas en este trabajo.	39
Tabla 4. Porcentajes adsorbidos.....	40
Tabla 5. Valores típicos de 2θ para los diferentes compuestos orgánicos que podrían tener desarrollo cristalino dentro de los biomateriales en los difractogramas. (Bolio-López, 2011; Revuelta et al., 2012; Espinoza et al., 2018; Velásquez Díaz, 2023)	48
Tabla 6. Características del agua muestreada en los diferentes sitios	50
Tabla 7. Valores que describen el proceso de adsorción al emplear las muestras naturales adicionadas de Pb.....	51

Índice de figuras

Figura 1. Diagramas de Pourbaix para Pb en a) Agua dulce, b) Agua marina y c) agua destilada, modificados de Ssoalomons, 1993 y https://flowen.com.pe/eliminacion-de-metales-pesados-en-efluentes-mineros/ (2023)	8
Figura 2. Imagen modificada de la Secretaría de Economía (2019) en la que se muestran los estados que mayor extracción de Pb tienen en el país.	10
Figura 3. Imagen modificada de Soto-Jiménez et al., 2006, que muestra las grandes variaciones en el flujo de Pb en diferentes cuerpos de agua dentro de la República Mexicana.	12
Figura 4. Imagen que especifica la diferencia entre el proceso de adsorción y absorción. ...	16
Figura 5. Imagen de la estufa y cáscara de naranja después del proceso de secado.	23
Figura 6 Imagen de a) molino de semillas empleado para moler la cáscara de naranja, b) cáscara de naranja molida y c) cáscara de naranja tamizada.	24
Figura 7. Imagen de la secuencia para la obtención de polianilinas y recubrimiento de los biomateriales. a) Reacción en el proceso de sonicación, b) reacción al salir del proceso de sonicación lista para dejarla reposar en la oscuridad, c) Biomaterial ya filtrado después del proceso de polimerización	25
Figura 8. Imagen modificada de Guía sobre espectroscopía FT-IR Bruker (2023) en donde se muestra el funcionamiento de un espectroscopio de IR.	26
Figura 9. Imagen modificada de https://www.symtek.com/productos-para-el-analisis-de-materiales/difraccion-de-rayos-x-medicion-en-tiempo-real/ (2020) que explica la difracción de rayos x.	29
Figura 10. Imágenes que muestran las fases que se llevaron a cabo para caracterizar el proceso de adsorción, a) primero agitación en el agitador orbital, b) filtración al vacío y c) finalmente el biomaterial aislado.	31

Figura 11. Secuencia de las disoluciones preparadas para la elaboración de los isothermas.	32
Figura 12. Gráfico que muestra la variación del proceso de adsorción a diferentes tiempos.	36
Figura 13. Gráfico que muestra el porcentaje de adsorción por la cáscara de naranja a diferentes valores de pH.	37
Figura 14. Gráfico de la relación lineal entre el adsorbato en disolución y adsorbido en equilibrio de acuerdo con el modelo de Langmuir.	38
Figura 15. Relación gráfica de la linealidad en relación con el equilibrio de la concentración entre adsorbato en disolución y el adsorbido de acuerdo con el modelo de Freundlich.	38
Figura 16. Gráfico de la relación lineal entre el sorbato libre y adsorbido en el equilibrio de acuerdo con el modelo de Temkin.	39
Figura 17. Micrografías y espectro EDS de la naranja molida y tamizada antes de cualquier tratamiento.	41
Figura 18. Micrografías del biomaterial polimerizado con las polianilinas y espectro EDS. ...	42
Figura 19. Micrografías obtenidas después del proceso de adsorción y espectro EDS que muestran claramente la presencia de Pb en el biomaterial.	43
Figura 20. Espectro de FTIR de la cáscara de naranja como biomaterial sometido a modificaciones físicas.	45
Figura 21. Espectro de FTIR del biomaterial después de ser sometido al proceso de adsorción.	46
Figura 22. Espectro de FTIR del biomaterial sometido al proceso de polimerización.	47
Figura 23. Difractogramas de las muestras, orden de arriba hacia abajo, naranja natural, naranja polimerizada y cáscara de naranja después del proceso de adsorción.	48
Figura 24. Difractograma de cáscara de naranja cómo biomaterial con sólo modificaciones físicas.	49
Figura 25. Difractograma de la cáscara de naranja después del proceso de polimerización.	49
Figura 26. Difractograma de la cáscara de naranja después del proceso de adsorción.	50

Resumen

La contaminación en sistemas acuáticos es un problema a nivel mundial, entre los contaminantes principales se encuentran los metales pesados como el plomo. El plomo es un metal pesado que se encuentra en el ambiente de forma natural, pero es liberado por las actividades antropogénicas incrementando las concentraciones en los diferentes ambientes.

En México el Pb es un problema principalmente en los estados de Chihuahua, Durango y Zacatecas debido a la actividad minera. Las concentraciones de Pb se encuentran por encima de la norma (0.01 mgL^{-1}) en cuerpos de agua por lo que lograr reducir o eliminar las concentraciones de plomo en éstos, mediante el uso de técnicas ambientalmente favorables es relevante para reestablecer el equilibrio dentro de los ecosistemas.

Entre las técnicas propuestas encontramos la biorremediación, que consiste en el uso de organismos y sus desechos para disminuir la concentración de contaminantes por medio de procesos como la adsorción.

El objetivo de este proyecto es evaluar la capacidad de adsorción de biomateriales generados a partir de cáscara de naranja para eliminar plomo en sistemas acuáticos. Así como caracterizar cinética y termodinámicamente el proceso de adsorción e identificación de las condiciones físico-químicas que optimizan el proceso.

La parte experimental requirió la recolección de materia orgánica (cáscaras de naranja), así como su posterior tratamiento de secado, molienda, tamizado y polimerización, para posteriormente realizar las pruebas batch con las que se determinaron la cinética, las condiciones de pH e isothermas. Para caracterizar los biomateriales pre y post proceso de absorción se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los resultados de este estudio sugieren que la naranja adsorbe con un porcentaje aproximado de 90% el plomo presente en muestras de agua, bajo un pH de 4.7. Además, de acuerdo con las isothermas se aprecia que el comportamiento es del tipo

de Freundlich, ya que conforme aumenta la concentración en la disolución el porcentaje de adsorción disminuye. Los resultados sugieren que el Pb^{2+} sustituye al Ca^{2+} , como consecuencia de una reacción de sustitución. Lo anterior nos permite concluir que la cáscara de naranja es un biomaterial útil y poco invasivo con el ambiente que logra disminuir los niveles de plomo en cuerpos de agua.

1 Introducción

El ciclo hidrológico involucra todas las fases del agua, además de sitios en los que se encuentra presente, por lo que considerar un punto de contaminación aislado no es posible, así que toda acción que contamine tiene repercusión de forma global, de la misma manera que cualquier actividad para remediar será benéfica para todo el ciclo.

Los cuerpos de agua continentales, superficiales y subterráneos han sufrido sobreexplotación y contaminación por diferentes sustancias orgánicas e inorgánicas, disminuyendo su calidad para los diferentes usos, entre esta contaminación encontramos la generada por metales. Los metales pueden ser expuestos al ambiente de forma natural o por actividades antropogénicas (Armienta y Segovia, 2008).

Los metales de acuerdo con el tipo de interacción con los organismos y su presencia se clasifican como esenciales, esencial-tóxico y tóxicos, su interacción con los organismos va a estar en función de la especie química presente y la concentración (González-Guadarrama, 2014).

Dentro de los metales encontramos al plomo, que es un metal pesado que tiene diversos usos para el humano y es liberado al ambiente por actividades antropogénicas principalmente. Una vez que se involucra en los diversos procesos, el plomo se distribuye ambientalmente llegando a cuerpos de agua como: acuíferos, ríos, lagos, etc., sin embargo, no se puede ignorar que es un elemento tóxico que puede tener efectos negativos en los organismos (Wetzel, 2001).

Investigaciones recientes para la eliminación de metales pesados en cuerpos de agua han trabajado en la búsqueda de técnicas de remediación accesibles, eficientes y económicas, empleando principios físicos y químicos, como son las presas de oxidación, floculación, precipitación, adsorción, ósmosis directa e inversa (Amaral et al., 2023).

La adsorción por diferentes compuestos de origen natural entre ellos rocas calizas y biomateriales han sido opciones con potencial para remover metales y metaloides, así como aniones de cuerpos de agua. Por lo que en este trabajo se propone el proceso

de adsorción por medio de biomateriales generados a partir de la cáscara de naranja, sometidos a procesos físicos y químicos, para eliminar el Pb (II).

Después de la evaluación por medio de experimentos batch la cáscara de naranja sometida a modificaciones físicas parece una alternativa adecuada para disminuir la concentración de Pb en sistemas acuáticos.

2 Marco teórico

2.1 Descripción de sistemas acuáticos continentales

El estudio de los cuerpos de agua continentales es desarrollado por la limnología, la cual dependiendo los autores incluyen al agua subterránea o no, lo mismo que estuarios y lagunas costeras (Margalef, 1984, Wetzel, 2001, Tundisi y Tundisi, 2012).

Una característica que considerar en los cuerpos de agua es la salinidad, que se puede definir como la cantidad de sales disueltas en el agua, lo que se refleja en la presencia de iones y a su vez en la conductividad. Los iones más abundantes, conocidos como iones mayores son: sodio, potasio, calcio, magnesio, cloruro, carbonato, bicarbonato y sulfatos, dependiendo del tipo de agua. En la mayoría de los cuerpos de agua continentales la salinidad presenta valores inferiores a 1 gL^{-1} , los valores en el agua parcialmente salada van en un intervalo de 1 a 10 gL^{-1} mientras que en mares y océanos los valores oscilan entre $33\text{-}37 \text{ gL}^{-1}$ (Libes, 2011).

Las aguas continentales se rigen por procesos geológicos, químicos y biológicos que dependen directamente de los organismos presentes, la geoquímica de suelos, sedimentos y roca madre en las cuencas hidrológicas (Tundisi y Tundisi, 2012).

Dentro de los cuerpos de agua continentales se encuentran lagos, presas, ríos, glaciares y mantos freáticos, todos con un grado de importancia para el desarrollo de los diferentes ecosistemas, y también del desarrollo humano. La sobreexplotación del agua en las diferentes fuentes y su contaminación lleva al desarrollo de estudios para crear modelos y generar alternativas para mejorar las condiciones de los cuerpos de agua al disminuir la presencia de contaminantes.

Para lo cual tenemos que definir dos puntos muy importantes de acuerdo con la SEMARNAT(2012):

- a) Contaminación: es la alteración nociva del estado natural de un medio como consecuencia de la introducción de un agente totalmente ajeno a ese medio, causando inestabilidad, desorden o daño en un ecosistema, en un medio físico o en un ser vivo. Es siempre una alteración negativa del estado natural del medio.

b) Contaminante: lo entendemos como una sustancia indeseable presente en el medio ambiente, generalmente con efectos peligrosos para la salud, ecosistemas y en general para el medio ambiente. Los contaminantes pueden estar presentes en la atmósfera en forma de gases o de finas partículas, como sustancias disueltas o suspendidas en el agua de beber y como carcinógenos o mutágenos en alimentos o bebidas y presentes también en suelos. Existen muchos agentes contaminantes entre ellos las sustancias químicas (como metales pesados, plaguicidas, cianuro, herbicidas y otros.), los residuos urbanos, el petróleo y sus derivados, o las radiaciones ionizantes.

Ahora hablaremos de un agente contaminante muy importante dentro del desarrollo humano, los metales pesados.

2.2 Metales pesados

La definición de metal pesado corresponde a los elementos químicos que poseen una masa atómica comprendida entre 63.55 (Cu) y 200.59 (Hg) una y que presentan un peso específico superior a 4 g cm^{-3} . En esta clasificación son encontrados los elementos metálicos de interés económico (González-Guadarrama, 2014).

Dentro de los metales se encuentra otra clasificación, se tiene a los esenciales y no esenciales, los primeros corresponden a aquellos que son requeridos por los organismos y sus procesos metabólicos como Fe, Mn, Cr, Zn, entre otros. Los no esenciales son aquellos no requeridos por los organismos y que pueden ser tóxicos, entre ellos se encuentra el Pb, Cd, Hg, y otros (Prieto et al., 2009).

Para definir la toxicidad de un elemento es necesario considerar la especiación química y la concentración presente, debido a que incluso los metales esenciales presentan un límite de concentración, en función de los requerimientos de los organismos y en valores superiores se vuelven tóxicos y pueden ser bioacumulables en plantas y animales (Prieto et al., 2009).

Algunos metales pesados por su presencia y toxicidad se vuelven un problema de salud pública como es el caso del plomo (Pb), elemento que también representa una amenaza para los organismos presentes en los cuerpos de agua y en general en el

ecosistema (Armienta y Segovia, 2008). La contaminación de cuerpos de agua por metales puede ser de origen natural, pero, también antropogénica debido a actividades como son: industrial, minero y por lixiviados de vertederos de aguas residuales (Kapoor y Singh, 2021).

Al contaminarse los cuerpos de agua, en primer lugar, mostrarán afectaciones los organismos que ahí habiten, que además de alterar su metabolismo y genética también pueden acumular los metales e introducirlos en la cadena trófica llegando hasta los humanos. Cabe mencionar que la ingesta de agua contaminada por metales es otra forma de acumulación en los organismos, por lo que la regulación de acuerdo con las normas del uso del agua se vuelve de vital importancia (Lokhande, Singare, y Pimple, 2011; Kapoor y Singh, 2021).

Las altas concentraciones de metales pesados en el medio ambiente son un problema en el que distintas instancias como la Organización Mundial de la Salud y la Organización de las Naciones Unidas han mostrado interés, al mismo tiempo científicos y ecologistas se han involucrado en el estudio y manejo de contaminantes en el ecosistema. De forma general y sin excepción los cuerpos de agua toman relevancia, ya que el agua es vital para el desarrollo de la vida de cualquier organismo ya sea acuático o no, además de que se emplea dentro de los procesos humanos tales como el riego de cultivos, suministro de agua para ganadería, etc.

Es preciso mencionar que la mayoría de los metales pesados pueden bioacumularse, lo que significa que los organismos los pueden alojar, a través del metabolismo en diferentes órganos o tejidos incrementando su concentración, afectando así el funcionamiento orgánico y desencadenando mutaciones y enfermedades, incluso hasta la muerte, por lo que se han realizado estudios que condicionan la concentración permitida de cada elemento según el uso de agua y especie (Hama Aziz, et al., 2023).

2.3 Plomo características y toxicidad

El plomo es un metal pesado de color gris azulado, de símbolo Pb, su número atómico es 82 y su masa atómica es de 207.2 g/mol. Su punto de fusión es de 327.4 °C y el de

ebullición de 1725 °C. Es un elemento muy maleable, suave, dúctil y resistente a la corrosión (Facultad de química, 2008).

Este elemento forma compuestos con estados de oxidación 2+ y 4+, siendo el más común el Pb (II), formando enlaces iónicos principalmente. Se encuentra naturalmente en minerales como la galena, cerusita y anglesita, y en su mayoría es expuesto al ambiente por actividades antropogénicas como son la minería e industria.

Los diagramas de Pourbaix para el Pb bajo diferentes ambientes acuáticos son observables en la figura 1, en los que se consideran los iones presentes en cuerpos de agua dulce, en agua marina y en agua.

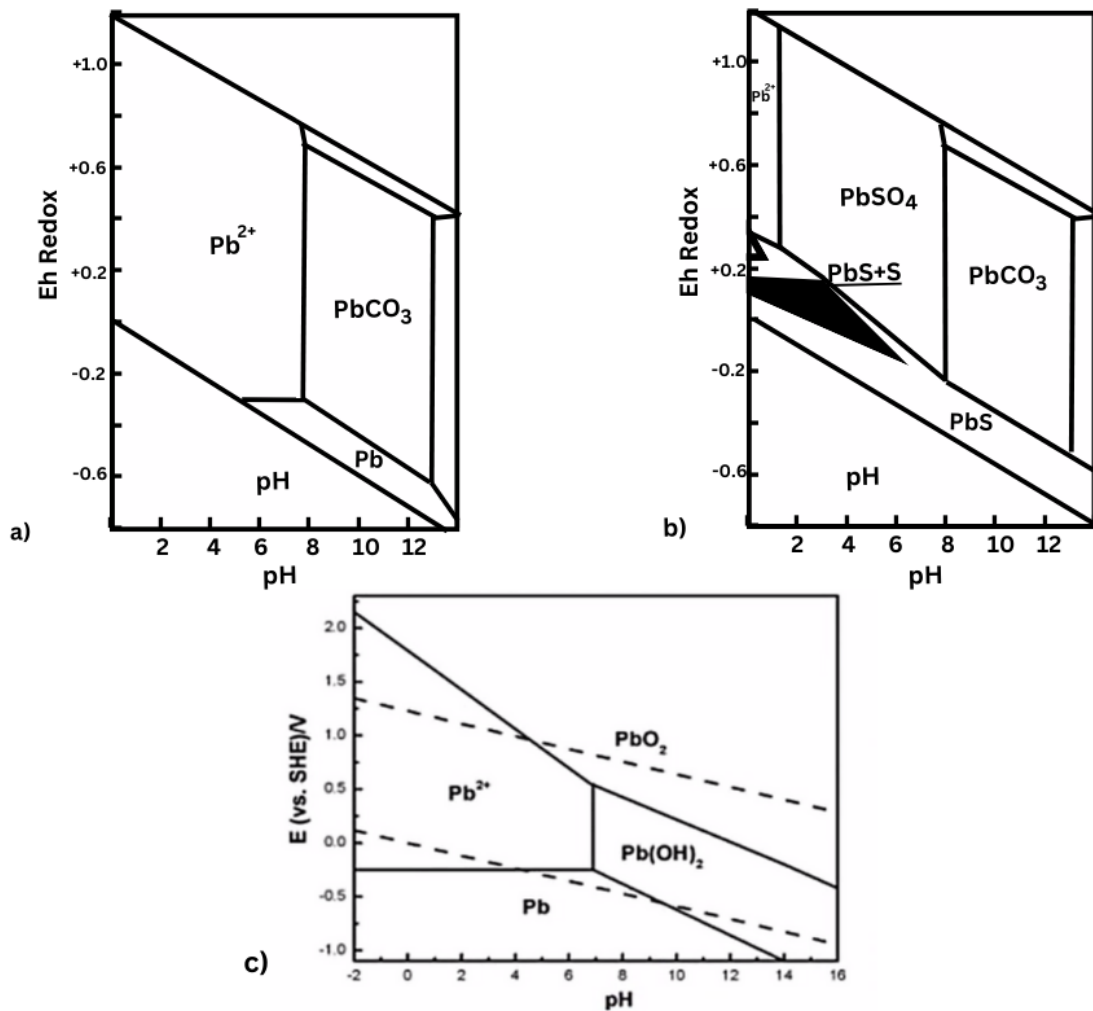


Figura 1. Diagramas de Pourbaix para Pb en a) Agua dulce, b) Agua marina y c) agua destilada, modificados de Ssoalomons, 1993 y <https://flowen.com.pe/eliminacion-de-metales-pesados-en-efluentes-mineros/> (2023)

Debido a sus propiedades el plomo es un elemento ampliamente utilizado en diferentes productos y procesos como: plaguicidas, galvanoplastia, automóviles, pintura, cerámica, plásticos, tuberías, baterías, pesas, proyectiles, municiones, etc. Esto ha desencadenado niveles elevados de Pb (II) en los cuerpos de agua, pues es muy poco común que el plomo en el agua tenga origen natural. Toda esta actividad minera e industrial permite que el plomo pueda llegar a aguas subterráneas, ríos y lagos, de igual manera es muy común que llegue al agua por la corrosión de las tuberías. La industria de galvanoplastia libera alrededor de 0.663–25.39 (mg/L) y es considerada la principal contribuyente de liberación de plomo (II) al agua, mientras que la industria minera libera de 3-6 (mg/L) (Mondal, 2008; Corda y Kini, 2020).

Como se observa en los diagramas de la figura 1 para que el plomo (II) se encuentre en disolución y no precipite se requiere que el pH sea inferior a siete, ya que en valores superiores tenderá a formar compuestos con los iones carbonato e hidróxido que genera su precipitación y ausencia en la fase acuosa.

Se considera al plomo como el metal pesado más común y tóxico presente en el agua y si rebasa en sangre la concentración de 0.05 mg/L puede afectar el funcionamiento cerebral, dañar el sistema renal, circulatorio y nervioso, provocar intoxicación metabólica e inhibición enzimática en humanos, tras una exposición prolongada puede sustituir al calcio en los huesos, también es necesario considerar que una concentración superior puede afectar el desarrollo de plantas y animales (Kapoor y Singh, 2021; Corda y Kini, 2020). Por lo que la “NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-2021, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO. LÍMITES PERMISIBLES DE LA CALIDAD DEL AGUA” establece que el abastecimiento de agua para uso y consumo humano con calidad adecuada es fundamental para prevenir y evitar la transmisión de enfermedades. El límite permisible establecido en esta norma para el Pb es de 0.01 mgL⁻¹ (Secretaría de Salud, 2022).

2.4 Distribución geológica del plomo en México

El Mineral Commodity Summaries (USGS) reportó que en 2020 la producción minera a nivel mundial de plomo fue de 4.63 millones de toneladas. En ese año el principal

productor de plomo en el mundo fue China con un 41%, después Australia con 10.4% y México en tercer lugar con un 10.1% (Secretaría de Economía, 2021).

En 2020, México produjo un volumen de aproximadamente 260 mil 390 toneladas de plomo, presentando un aumento del 0.04% respecto a 2019. Como podemos observar en la figura 2, Zacatecas es el mayor productor de plomo en México desde 2010, para el año 2020 registró un incremento de producción del 12.1% aportando el 61.5% de la producción total del país. Chihuahua se encuentra en segundo lugar con una aportación del 13.3% y en tercer lugar encontramos a Durango con el 10.9%. Estos son los 3 principales productores de plomo del país, produciendo un total del 85.7% en conjunto. Otras entidades como Oaxaca, Jalisco y el Estado de México también tienen producción significativa, otros estados producen, pero en menor cantidad (Secretaría de Economía, 2021).

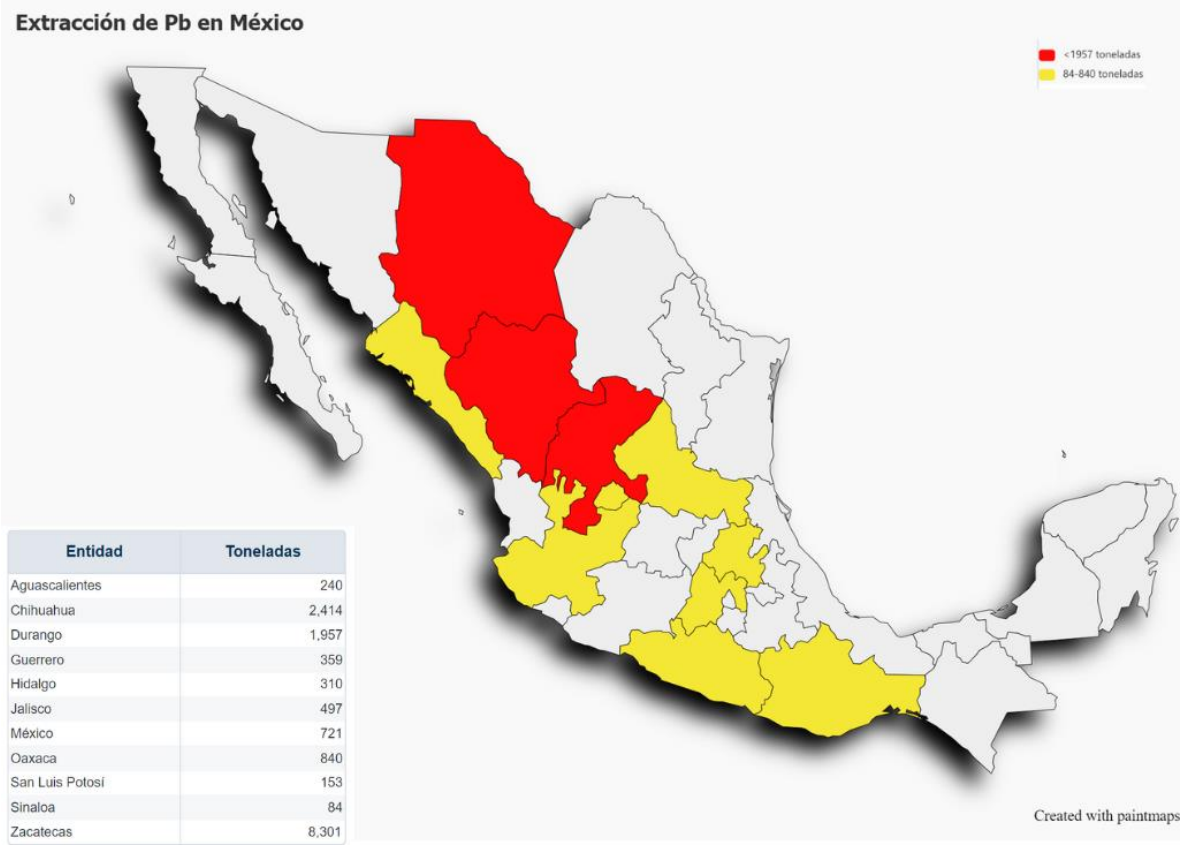
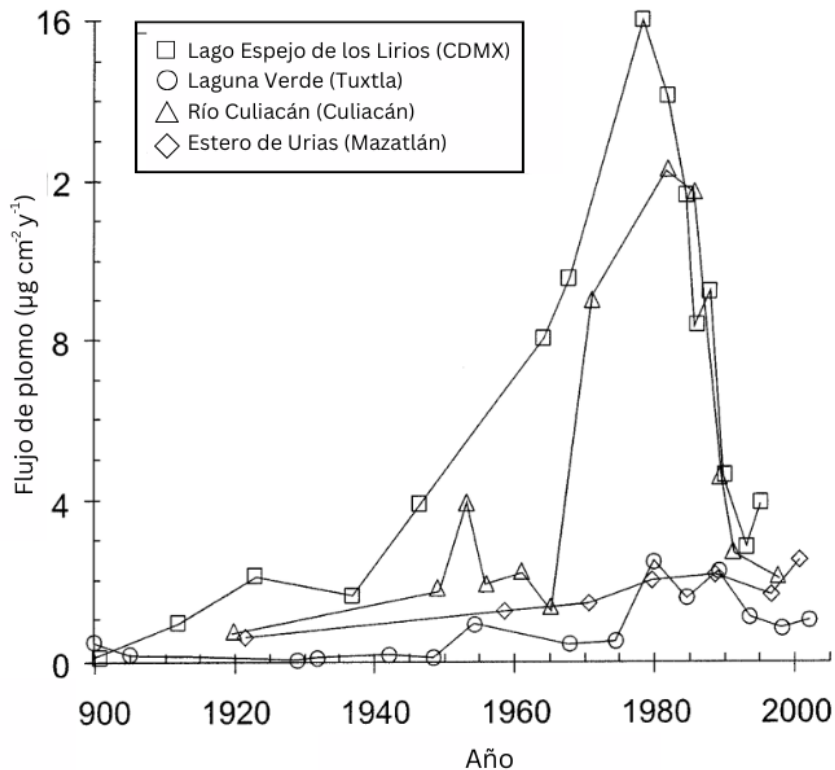


Figura 2. Imagen modificada de la Secretaría de Economía (2019) en la que se muestran los estados que mayor extracción de Pb tienen en el país.

En Zacatecas se han realizado diversos estudios sobre la calidad del agua, ya que, al ser un importante estado minero, el riesgo de contaminación del agua es mayor. Según la investigación de Darcy Tetreault (2018) acerca del “Acaparamiento de agua a través de la corrupción institucionalizada en Zacatecas, México”, el 70% del agua distribuida en la zona conurbada de Zacatecas-Guadalupe proviene de acuíferos donde existen altos niveles de contaminación por metales pesados, principalmente cadmio y arsénico, pero también plomo. De igual manera, en el año 2019, habitantes de Fresnillo denunciaron que el agua del pozo que abastece de agua potable a la comunidad tenía altos niveles de plomo (Solís, 2009; Tetreault y McCulligh, 2018).

Estas situaciones han causado interés debido a que los niveles de plomo en el ambiente son considerados como nocivos para la población, dentro de este marco se desarrolló el estudio de Soto et al. (2006), que muestra el efecto del aporte de Pb antropogénico en cuerpos de agua a partir del estudio de sus sedimentos, con el análisis de isótopos del mismo elemento, encontrando variaciones temporales de concentración. La tendencia de la concentración del plomo en la línea de tiempo se puede vincular con el uso de gasolina y la modificación en la ley que exigió que la gasolina fuera sin plomo. La información la podemos observar en la figura 3.



Estimaciones históricas del flujo de plomo antropogénico en sedimentos fechados con ^{210}Pb de cuatro ambientes representativos en México.

Figura 3. Imagen modificada de Soto-Jiménez et al., 2006, que muestra las grandes variaciones en el flujo de Pb en diferentes cuerpos de agua dentro de la República Mexicana.

2.5 Técnicas de remediación

La remediación de acuerdo con lo descrito por la SEMARNAT (2012) es la ejecución de acciones a las que son sometidos sitios contaminados para eliminar o disminuir los contaminantes hasta llevarlos a un nivel seguro o bien evitar su dispersión de conformidad con lo establecido con las leyes y normas vigentes.

Las técnicas de remediación corresponden a procesos físicos, químicos, biológicos o una mezcla de ellos, que permiten eliminar o disminuir la concentración de diferentes contaminantes en suelos, cuerpos de agua o atmósfera, favoreciendo el equilibrio ambiental para preservación de flora y fauna, además del derecho natural del acceso

a agua de calidad (Miguel-Barrera et al., 2020; De Shampheraere and Janssen 2002; Serrano Balderas et al. 2016).

Dentro de los procesos de remediación encontramos que pueden ser: *ex situ* (son las que se aplican extrayendo el suelo o agua del medio para su tratamiento en las instalaciones propias para dicho fin y posterior reincorporación al sitio) o *in situ* (se llevan a cabo en el lugar, sin trasladar el sustrato, generalmente aplicado cuando el volumen de agua o suelos afectado es muy grande) (Evanko & Dzombak, 1997).

Entre los procesos más utilizados encontramos floculación, precipitación, oxidación, procesos de sorción (adsorción y absorción), ósmosis (directa e inversa). Sin embargo, es importante encontrar técnicas que sean de fácil acceso, económicas, amigables con el ambiente y con buenos resultados de eliminación de contaminantes. En este punto hablamos de la biorremediación (Amaral et al., 2023).

La biorremediación que es un conjunto de técnicas basadas en el uso de organismos o vestigios de ellos para eliminar diversos contaminantes de carácter orgánico o inorgánico, entre las ventajas es que son económicas, sencillas y poco invasivas, demandan poco uso energético y pueden funcionar como complemento de otras técnicas. Pero también cuenta con desventajas como que el tiempo requerido para el proceso es más prolongado, además suelen no eliminarse en su totalidad los contaminantes (Sánchez, 2008; Miguel Barrera, et al., 2020).

Entre las técnicas empleadas como biorremediación están la enzimática, microbiana, fitorremediación y los biomateriales. Cada técnica se propone considerando las características del contaminante y de la técnica que se desea evaluar, de ahí la importancia de los estudios iniciales con pruebas batch, realizadas con el objetivo de establecer los parámetros necesarios para hacer pruebas a escala piloto con variables controladas. Entre los puntos que se evalúan mediante esta técnica están: punto de liberación, tamaño de partícula, tamaño de agitadores a partir de densidad y tiempo de agitación, pruebas de flotación para conocer capacidad y cantidad de reactivos, pruebas de sedimentación que permite identificar tamaño de filtros (Crossgrove and Zheng, 2004; Kensa, 2011; Kumar et al., 2012).

2.6 Qué son los biomateriales y aplicaciones

Los biomateriales tienen principalmente dos definiciones de acuerdo con el campo de aplicación, en la ciencia de los materiales y en la ciencia clínica. La ciencia clínica define a un biomaterial como un material sintético utilizado para reemplazar parte de un sistema vivo o para funcionar en íntimo contacto con tejido vivo, y/o es cualquier materia, superficie o construcción que interactúa con sistemas biológicos. En la ciencia de los materiales, un biomaterial es aquel que se deriva del sistema biológico o que es biocompatible (Deshpande, 2017).

Los biomateriales son materiales elaborados a partir de organismos o residuos de ellos sometidos a procesos físicos, químicos y/o biológicos (De Shampheraere and Janssen 2002; Hernández Sánchez, 2008; Serrano Balderas et al. 2016; Barrera et al. 2020).

En los últimos años se han desarrollado nuevos enfoques para la eliminación de los metales del agua, ya que los procesos convencionales presentan varias limitaciones en la eliminación de estos contaminantes del agua y, en muchos de los casos, no son efectivos ni económicamente viables para el tratamiento de bajas concentraciones de metales pesados. Es por eso que, las nuevas tecnologías basadas en métodos biológicos para la eliminación y/o recuperación de metales han surgido como alternativas rentables en los últimos años. El uso de biomateriales para la eliminación de contaminantes depende de características clave como la afinidad entre la superficie del biomaterial y el ion metálico, pues existen biomateriales que se pueden unir a una amplia gama de metales pesados mientras que otros solo tienen afinidad por unos cuantos (Popuri et al., 2007; Deshpande, 2017).

Los biomateriales presentan ventajas sobre otros materiales como nanocompuestos para la eliminación de metales pesados, debido a que se pueden aplicar en todo tipo de aguas sin presentar efectos adversos sobre la biota existente, y no requiere de un mantenimiento durante el proceso de adsorción (Deshpande, 2017).

Por mucho tiempo la aplicación de biomateriales estaba enfocada a usos clínicos, sin embargo, su aplicación se ha ido ampliando y actualmente se busca su aplicación en la elaboración de productos más amigables con el ambiente como plásticos y su

aplicación en técnicas de biorremediación, entre los biomateriales empleados encontramos cáscara de mandarina, raspa de uva, lirio, rosas, en general residuos de organismos que se producen en gran cantidad (Deshpande, 2017).

Actualmente los investigadores han participado en el desarrollo de rutas novedosas para sintetizar biomateriales o modificar su superficie para que se dé un proceso de adsorción de manera efectiva, se han utilizado diversos biomateriales para la eliminación de metales pesados de cuerpos de agua como cáscara de plátano, cáscara de limón, cáscara de maracuyá, bagazo de caña de azúcar, etc.

La aplicación de biomateriales en el campo de la remediación se asocia principalmente a procesos de sorción que generalmente se pueden aplicar como método *in situ* (Verma & Kuila, 2019).

La sorción es la capacidad de un cuerpo sólido de atrapar moléculas presentes en un fluido (líquido o gas), ya sea en su superficie (adsorción) o en la totalidad de su cuerpo (absorción), tal como se observa en la figura 4 (Divyanshi, et al., 2019).

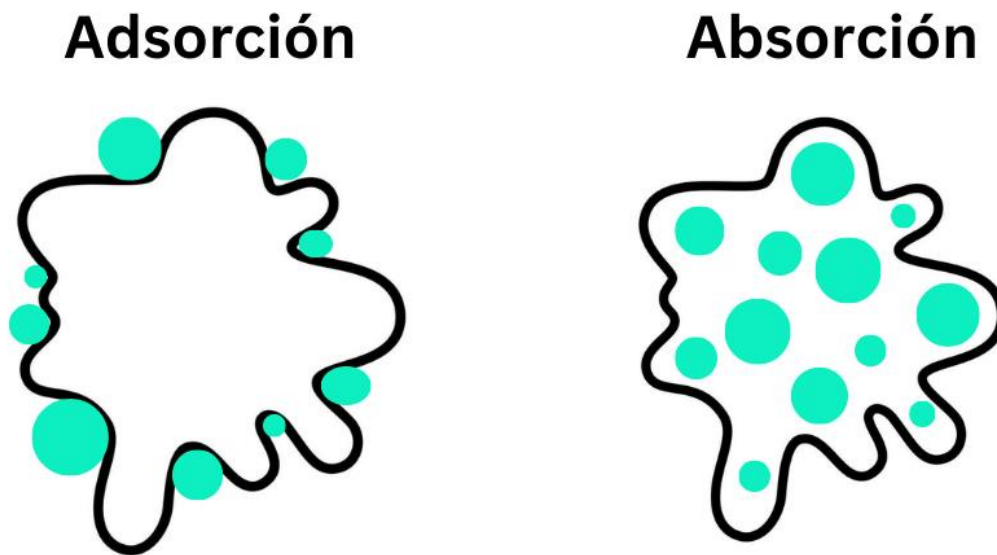


Figura 4. Imagen que especifica la diferencia entre el proceso de adsorción y absorción.

2.7 Qué es el proceso de adsorción

La adsorción es un fenómeno que ocurre en la superficie de un sólido, que, por medio de interacciones físicas o químicas retiene iones, sustancias o partículas disueltas o suspendidas en medios gaseosos o líquidos (Mangla et al., 2019). Dentro del proceso de adsorción se estudia si los sitios de adsorción son heterogéneos u homogéneos, el tamaño de poro (mesoporoso, microporoso, ultramicroporoso), sí la adsorción se genera en una capa o si es multicapa (Kukobat et al., 2022).

El proceso de adsorción es estudiado mediante relaciones matemáticas, que buscan encontrar el comportamiento lineal de la variación entre la concentración adsorbida y la que permanece en el fluido al alcanzar el equilibrio y se denominan isothermas.

En el proceso de adsorción encontramos la participación de dos componentes, la sustancia que se concentra en la superficie se define como el sorbato y el material sobre el cual éste se acumula se define como el adsorbente (Solano, 2010).

2.8 Isothermas de Langmuir, Temkin y Freundlich.

Las isothermas se entienden como la descripción de la distribución de las moléculas del sorbato entre las fases líquida o gaseosa y sólida, cuando se encuentran en equilibrio. Matemáticamente la relación se expresa de forma directa, inversa, logarítmica o una mezcla de ellas y se representa por medio de gráficos y su ecuación permite conocer los parámetros que detallan el proceso. Dentro de las principales isothermas encontramos la de Lagmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Rodushkevich, Flory-Huggins, Hills, Halsey, Javarovich, Brunauer-Emmet-Teller (BET), entre otras, siendo las más aplicadas las dos primeras, debido a que las demás son derivadas de éstas (Dada, 2012; Al-Ghouti and Da'ana, 2020).

2.8.1 Isotherma de Langmuir:

La isoterma de Langmuir menciona 3 puntos trascendentes en su modelo: formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados, no hay interacción entre las moléculas adsorbidas. Ha sido ampliamente usada en sistemas de tipo sólido-líquido, sólido-vapor, sólido-gas, líquido-vapor y líquido-líquido. Cuando el proceso de adsorción o concentración se produce sobre una superficie sólida, la isoterma de adsorción se construye a partir del balance de material entre la fase fluida y el sólido en contacto (Sandoval-Ibarra et al., 2015).

Para su estudio la ecuación empleada es la número 1 y los parámetros expresan la afinidad del sorbente y el sorbato, Q_0 corresponde a la adsorción máxima que puede existir y K la constante de afinidad entre sorbente y sorbato.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{K}{Q_0 C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad \text{Ec. 1}$$

En donde:

Q_e = Concentración en mgkg^{-1} de adsorbato adsorbido al equilibrio.

C_e = Concentración del adsorbato en disolución al equilibrio.

K y Q_0 = Parámetros de isothermas de Langmuir que expresan la capacidad de máxima adsorción y constante de afinidad.

2.8.2 Isoterma de Freundlich:

Es la isoterma que asume que la superficie del adsorbente es heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que sólo se adsorbe una monocapa (Lazo et al., 2008). Se define por la ecuación 2:

$$\text{Log } Q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ec. 2}$$

En donde:

Q_e = Concentración en mgkg^{-1} de adsorbato adsorbido al equilibrio.

C_e = Concentración del adsorbato en disolución al equilibrio.

K y n = parámetros que describen la isoterma de Freundlich y representan la afinidad del adsorbato por el adsorbente y la intensidad de adsorción.

K es la constante de capacidad de adsorción y n la constante de intensidad de adsorción.

2.8.3 Isoterma de Temkin:

La isoterma de Temkin supone que el calor de adsorción disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, hasta una cierta

energía de enlace máxima. La isoterma queda expresada de la siguiente manera en la ecuación 3.

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad \text{Ec. 3}$$

$$B = \frac{RT}{b_t}$$

En donde:

Q_e = Concentración en mgkg^{-1} de adsorbato adsorbido al equilibrio.

C_e = Concentración del adsorbato en disolución al equilibrio.

R = Constante de gas ideal.

T = Temperatura en Kelvin del proceso

b_t = valor relacionado con el calor de adsorción.

K_t = constante de unión en equilibrio correspondiente a la máxima energía de unión.

2.9 Cáscara de Naranja

La naranja (*Citrus sinensis*) es el fruto del naranjo dulce, árbol que pertenece al género Citrus de la familia de las Rutáceas. Esta familia comprende más de 1.600 especies. El género botánico Citrus es el más importante de la familia, y consta de unas 20 especies con frutos comestibles todos ellos muy abundantes en vitamina C, flavonoides y aceites esenciales (Zambrano, 2014).

El naranjo dulce es el más cultivado de todos los cítricos, siendo la especie más importante del género Citrus. Tras ella le siguen en importancia sus parientes más próximos: mandarinos, limoneros, pomelos, limeros y kumquats. Su cosecha se da principalmente en invierno o mediados del otoño, su cultivo al requerir de mucha humedad y luz se da principalmente en regiones subtropicales (Zambrano, 2014).

Debido a su sabor y valor nutrimental la naranja tiene una explotación y presencia a nivel internacional, generando muchos residuos de ésta, por lo que, encontrar una aplicación para dichos desechos sería ambientalmente favorable. Entre las

aplicaciones que se les ha dado es en el campo de la repostería, en la agronomía, como composta, en cosmetología para extracción de aceites esenciales, producción de bioetanol y también para elaborar bioadsorbentes (Pinzón-Bedoya, 2008).

De acuerdo con el sitio de producción del fruto se han encontrado ligeras modificaciones en la proporción de la composición de la cáscara, pero no modifican los grupos funcionales presentes como son: alcanos, alquenos, fenoles, alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, tioles, cetonas, aldehídos, y fosfato, todos capaces de formar enlaces covalentes y covalentes coordinados con metales, debido a sus características. Un análisis elemental realizado mostró que los porcentajes aproximados de composición presenta valores de C:39.7 %, H:6.2% y N:0.46 %, y otros elementos de acuerdo con los grupos funcionales es el O y S. También se encuentra la presencia de metales como Ca, Mg, Na y K (Miranda et al., 2009).

3 Justificación

La contaminación del agua es un problema internacional, de interés gubernamental y en el ámbito de la investigación, por lo que se están buscando técnicas de remediación ambientalmente amigables, de bajo costo y accesibles. Derivado de lo anterior, se está recurriendo a la biorremediación como una alternativa muy favorable para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos, tales como los metales pesados.

En el mundo y en específico en México, el Pb es liberado al ambiente por actividades mineras e industriales, por lo cual se encuentra presente en los cuerpos de agua, por lo que lograr reducir o eliminar las concentraciones de plomo en éstos mediante el uso de técnicas favorables al ambiente es relevante para minimizar las repercusiones del elemento en los organismos y el acceso al vital líquido.

La necesidad de eliminar al Pb y otros elementos de cuerpos de agua han llevado a la búsqueda de la biorremediación, basada en el uso de organismos y desechos orgánicos para la adsorción de los diferentes contaminantes, entre ellos el Pb.

Como ya se mencionó la presencia de desechos de naranja es muy abundante (76 292 600 tonaño⁻¹), y sus características químicas sugieren su aplicación como biomaterial para eliminar metales como el plomo de cuerpos de agua, por lo que estudiar su efectividad como material adsorbente, además de determinar las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de adsorción cobra relevancia.

En esta tesis se pretende demostrar si será posible disminuir o eliminar la concentración de plomo en muestras de agua por medio de biomateriales sintetizados a partir de desechos de naranja y la identificación de las condiciones fisicoquímicas bajo las que es posible que ocurra el proceso de adsorción o complejación.

4 Planteamiento del problema e hipótesis

¿La cáscara de naranja como biomaterial será una buena alternativa para eliminar o disminuir la concentración de Pb en sistemas acuáticos a través del proceso de adsorción?

De acuerdo con la literatura se espera que los biomateriales sintetizados a partir de cáscara de naranja generen una buena opción para disminuir la concentración de plomo de sistemas acuáticos a través del proceso de adsorción.

5 Objetivos

5.1 Objetivo general

- Evaluar la capacidad de biomateriales sintetizados a partir de cáscara de naranja para eliminar plomo en sistemas acuáticos, así como determinar las condiciones físico químicas óptimas para realizar el proceso.

5.2 Objetivos particulares

- Caracterizar los biomateriales pre y post proceso de adsorción, mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas.
- Hacer un recubrimiento polimérico con polianilinas para favorecer la estabilidad del biomaterial y comparar su eficiencia con el biomaterial sin polimerizar.
- Identificar las condiciones de tiempo y pH favorables para que se lleve a cabo el proceso de adsorción de plomo por parte de los biomateriales con los mejores rendimientos.
- Caracterizar el proceso de adsorción a través de aplicación de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin.

6 Metodología

6.1 Obtención de biomateriales

El primer paso fue obtener la materia orgánica, para esto se recolectaron los desechos de naranja de casa, verificando que no existiera residuos de la pulpa y membrana, hasta juntar 1 kg, posteriormente fue lavada con agua desionizada y se sometió a un proceso de secado en la estufa a 70°C durante 24 horas, como se muestra en la figura 5.



Figura 5. Imagen de la estufa y cáscara de naranja después del proceso de secado.

Una vez que estaba completamente seco el biomaterial se volvió a pesar y se obtuvieron 275 gramos, de cáscara de naranja, posteriormente se molió la muestra con molino para semillas de engranaje y después con licuadora, para proseguir a tamizar las muestras con la malla 150, el resultado después de este proceso lo podemos observar en la figura 6.



Figura 6 Imagen de a) molino de semillas empleado para moler la cáscara de naranja, b) cáscara de naranja molida y c) cáscara de naranja tamizada.

El procedimiento de polimerización se llevó a cabo de la siguiente manera:

Se pesó 0.1 g de cáscara de naranja fina tamizada con la malla 150 y se le agregaron 2mL de anilina disueltos previamente en 30 mL de ácido clorhídrico (HCl, 1M). La reacción se sometió a 30 min de sonicación, transcurrido ese tiempo se adicionó 1 g de persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈) previamente disuelto en 30 mL de HCl (1M), para que la reacción proceda por 1 h con sonicación, una vez transcurrido el tiempo la reacción se deja reposar en oscuridad por 12 h, para que proceda la reacción. Finalmente, para aislar el biomaterial polimerizado se filtró la muestra al vacío con membrana de 0.45 µm y el producto es secado a temperatura ambiente como se observa en la figura 7.

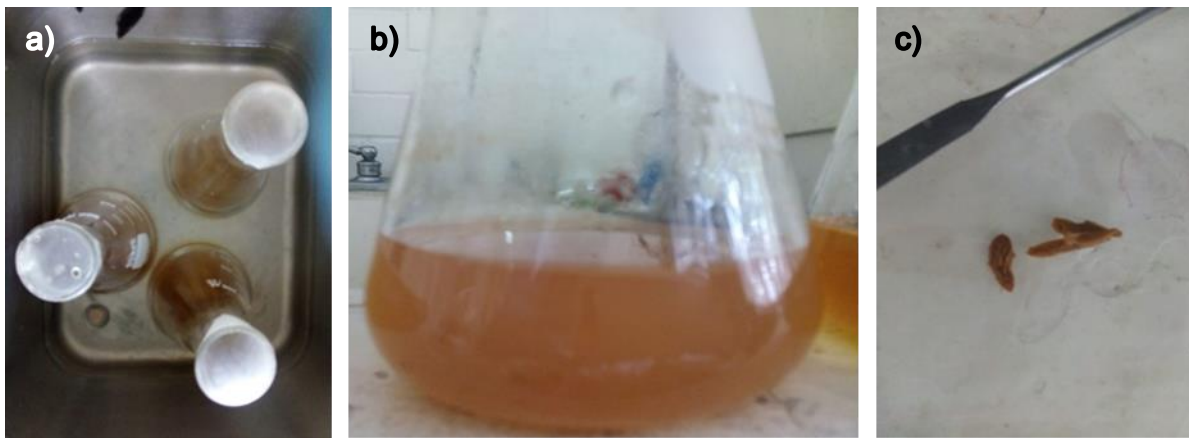


Figura 7. Imagen de la secuencia para la obtención de polianilinas y recubrimiento de los biomateriales. a) Reacción en el proceso de sonicación, b) reacción al salir del proceso de sonicación lista para dejarla reposar en la oscuridad, c) Biomaterial ya filtrado después del proceso de polimerización

6.2 Caracterización de biomateriales

La caracterización de los biomateriales se llevó a cabo a través de las técnicas que a continuación se describen.

6.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés).

La espectroscopia infrarroja (IR) se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético, convirtiéndola en vibración molecular. Esta absorción es característica de la naturaleza de los enlaces químicos presentes en una muestra, se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas, y del acoplamiento vibracional (Bruker, 2023).

Se genera a partir de una fuente continua que produce luz IR, dicha luz infrarroja pasa a través de un interferómetro y luego se dirige a la muestra. A diferencia de las mediciones dispersas, primero obtenemos un interferograma, que necesita ser convertido en un espectro IR. La adquisición de información se muestra en la figura 8 (Orsini & Aparicio, 2021).

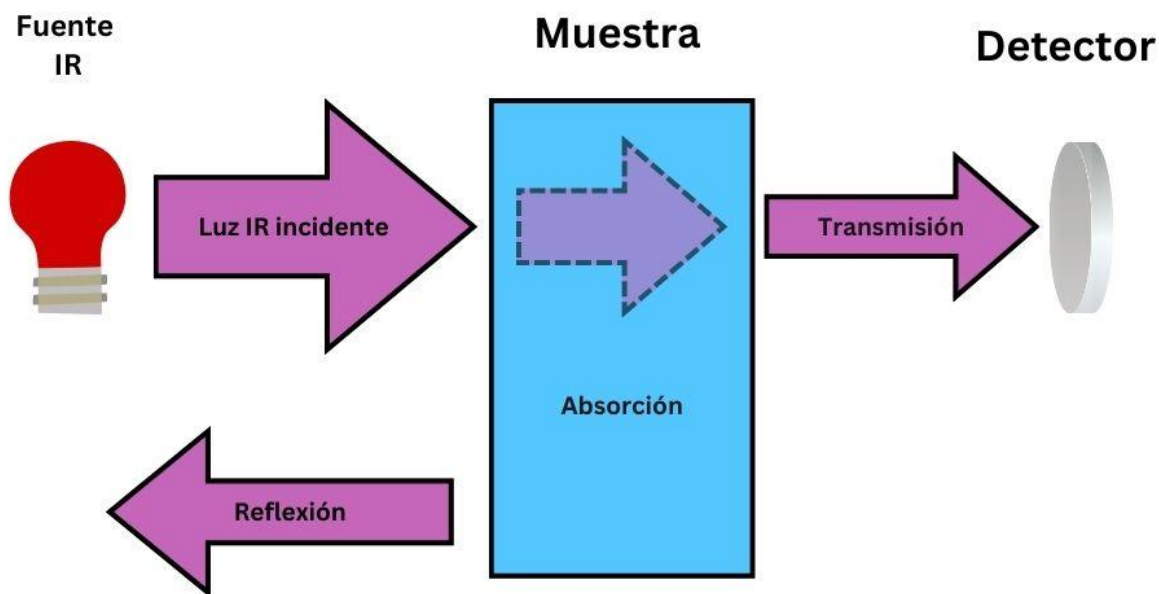


Figura 8. Imagen modificada de Guía sobre espectroscopía FT-IR | Bruker (2023) en donde se muestra el funcionamiento de un espectroscopio de IR.

El interferograma (una señal bruta), representa la intensidad de la luz, no en función de la longitud de onda, sino como una función de la posición de un espejo móvil dentro del interferómetro. Como resultado, la señal primero debe ser transformada por Fourier (FT) para producir la representación IR más familiar de intensidad en función del número de onda. De ahí el nombre FTIR (Fourier Transformate of Infra Red) (Bruker, 2023). En la tabla 1 podemos observar las regiones en la zona del infrarrojo que permiten identificar los grupos funcionales que se encuentran presentes en la cáscara de naranja.

Tabla 1. Región en la zona del infrarrojo, que permite la identificación de los grupos funcionales presentes en la cáscara de naranja (Abbt-Braun et al., 2004 y Lasheen et al., 2012).

Grupo funcional	Señal (cm ⁻¹)
COOH, OH, NH	3100-3600
Carbonilo	1500-1790
Carboxilo	1400-1600
Alifáticos	2800-3000
Deformación de NH	1520-1540
Deformación alifática	1450
Alcohol	1000-1100

El análisis se realizó en el Laboratorio de Espectroscopia y Polarimetría del Instituto de Química de la UNAM con un espectrómetro FT-IR Brucker Tensor 27.

6.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés)

El microscopio electrónico de barrido, es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación (Universidad de Burgos, 2020). La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en

tres dimensiones, proyectados en una imagen. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. En resumen, la luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras. (Vernon-Parry, 2000).

Como parte de la caracterización de los biomateriales pre y post-tratamiento se empleó el SEM, que nos proporciona información morfológica de los compuestos, además de identificar dentro de su composición la presencia de elementos con masa atómica superior al Ne; de esta forma se apreció la formación del complejo con cada uno de los metales que reaccionaron. La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se realizó en el Laboratorio de Petrografía y Microtermometría del Instituto de Geofísica de la UNAM y en el Laboratorio LA-ICP-MS, del Centro de Geociencias de la UNAM, con los equipos TM-1000 HITACHI SEM con el detector de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) TM-1000 Processor TMX-stream y TM-1000 de Hitachi, con detector de electrones retrodispersados y con un detector EDS Oxford acoplado.

6.2.3 Difracción de Rayos X:

La Difracción de Rayos X (DRX) está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms ($1 \cdot 10^{-10}$ m), del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas.

El método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles (Pérez, 2023).

La dirección (ángulo) de desviación del haz luminoso depende del cristal y de la longitud de onda de los rayos X. En Difractometría se mide la distancia $2d$ de los cristales de la muestra, irradiándola con rayos X monocromáticos (de una sola longitud

de onda). La Difractometría de rayos X se usa para identificar cristales (minerales), al contrario de la Fluorescencia de rayos X, que se usa para identificar elementos. La difracción de rayos X está fundamentada en la ley de Bragg la cual se expresa de manera matemática como lo podemos ver en la ecuación 4 y queda explicada en la figura 9: (Universidad de Alicante, 2023)

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

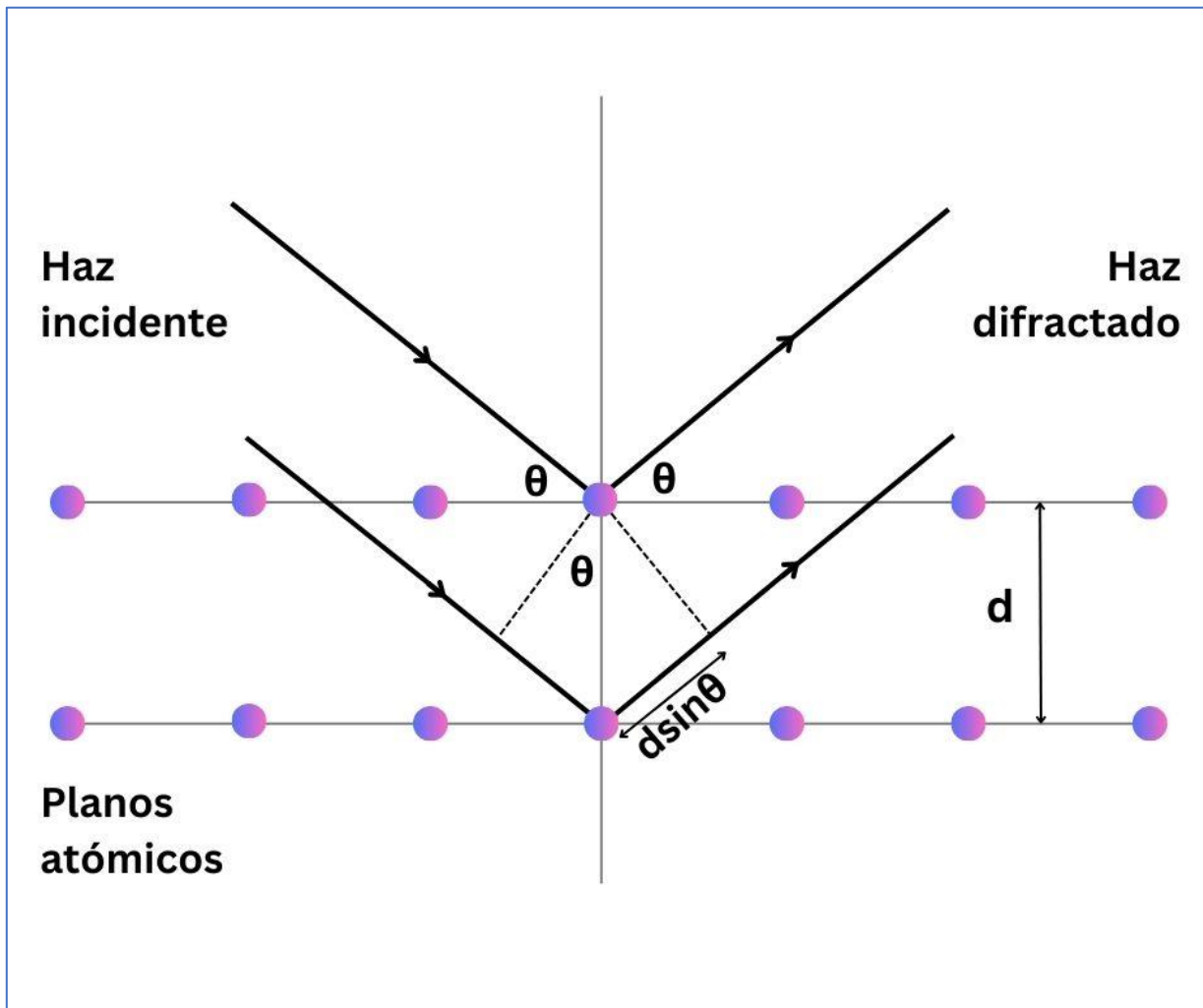


Figura 9. Imagen modificada de <https://www.symtek.com/productos-para-el-analisis-de-materiales/difraccion-de-rayos-x-medicion-en-tiempo-real/> (2020) que explica la difracción de rayos x.

La DRX es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y

semiconductores. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina (Aparicio et al., 2010).

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red (Pérez, 2023).

El estudio de DRX se realizó en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología de la UNAM, con el Difractómetro automático Shimadzu XRD-6000.

6.3 Pruebas batch

Para las pruebas se preparó una disolución de acetato de plomo (II) cuya concentración fue 50 mgL^{-1} de Pb, a partir de la sal de acetato de plomo trihidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, JT Baker 100% pureza, cuyo peso molecular es 379 g mol^{-1} .

Los cálculos requeridos para preparar 500 mL son:

$$50 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ Pb } (0.5\text{L}) \left(\frac{379 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}}{207 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} \right) = 45.7750 \text{ mg} = 0.0457 \text{ g } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

Dentro de las pruebas batch se tuvo varias etapas, estas se observan en la figura 10:

La primera consistió en identificar tiempo óptimo de adsorción, para lo cual se realiza a diferentes tiempos el proceso de adsorción para después cuantificar la concentración de plomo en disolución por Absorción Atómica o ICP-OES. Los tiempos de reacción fueron 0.5, 1, 2, 4, 8, 12 y 24 h, con la información que nos proporcionará la Espectroscopía de Absorción Atómica se realizará una curva para determinar el tiempo correspondiente.

Para cada experimento se empleó 0.01 g de biomaterial, 10 mL de disolución de Pb (II), agitando con frecuencia de 200 rpm en agitador orbital, para después filtrar y

emplear las aguas madre (agua que contiene al adsorbato e interactúa con el adsorbente) para cuantificar al elemento.

Una vez determinado el tiempo de reacción óptimo, se procede a determinar el pH que favorece la adsorción, para lo cual primero se consideró el pH inicial y final del proceso sin ninguna modificación, después se fijó el pH en 4, 6 y 8, por medio de la adición de NaOH o HCl diluidos, para poder determinar las condiciones que favorecen la adsorción.



Figura 10. Imágenes que muestran las fases que se llevaron a cabo para caracterizar el proceso de adsorción, a) primero agitación en el agitador orbital, b) filtración al vacío y c) finalmente el biomaterial aislado.

Una siguiente etapa consistió en la construcción de las isothermas, las cuales se desarrollaron considerando como se indica en la tabla 1 las concentraciones del plomo (II). Para todas las concentraciones se partió de una disolución de concentración 200 mgL^{-1} de plomo, a partir de acetato de plomo trihidratado, las disoluciones preparadas las podemos observar en la figura 11.

Tabla 2. Valores de las concentraciones de Pb establecidas para realizar las isotermas y el volumen requerido para su elaboración considerando un aforo de 100 mL y que partimos de una disolución de concentración igual a 200 mgL⁻¹.

Concentración deseada	mL de disolución
	200 mgL ⁻¹
150 mgL ⁻¹	75 mL
100 mgL ⁻¹	50 mL
80 mgL ⁻¹	40 mL
50 mgL ⁻¹	25 mL
25 mgL ⁻¹	12.5 mL
10 mgL ⁻¹	5 mL
5 mgL ⁻¹	2.5 mL



Figura 11. Secuencia de las disoluciones preparadas para la elaboración de los isotermas.

Las pruebas con muestras naturales fue la última etapa para lo cual se obtuvieron muestras de diferentes sitios y se caracterizaron por medio de parámetros fisicoquímicos, cuantificando elementos mayores y Pb.

6.4 Caracterización de muestras de agua

Se obtuvieron muestras del Río ubicado en San Bartolo Morelos en el norte del Estado de México, ubicado en las coordenadas 19°47'13"N y 99°40'04"O, y del Lago de Xochimilco, en el canal Caltongo, ubicado en las coordenadas 19°15'33" N y 99°5'15" O, las muestras fueron caracterizadas en cuanto a parámetros fisicoquímicos e iones mayores con el empleo de técnicas potenciométricas, volumétricas, complejo métricas y espectroscópicas, las cuáles se describen brevemente a continuación.

6.4.1 Técnicas potenciométricas:

La potenciometría es un método que involucra todas las propiedades electroquímicas con las que cuenta una solución, para así obtener la concentración del analito que se encuentra presente en ella y se desea conocer. Entonces la potenciometría es un método analítico electroquímico basado en la medida de la diferencia de potencial entre electrodos sumergidos en una solución, siendo que el potencial de uno de los electrodos está en función de la concentración de determinados iones presentes en la solución (Trujillo-Piña et al., 2014). Entre los parámetros medidos por medio de este método encontramos: pH, conductividad, oxígeno disuelto, fluoruros, cloruros, entre otros. El pH y la conductividad se determinaron en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica.

6.4.2 Técnicas volumétricas:

Consiste en la determinación cuantitativa de un analito, a partir de una reacción conocida, empleando un valorante (sustancia de concentración conocida) mediante el proceso de titulación. Entre esos procesos encontramos la determinación de alcalinidad y en conjunto con la complejometría, que es una técnica para la determinación analítica directa o indirecta de elementos o compuestos por medición del complejo soluble formado, se emplea para determinar la dureza de muestras de agua. La determinación de alcalinidad y dureza se realizaron en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica.

6.4.3 Técnicas espectrométricas

6.4.3.1 Espectroscopía de Absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica (EAA) es un método muy sensible de análisis elemental que permite la determinación de metales en una variedad de muestras líquidas (Smith y Hieftje, 1983). Por otra parte, la espectroscopia de absorción atómica con llama es un método empleado para la determinación de metales en una amplia variedad de matrices, esto se debe a su especificidad, sensibilidad y facilidad de operación.

En este método la solución muestra es directamente aspirada a una llama de flujo laminar, la llama tiene como función generar átomos en su estado fundamental, de los elementos presentes en la solución muestra. Temperaturas cercanas a los 1,500–

3,000°C son suficientes para producir la atomización de un gran número de elementos, los que absorberán parte de la radiación proveniente de la fuente luminosa (González et al., 2004).

Todas las muestras resultantes después del proceso de adsorción se analizaron por espectroscopía de absorción atómica para cuantificar el Pb de las muestras obtenidas, tanto de las aguas madre como de las muestras colectadas en campo. El análisis de EAA se realizó en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica.

La cuantificación del Pb fue con el equipo PinAAcle 900 H, en una $\lambda=283.31$, slit=0.7, EN=76 y corriente de 10 mA con la curva de calibración a partir del estándar de Pb (High-purity standards, 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ trazable a NIST) de valores 0.5, 1, 3, 6 y 9 mg L^{-1} , R=0.9984, slope=0.00407.

6.4.3.2 Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Esta técnica consiste en someter al analito, a muy alta temperatura, generando que éste sea volatilizado junto con el flujo de un gas, (argón) bajo la acción de un campo magnético inducido por una corriente de alta frecuencia. El ICP es una fuente de iones, donde cada elemento emite un haz luminoso de diferente energía e intensidad dependiente de la concentración presente. Lo cual permite identificar al elemento y con la ayuda de respectivas curvas de calibración se puede cuantificar su concentración. Por las altas temperaturas del plasma suelen minimizarse las interferencias matriciales, además el empleo del argón (Ar) garantiza que se puedan obtener resultados confiables, por su alta pureza y por crear una atmósfera inerte (González-Guadarrama, 2014).

El sistema de introducción de la muestra es la nebulización neumática, donde la muestra líquida interacciona con una corriente de gas en un nebulizador generándose un aerosol que pasa a través de una cámara de spray en donde las gotas grandes son eliminadas y las pequeñas son conducidas al plasma (Sande, 2002).

Los análisis de ICP-OES se realizaron en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica con el equipo Thermo Scientific iCAP 7000 SERIES, con una

curva de calibración a partir del estándar de Pb (High-purity standards, 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ trazable a NIST) de valores 0.5, 1, 3, 6 y 9 mg L^{-1} , $R=0.9998$, $\text{BEC}=-0.007$ y $\text{LoD}=0.0093$.

6.5 Análisis estadístico

Todos los cálculos y análisis estadísticos para poder obtener las gráficas de pH, las isotermas y la gráfica de la cinética se realizaron por medio de excel versión 2312.

Se trabajó por duplicado y se calculó la media y la desviación estándar.

7 Resultados y discusión

7.1 Cinética

En la figura 12 se observan los resultados de las pruebas batch que permitieron identificar el tiempo adecuado para el desarrollo de las pruebas, después de someter las muestras a los periodos de tiempo definidos previamente. Como podemos observar en la gráfica, se alcanzó el máximo de la capacidad de adsorción en un periodo de 2 horas ya que es cuando se estabiliza el proceso de adsorción, posteriormente se observa el comportamiento asintótico, indicativo que el proceso alcanzó el equilibrio.

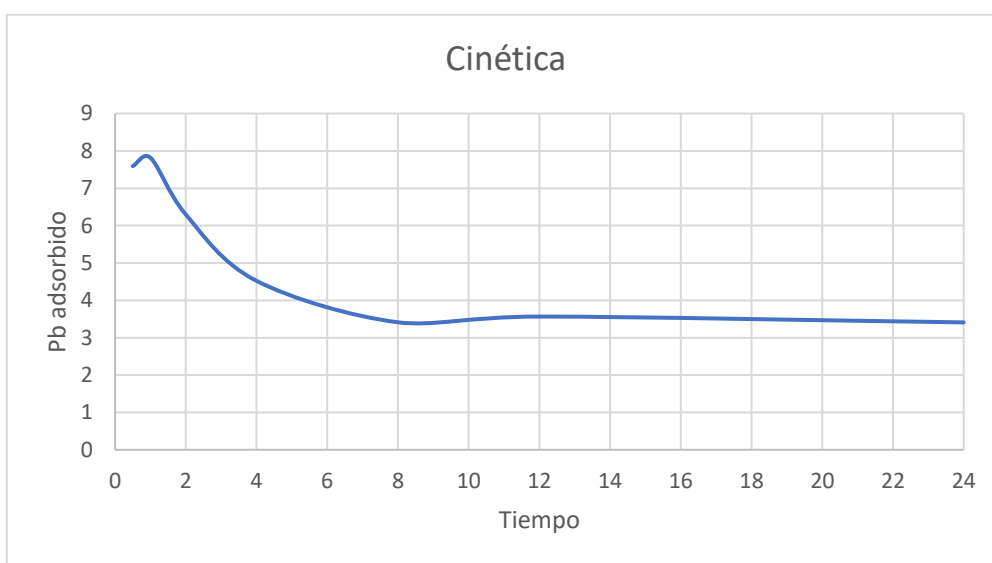


Figura 12. Gráfico que muestra la variación del proceso de adsorción a diferentes tiempos.

7.2 Determinación del pH óptimo

Debido a que la adsorción de iones metálicos se ve afectada por el pH, las muestras se sometieron al proceso de adsorción a distintos valores de pH, para poder determinar bajo qué condiciones se optimiza el proceso. En la figura 13 se muestran los resultados obtenidos, en donde se puede observar que el pH óptimo es de 4.7 pues es en el que se logra adsorber más cantidad de plomo, aunque el pH de 6.5 también tuvo buenos resultados, fue ligeramente mayor el de 4.7, adsorbiendo un 10% más. El valor de pH óptimo es un indicativo de que las interacciones se dan con los grupos carboxilos, ya que los valores de pKa para estos grupos funcionales se encuentran alrededor de 4 (Schiavoni et al., 2021). A cada grupo funcional le corresponde un valor de pKa y este nos indica si está protonado o desprotonado, y considerando el valor del pH también

para la especiación del Pb en dicho valor se encuentra como una especie libre, capaz de formar enlaces y compuestos estables con O.

Entonces se puede decir que el pH toma doble importancia ya que condiciona la presencia de Pb en especie libre, o bien lo precipita cuando el pH es superior a siete como hidróxidos, y también condiciona la disposición del adsorbente al activar o no los sitios de interacción.

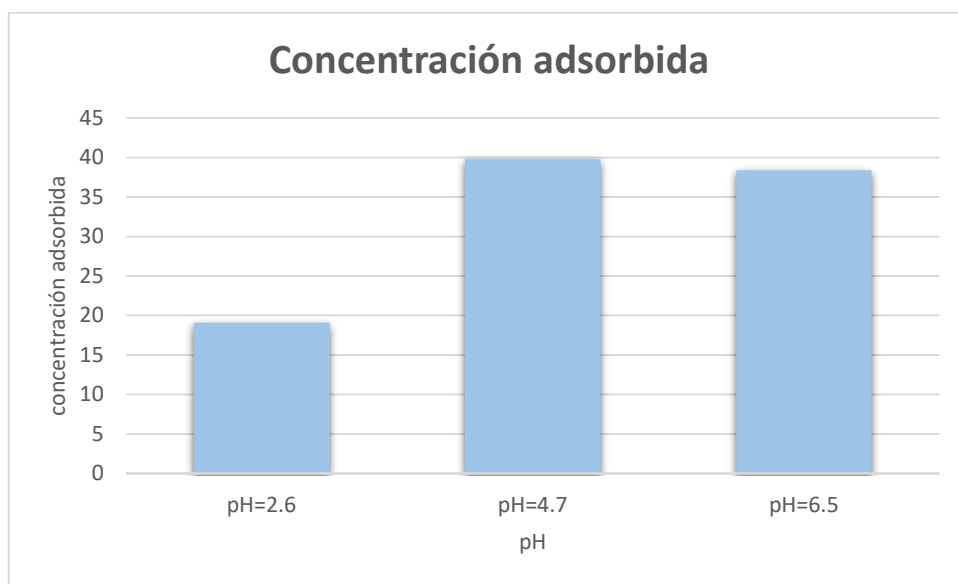


Figura 13. Gráfico que muestra el porcentaje de adsorción por la cáscara de naranja a diferentes valores de pH.

7.3 Isotermas

Isoterma de Langmuir

Al buscar la relación en el equilibrio entre el Pb en disolución y el adsorbido por la cáscara de naranja después de las pruebas batch siguiendo el modelo de Langmuir los datos obtenidos se observan en la figura 14, misma en la que se puede observar que a pesar de que el coeficiente de correlación es bueno, encontramos dos puntos un tanto aislados.

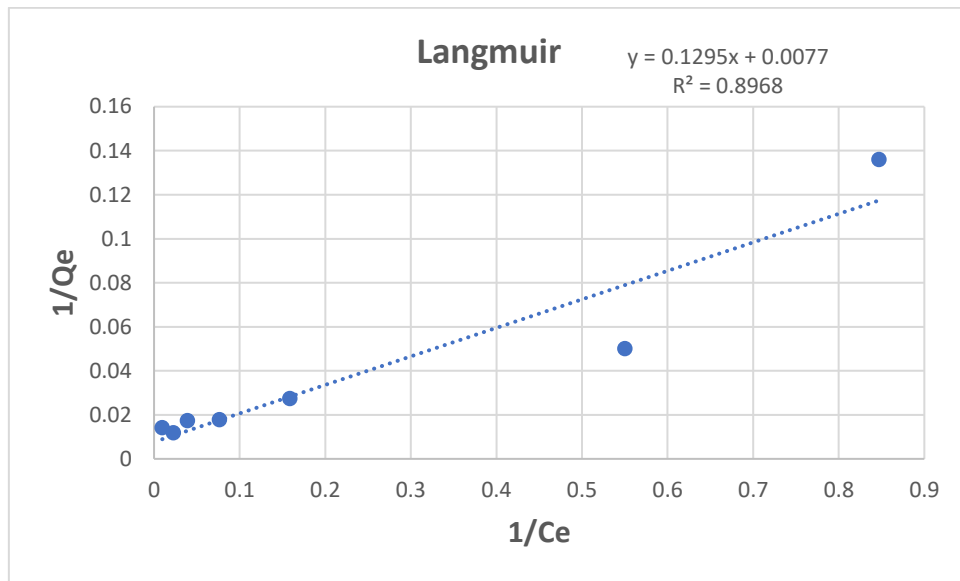


Figura 14. Gráfico de la relación lineal entre el adsorbato en disolución y adsorbido en equilibrio de acuerdo con el modelo de Langmuir.

Isoterma de Freundlich

En la figura 15 se puede observar la gráfica de la isoterma de Freundlich, a diferencia de la figura 14, se puede observar un mayor coeficiente de correlación y puntos no tan alejados de nuestra recta.

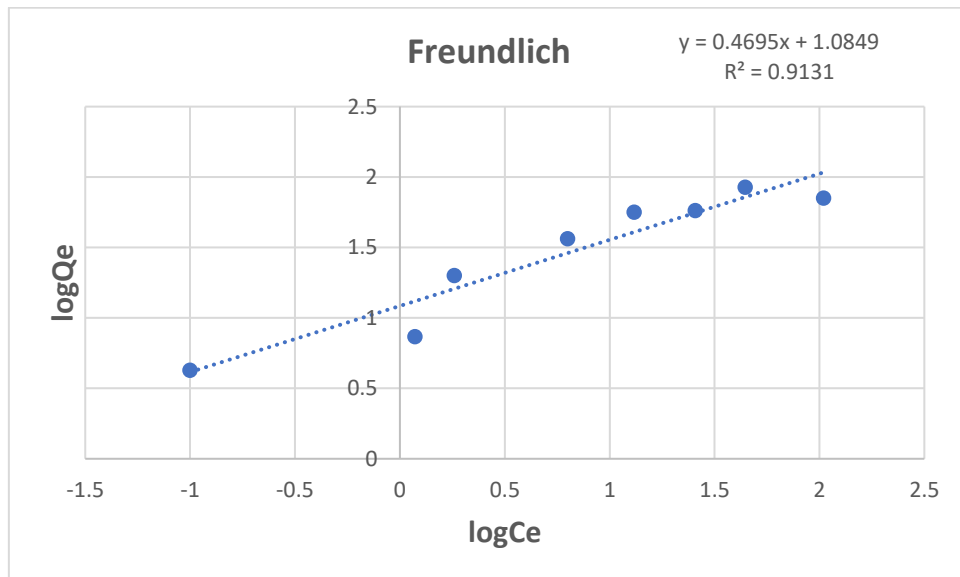


Figura 15. Relación gráfica de la linealidad en relación con el equilibrio de la concentración entre adsorbato en disolución y el adsorbido de acuerdo con el modelo de Freundlich.

Isoterma de Temkin

En la figura 16 se observa la gráfica que representa la isoterma de Temkin, sin embargo, el valor del coeficiente de correlación lineal es inferior a los otros dos modelos.

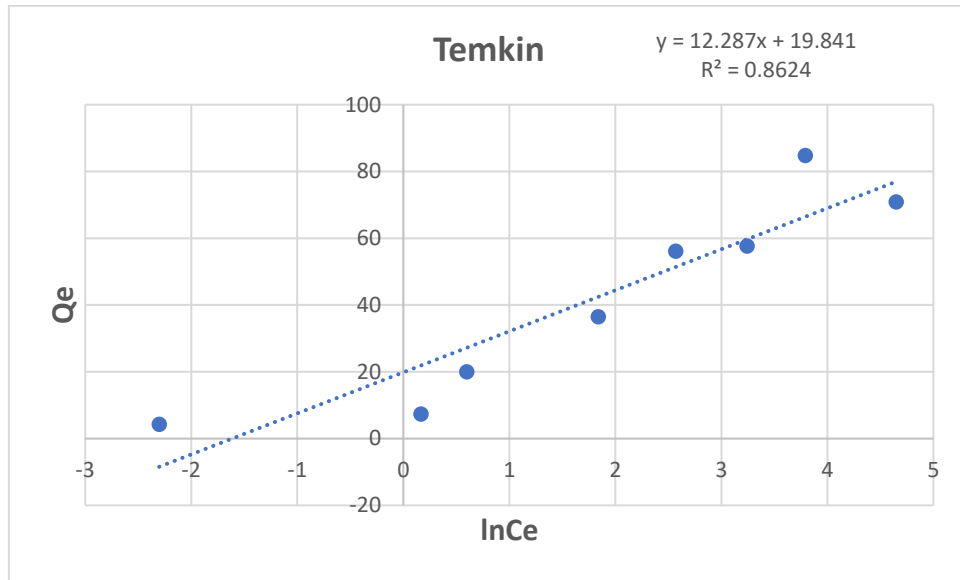


Figura 16. Gráfico de la relación lineal entre el sorbato libre y adsorbido en el equilibrio de acuerdo con el modelo de Temkin.

La síntesis de la aplicación de los diferentes modelos de isothermas de adsorción se aprecia en la tabla 3 mostrando los valores de los parámetros asociados a cada una de éstas.

Tabla 3. Parámetros que se asocian a cada modelo de isoterma estudiadas en este trabajo.

Langmuir		
q ₀	K	R ²
130 mg/kg	0.06	0.89
Freundlich		
n	K	R ²

2.12	12.19	0.91
Temkin		
B	K	R ²
12.287	5.03	0.86

Como se puede observar los valores de coeficiente de correlación que tiene el valor más alto corresponde al modelo de Freundlich, modelo que indica que los sitios de adsorción son heterogéneos, y se puede formar una multicapa, además que conforme aumenta la concentración y se van saturando los sitios va disminuyendo el porcentaje de adsorción.

Información que se puede corroborar en la tabla 4 porque los porcentajes de adsorción son próximos al 100% cuando las concentraciones son bajas, pero conforme ésta aumenta el porcentaje de adsorción disminuye hasta el 42 %.

Tabla 4. Porcentajes adsorbidos

Concentración (ppm)	Porcentaje adsorbido (%)
4.5	100
9	87
22.5	92
45	86
72	82
90	72
135	67
180	42

7.4 SEM

A continuación, se muestran las micrografías obtenidas de la microscopia electrónica de barrido, en la figura 17 la cáscara de naranja no polimerizada, en la figura 18 la

cáscara de naranja polimerizada y en la figura 19 la cáscara de naranja después del proceso de adsorción.

La cáscara de naranja prístina, después de ser sometido al secado, molienda y tamizado (malla 150) resultó como un polvo color naranja claro de tamaño de grano entre 0.074 a 1.600 mm, al analizarla en la micrografía se observa que ésta, presenta espacios y su superficie no es uniforme pues se observan algunos surcos. De igual manera gracias al EDS se puede afirmar que hay un alto contenido de calcio.

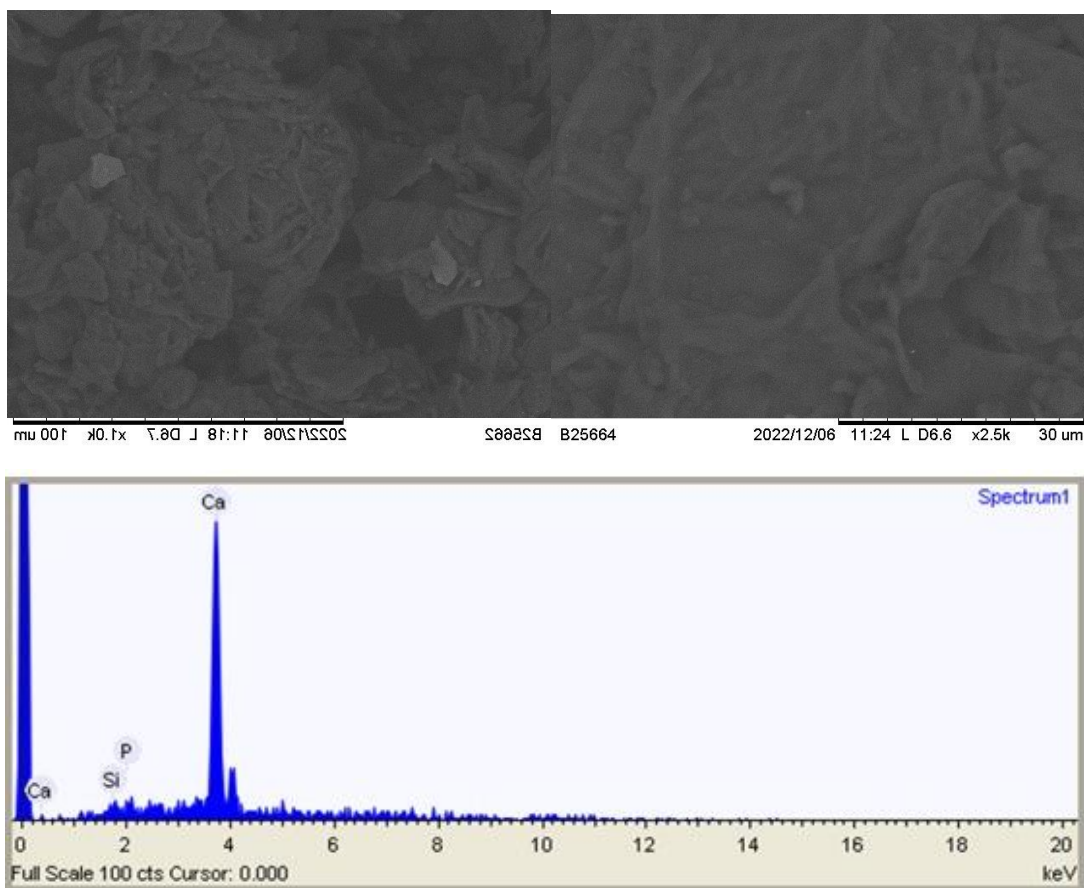


Figura 17. Micrografías y espectro EDS de la naranja molida y tamizada antes de cualquier tratamiento.

Cáscara de naranja polimerizada

La cáscara de naranja después del proceso de polimerización se encontró que desarrolló una consistencia pastosa de color naranja oscuro que después de secar conservó esta misma consistencia.

Como se observa en la micrografía de la figura 18, los huecos o espacios que aparecían en la cáscara sin tratamiento no están, parece que la superficie está totalmente cubierta lo que indica que la polimerización se llevó a cabo de manera eficiente, se aprecia la ausencia de Ca en el compuesto, características que pueden explicar la afectación al proceso de adsorción de Pb.

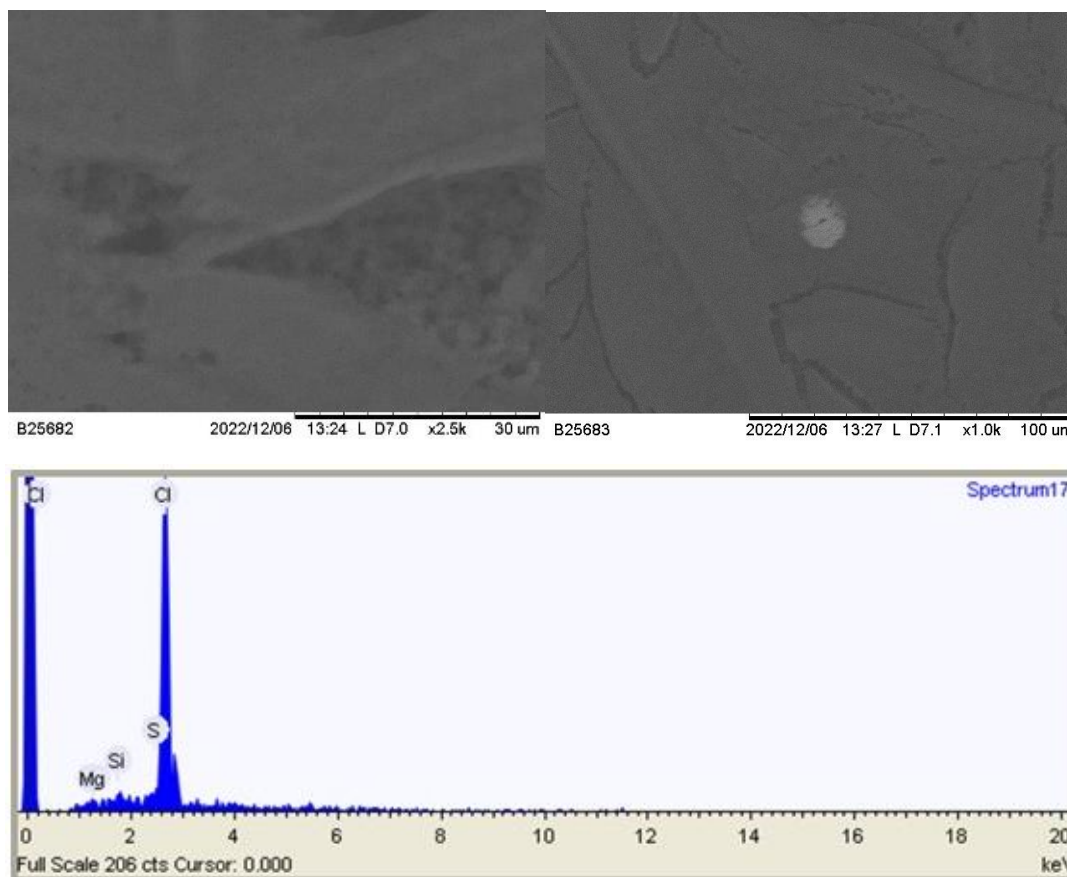


Figura 18. Micrografías del biomaterial polimerizado con las polianilinas y espectro EDS.

Finalmente, podemos observar en la micrografía de la figura 19 a la cáscara de naranja después del proceso de adsorción, que en conjunto con el análisis EDS muestra la presencia del Pb en el biomaterial, además de la eliminación del Ca, lo que sugiere una posible reacción de sustitución.

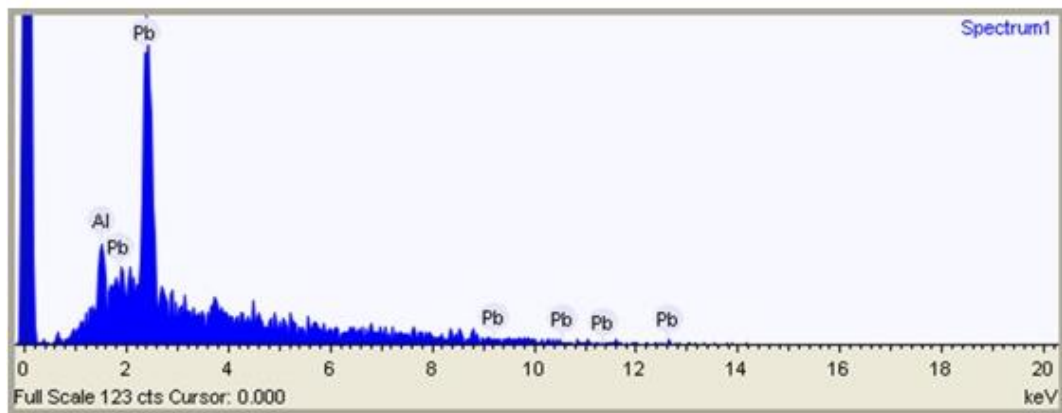
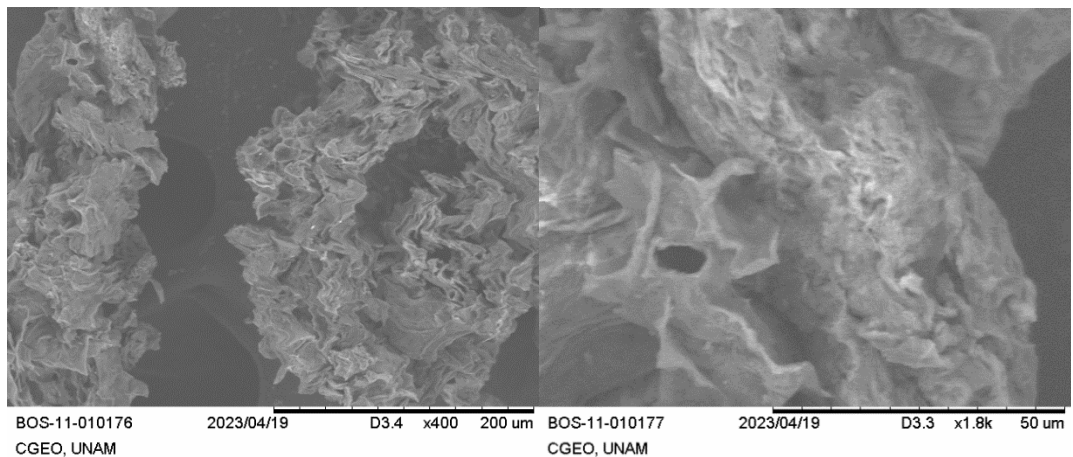


Figura 19. Micrografías obtenidas después del proceso de adsorción y espectro EDS que muestran claramente la presencia de Pb en el biomaterial.

7.5 Infrarrojo

El proceso de adsorción en los biomateriales es debido a los grupos funcionales de los mismos, por lo que para observar las modificaciones en estos se obtuvieron los espectros FTIR de la cáscara de naranja, la polimerizada y la del post proceso de adsorción del plomo.

La cáscara de naranja se compone principalmente de celulosa, pectina, hemicelulosa, terpenos (limoneno) y proteínas, por lo que los infrarrojos deben arrojar señales de los enlaces N-H, C-N, O-H, C-O, C-H y C-C, donde N es nitrógeno, C es carbono, H es hidrógeno y O es oxígeno.

A continuación, se presentan los espectros infrarrojos de la cáscara de naranja en la figura 20, la cáscara de naranja con plomo en la figura 21 y la cáscara de naranja polimerizada en la figura 22:

Teóricamente los OH (fenoles y carboxilos) se encuentran alrededor de las bandas de 3410, los enlaces C-H (alifáticos) alrededor de los 2926, los enlaces C=O alrededor de 1741, los carboxilos iónicos alrededor de 163, mientras que los no iónicos se encuentran alrededor de los 1432, finalmente tenemos a los R-OH alrededor de los 1063, sin embargo, no encontraremos los mismos valores exactamente debido a los cambios en el ambiente electrónico.

La figura 20 nos muestra el espectro infrarrojo de la cáscara de naranja antes del proceso de adsorción de plomo, se observan bandas en un intervalo de 3274.32 a 3325.74 pertenecientes a las vibraciones de los enlaces O-H de los compuestos poliméricos como alcoholes y ácidos (pectina, celulosa), indicando la presencia de hidroxilos libres en la superficie del adsorbente. La banda en 2920.02 es debida a los ácidos alifáticos presentes, correspondientes a los grupos C-H. Las bandas en 1738 corresponden a vibraciones de los grupos carboxilos iónicos mientras que en el intervalo de 1434 a 1644 corresponden a los no iónicos.

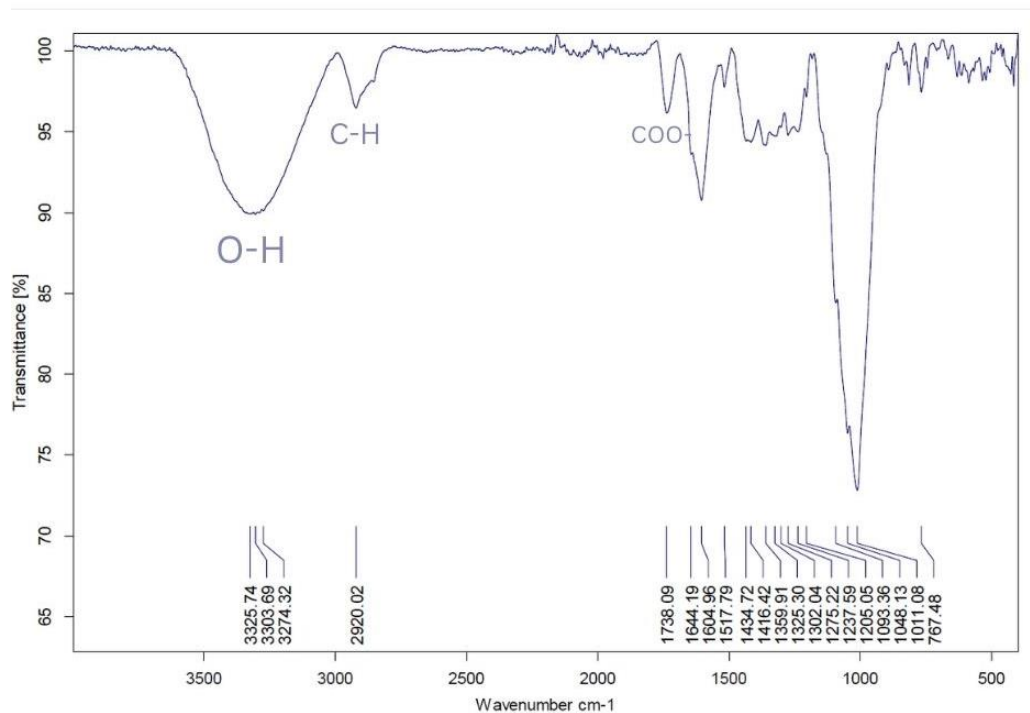


Figura 20. Espectro de FTIR de la cáscara de naranja como biomaterial sometido a modificaciones físicas.

En el espectro infrarrojo de la naranja con plomo (figura 21) el cambio más importante fue en la banda de 1732.17 que está desplazada con respecto a la de la cáscara de naranja que se encontraba en 1738 y correspondía a los grupos carboxílicos (figura 20), por lo que es este grupo es el que realiza el proceso de adsorción, liberando un hidrógeno y permitiendo la entrada del plomo, cambiando así el ambiente electrónico.

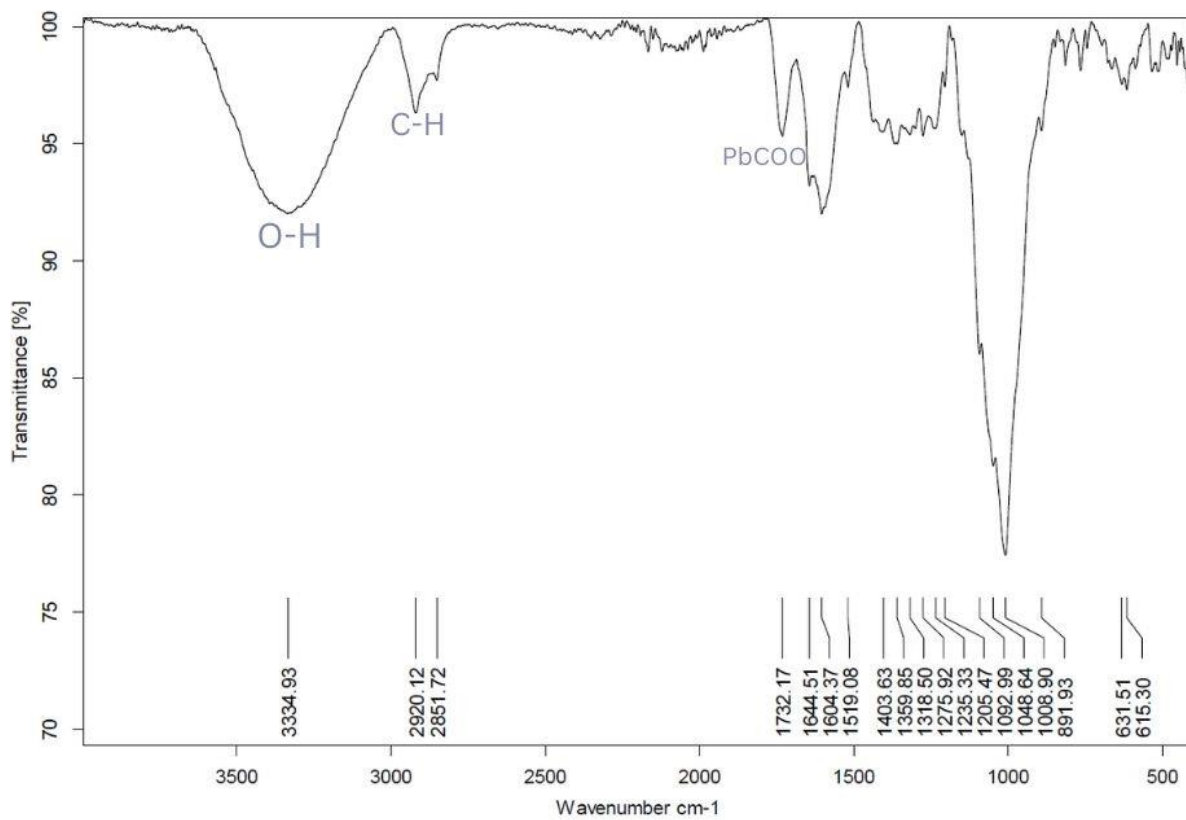


Figura 21. Espectro de FTIR del biomaterial después de ser sometido al proceso de adsorción.

Naranja polimerizada

El espectro del biomaterial polimerizado (figura 22) muestra que el polímero fue sintetizado de forma exitosa debido al cambio en la disposición de los grupos funcionales ya que las bandas las encontramos en valores de 3384, 2917, 1495, 1014 y 686 mientras que en la cáscara de naranja las encontrábamos en 3325, 1738, 1644 y 1011 (Abbt-Braun, et al., 2004), efecto que genera posiblemente la disminución en la capacidad de adsorción.

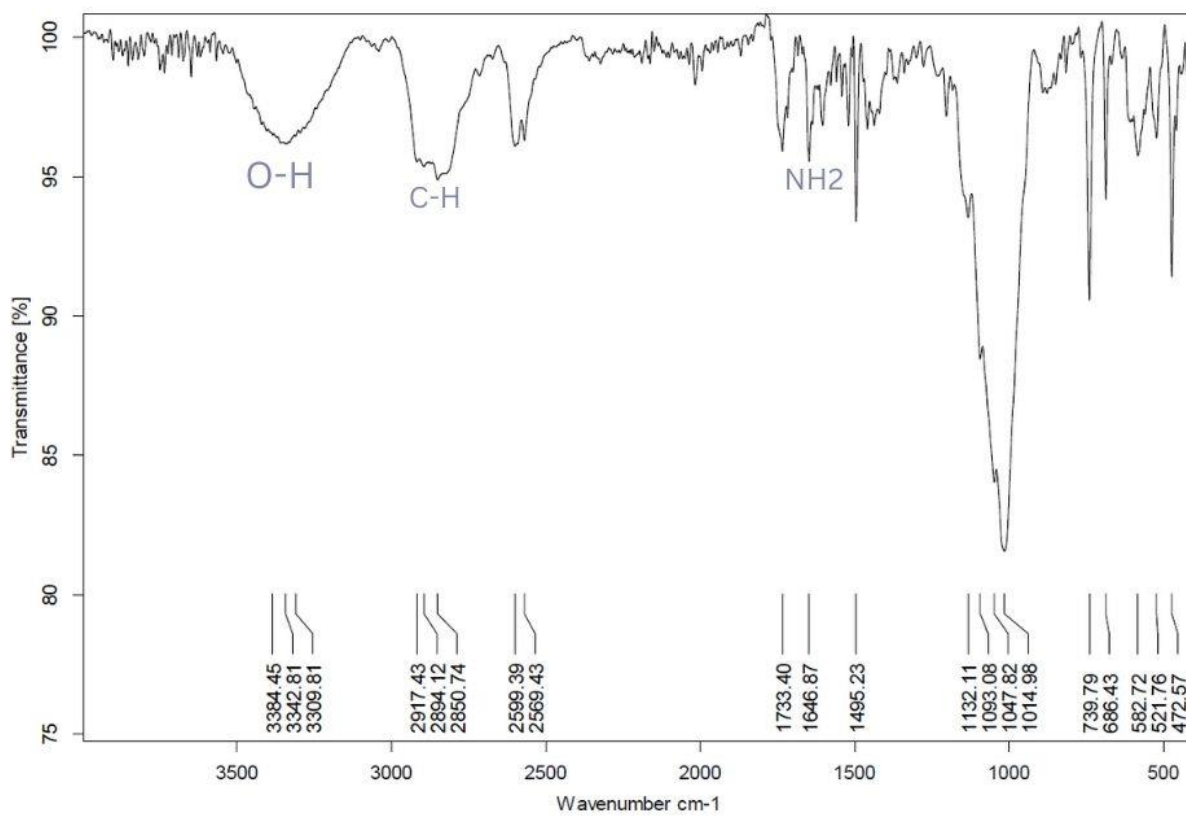


Figura 22. Espectro de FTIR del biomaterial sometido al proceso de polimerización.

7.6 Difracción de Rayos X

Para la interpretación de los difractogramas es necesario tener en cuenta que es aplicable para compuestos cristalinos, característica no muy común en los compuestos orgánicos, pero se pueden encontrar las señales pertenecientes a cristales de oxalato y hemicelulosa en el caso de la cáscara natural. En el difractograma del biomaterial después del proceso de adsorción se observan las mismas bandas que corresponden a estos compuestos, pero no se observa lo mismo para el compuesto polimerizado. Los valores de 2θ esperados para caracterizar los compuestos se encuentran en la tabla 5 y se pueden ubicar en la figura 23.

Tabla 5. Valores típicos de 2θ para los diferentes compuestos orgánicos que podrían tener desarrollo cristalino dentro de los biomateriales en los difractogramas. (Bolio-López, 2011; Revuelta et al., 2012; Espinoza et al., 2018; Velásquez Díaz, 2023)

Compuesto	2θ (°)
Oxalato	14.92, 24.37, 30.11, 38.18
Hemicelulosa	15.4, 16.2, 22.7, 34.5
Pectina	12.54, 21.48, 28.30, 35.38
Anilinas	10.2, 15.2, 21, 25.4, 28.5 y 34.8

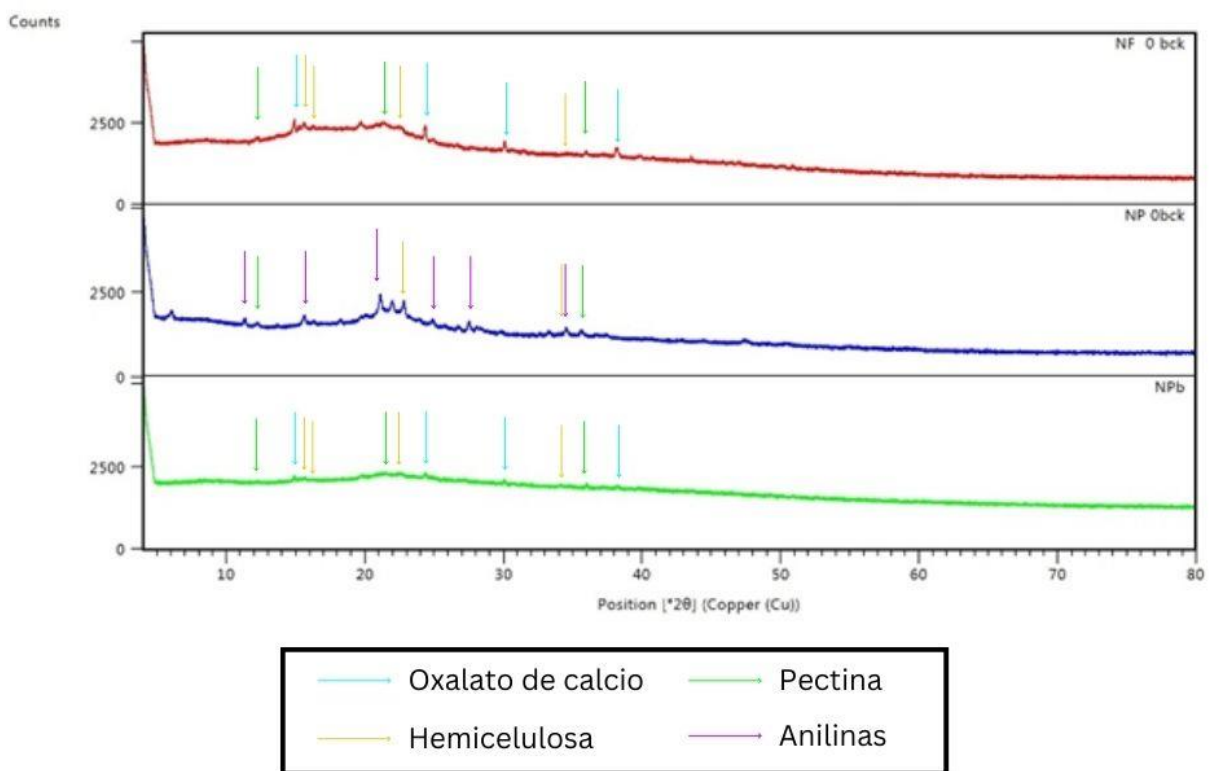


Figura 23. Difractogramas de las muestras, orden de arriba hacia abajo, naranja natural, naranja polimerizada y cáscara de naranja después del proceso de adsorción.

En las figuras 24, 25 y 26 se observan por separado el difractograma sin depurar en donde se encuentran las señales del oxalato en todos los casos.

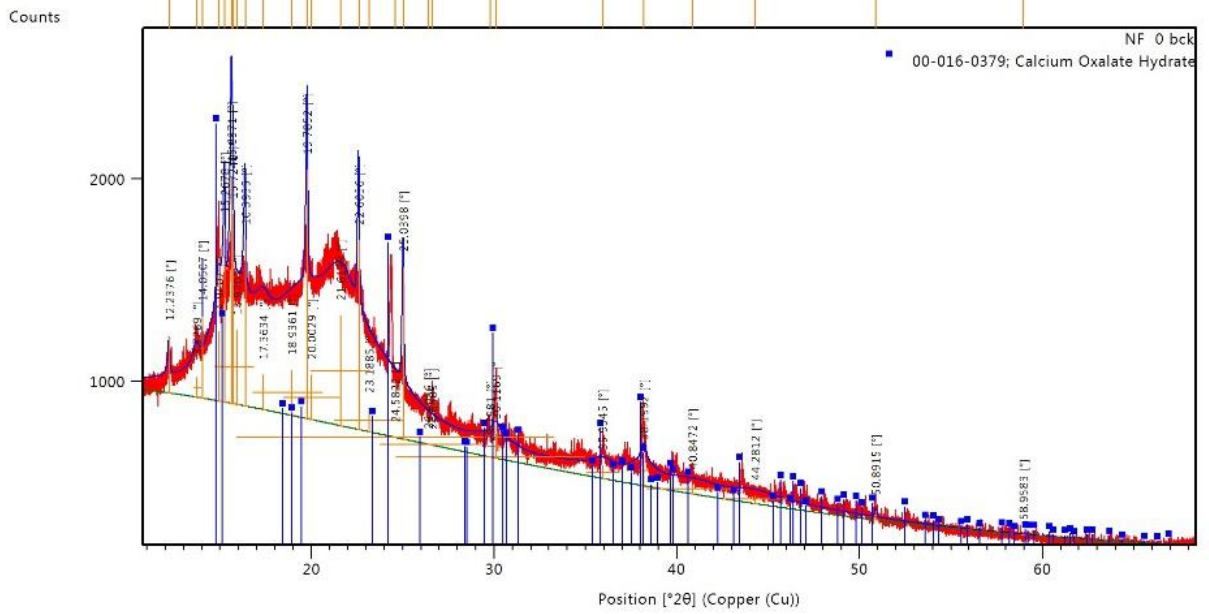


Figura 24. Difractograma de cáscara de naranja cómo biomaterial con sólo modificaciones físicas.

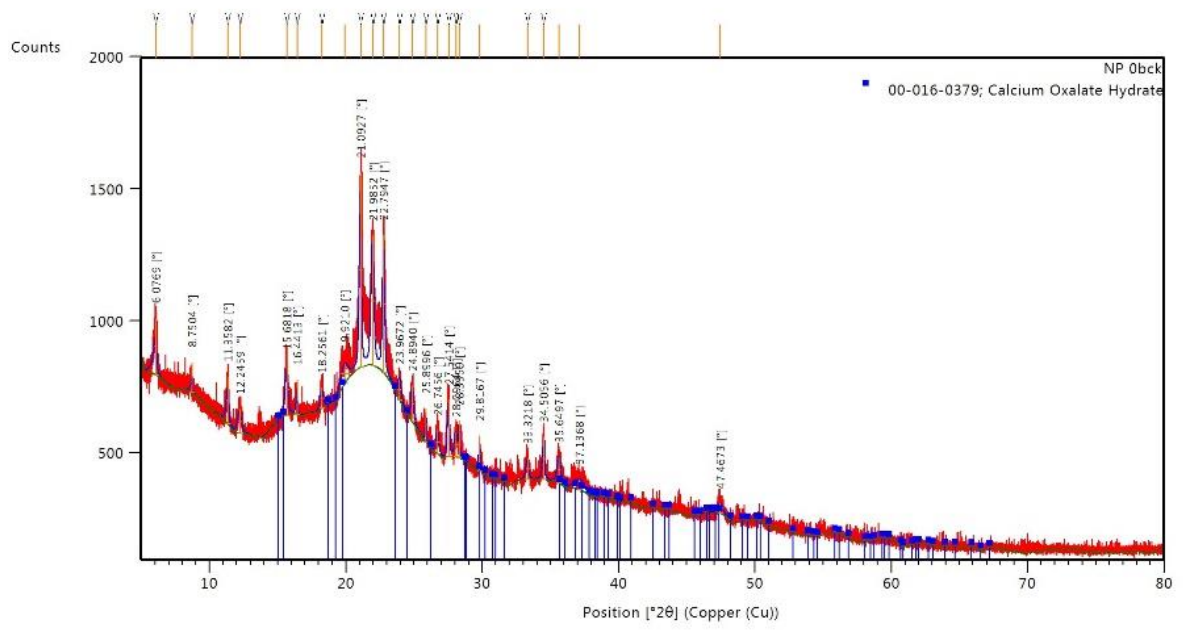


Figura 25. Difractograma de la cáscara de naranja después del proceso de polimerización.

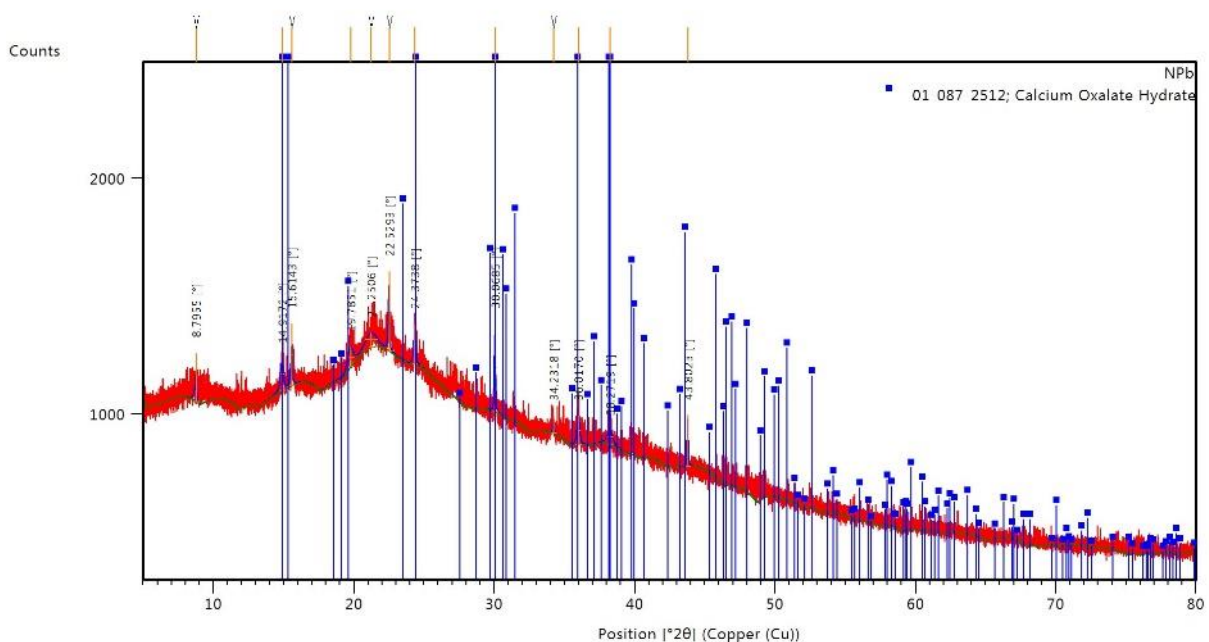


Figura 26. Difractograma de la cáscara de naranja después del proceso de adsorción.

7.7 Aplicación en muestras naturales

Las características generales del agua de los 3 sitios muestreados las encontramos en la tabla 6

Tabla 6. Características del agua muestreada en los diferentes sitios

Parámetro/Sitio	Lago de Xochimilco	Río San Bartolo Morelos	Manantial San Bartolo Morelos
pH	6.8	7.7	7.7
Conductancia (μScm^{-1})	947	850	890
Alcalinidad (HCO_3^-) (mgL^{-1})	370	573.4	122
Dureza (Ca^{2+} y Mg^{2+}) (mgL^{-1})	38 y 35	40 y 37	58 y 44
Pb (mgL^{-1})	0.05	0.05	0.1
Pb añadido (mgL^{-1})	8	8	20

Como las muestras por sí mismas no tenían plomo, se consideró la matriz de las muestras y se le adicionó el estándar de Pb quedando con concentraciones como se indican en la última fila de la tabla 7. Considerando que los valores de 8mgL^{-1} se han

encontrado en aguas de España, África y Centroamérica (Blanco et al., 1998), mientras que la de 20 mgL⁻¹ sería más común encontrarlas en aguas residuales (Kumar et al., 2022).

En la tabla 7 se muestran los valores de adsorción por la cáscara de naranja con la influencia de las características de las muestras naturales.

Tabla 7. Valores que describen el proceso de adsorción al emplear las muestras naturales adicionadas de Pb.

Muestra/Adsorción	Ce (mgL ⁻¹)	Qe (mgkg ⁻¹)
Xochimilco	1.18±0.02	1.27±0.03
Río San Bartolo Morelos	1.68±0.14	1.17±0.12
Manantial San Bartolo Morelos	7.38±0.10	2.38±0.13

Como se puede observar la capacidad de adsorción hacia el Pb por la cáscara de naranja sufre una disminución considerable como efecto de la presencia de otros cationes como son el Ca²⁺ y Mg²⁺ y debido a la presencia de Ca²⁺ en la solución y su solubilidad, se limita la liberación del catión impidiendo así la sustitución por el Pb.

Una vez determinado que el pH es trascendental para el proceso de adsorción del Pb, una adecuación de su valor podría favorecer la disminución de la interferencia por parte de otros cationes, sin embargo, es crucial considerar que la variación de pH puede afectar la especie química del Pb y precipitarlo, lo que afectaría de igual forma el proceso de adsorción y eliminación del metal.

Existen otros materiales como los nanocompuestos que logran realizar el proceso de adsorción del Pb en agua de forma eficaz, sin embargo, la gran desventaja de éstos es la producción de los mismos pues dejan a su paso un gran impacto ambiental. De igual manera, existen otros biomateriales como la cáscara de cacahuate, el bagazo de la caña de azúcar y la cáscara de plátano que cuentan con altos porcentajes de eficiencia, sin embargo, requieren de procesos químicos (polimerización) para poder realizar el proceso de adsorción, mientras que la cáscara de naranja únicamente

requiere de procesos físicos, por lo que se convierte en un método amigable con el ambiente y de bajo costo.

8 Conclusiones

Esta investigación ha arrojado resultados valiosos sobre el potencial de la cáscara de naranja como una alternativa efectiva y económica para la eliminación de plomo de cuerpos de agua.

El proceso de adsorción de plomo a través de la cáscara de naranja se describe a través de la Isoterma de Freundlich, que indica que los sitios de adsorción son heterogéneos y es multicapa.

La polimerización se realizó de forma correcta y se comprueba con el espectro infrarrojo y el espectro EDS, sin embargo, no resultó efectiva, ya que, al recubrir la cáscara de naranja, se limitan los sitios de adsorción, dificultando el proceso y disminuyendo la funcionalidad del biomaterial.

Además, se determinó que tanto el pH como el tiempo son factores determinantes para el éxito del proceso de adsorción. El pH óptimo se estableció en 4.7, valor óptimo para encontrar al Pb como especie libre y desprotonados los sitios de adsorción. El tiempo óptimo para la adsorción se encontró en 2 horas.

Mediante técnicas como la microscopia electrónica de barrido, la difracción de rayos X (DRX) y la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se pudo identificar que el proceso de adsorción se lleva a cabo a través de la sustitución del ion Ca^{2+} por el ion Pb^{2+} . Sin embargo, es importante señalar que, en muestras de agua naturales, este proceso se ve afectado por la presencia de otros cationes con el mismo número de oxidación, lo que disminuye la eficiencia de la adsorción de plomo.

Estos hallazgos tienen implicaciones significativas en el desarrollo de estrategias de remediación y gestión de calidad del agua, subrayando la importancia de considerar los factores como el pH y el tiempo en la aplicación de la cáscara de naranja como un adsorbente. Además, es necesario tener en cuenta la complejidad de las muestras naturales y la presencia de otros contaminantes que pueden influir en el proceso de adsorción.

9 Bibliografía

- Abbt-Braun, G., Lankes, U., & Frimmel, F. H. (2004). Structural characterization of aquatic humic substances—The need for a multiple method approach. *Aquatic sciences*, 66, 151-170.
- 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.
- Amaral, E. T., Bender, L. B. Y. C., Rizzetti, T. M., & de Souza Schneider, R. D. C. (2023). Removal of organic contaminants in water bodies or wastewater by microalgae of the genus *Chlorella*: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 100476.
- Aparicio Ceja, Martha Eloísa, & Carbajal Arizaga, Gregorio Guadalupe. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 3(2), 62-72. Epub 06 de septiembre de 2021. Recuperado en 15 de febrero de 2024, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-56912010000200062&lng=es&tlng=es.
- Armienta, M. A., & Segovia, N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(4), 345-353.
- Blanco Hernández, A. L., Alonso Gutiérrez, D., Jiménez de Blas, O., Santiago Guervós, M., & Miguel Manzano, B. D. (1998). Estudio de los niveles de plomo, cadmio, zinc y arsénico, en aguas de la provincia de Salamanca. *Revista española de salud pública*, 72, 53-65.
- Bolio-López, G. I., Valadez-González, A., Veleza, L., & Andreeva, A. (2011). Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. *Revista mexicana de ingeniería química*, 10(2), 291-299.
- BRUKER (23 de agosto de 2023) Guía de Espectroscopía infrarroja. <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and->

[raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html#:~:text=La%20espectroscop%C3%ADa%20infrarroja%20\(IR\)%20se,qu%C3%ADmicos%20presentes%20en%20una%20muestra.](https://www.researchgate.net/publication/353111111/figure/fig1/figure-pdf/5e9c11111111111111111111/raman-ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html#:~:text=La%20espectroscop%C3%ADa%20infrarroja%20(IR)%20se,qu%C3%ADmicos%20presentes%20en%20una%20muestra.)

- Corda, N., & Kini, M. S. (2020). Recent studies in adsorption of Pb (II), Zn (II) and Co (II) using conventional and modified materials: a review. *Separation Science and Technology*, 55(15), 2679-2698.
- Crossgrove, J., & Zheng, W. (2004). Manganese toxicity upon overexposure. *NMR in Biomedicine: An International Journal Devoted to the Development and Application of Magnetic Resonance In Vivo*, 17(8), 544-553.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. J. I. J. C. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of applied chemistry*, 3(1), 38-45.
- De Shampheraere KC., Janssen CR(2002) Abiotic Ligand Model Predicting Acute Copper Toxicity for *Daphnia magna*: The effects of Calcium, Magnesium, Sodium, Potassium, and pH. *Environ Sci Technol*, 36,48-54.
- Deshpande, K. (2017). Adsorptive removal of metal ions from water using functionalized biomaterials. *Recent Patents on Biotechnology*, 11(3), 155-170.
- Equipo Flowen (2022) Eliminación de metales pesados en efluentes mineros. <https://flowen.com.pe/eliminacion-de-metales-pesados-en-efluentes-mineros/> (11 de octubre de 2023)
- Espinoza, C., Apesteguy, J.C., Rukavina Mikusic, J., Di Stefano, M. C., Moschovich, N. (2018) Preparación y caracterización de un polímero conductor: Polianilina (PANI). *Proyecciones*, 16, 2; pp. 73-85

- Evanko, C. R., & Dzombak, D. A. (1997). Remediation of metals-contaminated soils and groundwater (pp. 5-13). Pittsburgh, PA, USA: Ground-water remediation technologies analysis center.
- Facultad de química (2008) HOJA DE SEGURIDAD XXIII. PLOMO Y SALES DE PLOMO. <https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2008/05/23plomo.pdf> (15 de septiembre de 2023)
- González E., Ahumada R., Medina V., Neira J., González U. (2004) Espectrofotometría de absorción atómica con tubo en llama: aplicación en la determinación total de Cd, Pb y Zn en aguas continentales, agua de mar y sedimentos marinos. *Quim. Nova.* 27-6
- González-Guadarrama (2014) Evaluación de metales pesados en sedimentos del Lago de Chapala (Tesis Maestría) UNAM.
- Hama Aziz, K. H., Mustafa, F. S., Omer, K. M., Hama, S., Hamarawf, R. F., & Rahman, K. O. (2023). Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. *RSC advances*, 13(26), 17595–17610. <https://doi.org/10.1039/d3ra00723e>
- Hernández Sánchez, Á. (2008). Influencia del tamaño de partícula en la biosorción de plomo con raspo de uva (Proyecto/Trabajo Final de Carrera). UPC, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, Departamento de ingeniería Química. Recuperado de <http://hdl.handle.net/2099.1/4803>
- Kapoor, D., & Singh, M. P. (2021). Heavy metal contamination in water and its possible sources. In *Heavy metals in the environment* (pp. 179-189). Elsevier.
- Kensa, V. M. (2011). Bioremediation-an overview. *Journal of Industrial Pollution Control*, 27(2), 161-168.
- Kukobat, R., Sakai, M., Tanaka, H., Otsuka, H., Vallejos-Burgos, F., Lastoskie, C., ... & Kaneko, K. (2022). Ultrapermeable 2D-channeled

graphene-wrapped zeolite molecular sieving membranes for hydrogen separation. *Science Advances*, 8(20), eabl3521.

- Kumar G. V., Nayak A., Agarwal S., Dobhal R., Prasada. D., Singh P., Sharma B., Tyagi S., Singh R. (2012) Arsenic speciation analysis and remediation techniques in drinking, water. Taylor &Francois, 40;231-243.
- Kumar, V., Dwivedi, S. K., & Oh, S. (2022). A critical review on lead removal from industrial wastewater: Recent advances and future outlook. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102518.
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S., & Ibrahim, H. S. (2012). Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14(2), 202-210.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.029>
- Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R., & Llanos, B. P. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 74(1), 3-19.
- Libes, S. (2011). *Introduction to marine biogeochemistry*. Academic Press.
- Lokhande, R. S., Singare, P. U., & Pimple, D. S. (2011). Toxicity study of heavy metals pollutants in waste water effluent samples collected from Taloja industrial estate of Mumbai, India. *Resources and Environment*, 1(1), 13-19.
- Mangla Divyanshi, Arshiya Abbasi, Shalu Aggarwal, Kaiser Manzoor, Suhail Ahmad and Saiqa Ikram (2019) Effective Removal of “Non-Biodegradable” Pollutants from Contaminated Water. Chap 8. *Photocalysis, Perspectives, Mechanisms, and Applications*. Nova, Science Publishers, pp159-186
- Margalef, R. (1984). *Limnología*. Capítulo 1. Ediciones Omega, S.A., Barcelona. 1010 p.

- Miguel-Barrera, A., Castañeda-Antonio, D., Santamaría-Juárez, J. D., Munive-Hernández, J. A., Rivera-Tapia, A., & Ramos-Cassellis, M. E. (2020). Modelo de biorremediación de plomo con lirio acuático. *Alianzas y tendencias BUAP*, 5(17),15–28.
- Miranda, R., Bustos-Martinez, D., Blanco, C. S., Villarreal, M. G., & Cantu, M. R. (2009). Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), 245-251.
- Mondal, M. K. (2008) "Removal of Pb (II) from industrial wastewater by using various natural materials—a review." *International Journal of Sustainable Development and Planning* 3.4. 377-393.
- Orsini, S. M. D., & Aparicio, G. P. P. (2021). ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) PARA ANÁLISIS DE MUESTRAS DE HARINA DE TRIGO, FÉCULA DE MAÍZ Y ALMIDÓN DE YUCA. @ *limentech, Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 19(1), 5-16.
- Pérez Pérez, J. (15 de septiembre 2023) Difracción de rayos X. Universidad Politécnica de Cartagena. https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
- Pinzón-Bedoya, M.L.; Cardona, A.M. 2008. Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas* 6(1): 1-23.
- Prieto Méndez, J., González Ramírez, C. A., Román Gutiérrez, A. D., & Prieto García, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10(1), 29-44.
- Rao Popuri, S., Jammala, A., Naga Suresh Reddy, K. V., & Abburi, K. (2007). Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell-a comparative study. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10(3), 358-367.

- Revuelta, M. V., Fernández van Raap, M. B., Mendoza Zelis, P., Sánchez, F. H., Navarro, A. S. D. R., & Castro, G. R. (2012). Síntesis y caracterización de matrices híbridas de biopolímero-sílice para uso en encapsulación y liberación controlada de vitamina C. In III Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CLICAP)(San Rafael, Mendoza, 28 al 30 de marzo de 2012).
- Salomons, W. (1993). Non-linear and delayed responses of toxic chemicals in the environment. In: Arendt, F., Annokkée, G. J., Bosman, R.; Van Den Brink, W. J. (eds) Contaminated Soil'93. Soil & Environment, vol. 2. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2018-0_39
- Sande Fouz, P. (2002) Estudio del contenido en fósforo y sólidos en suspensión de aguas superficiales en pequeñas cuencas. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad de La Coruña. 148
- Sandoval-Ibarra, F. D., López-Cervantes, J. L., & Gracia-Fadrique, J. (2015). Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. Educación química, 26(4), 307-313.
- Schiavoni, M. D. L. M., Laurella, S. L., & Caputo, M. (2021). Análisis de acidez y basicidad en compuestos orgánicos. Capítulo 1. Libros de Cátedra.
- Secretaría de Economía (2021) ANUARIO ESTADÍSTICO DE LA MINERÍA MEXICANA, 2020. Servicio Geológico Mexicano. https://www.sgm.gob.mx/productos/pdf/Anuario_2020_Edicion_2021.pdf (20 junio de 2023)
- Secretaría de Salud. (2022) NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. Diario Oficial de la Federación. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5650705&fecha=02/05/2022#gsc.tab=0

- Serrano-Balderas EC, Grac C, Berti-Equille L, Armienta Hernández MA, (2016) Potential application of macroinvertebrates indices in bioassessment of Mexican streams. *Ecological Indicators*, 61,2; 558-567.
- Smith, S. B., & Hieftje, G. M. (1983). A new background-correction method for atomic absorption spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 37(5), 419-424.
- Solano Valles, K. P. (2010). Adsorción de trihalometanos de una solución acuosa con bentonita modificada con hexadeciltrimetilamonio (Tesis de maestría). Repositorio de la Universidad de Sonora. <http://hdl.handle.net/20.500.12984/310>
- Solís, G. (2019) Denuncian altos niveles de plomo en pozo de Fresnillo. *Átomos*. <https://atomos.com.mx/denuncian-altos-niveles-de-plomo-en-pozo-de-fresnillo/> (15 de junio de 2023)
- Soto-Jimenez, M. F., Hibdon, S. A., Rankin, C. W., Aggarawl, J., Ruiz-Fernandez, A. C., Paez-Osuna, F., & Flegal, A. R. (2006). Chronicling a century of lead pollution in Mexico: stable lead isotopic composition analyses of dated sediment cores. *Environmental science & technology*, 40(3), 764-770.
- Tetreault, D. (2018). El agua en Zacatecas: una crisis sin conflicto. En: Tetreault, D., McCulligh, C., Lucio, C. (eds) *Conflictos socioambientales en México. Política y teoría ambiental*. Palgrave Macmillan, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-73945-8_6
- Tetreault, D., & McCulligh, C. (2018). Water grabbing via institutionalised corruption in Zacatecas, Mexico. *Water Alternatives*, 11(3), 572.
- Trujillo-Piña, A., Vega Sánchez, P., Barajas, L. (2014) Potenciometría: Usos y Aplicaciones. *CienciAcierta*. Revista científica, tecnológica y humanística. Universidad Autónoma de Coahuila. Recuperado de: <http://www.cienciacierta.uadec.mx/2014/06/05/potenciometria-usos-y-aplicaciones/#:~:text=Se%20usan%20para%20mediciones%20de%20nitratos%2C%20potasio%20y%20calcio.&text=Actualmente%20para%20>

[llevar%20a%20cabo,electrodo%20indicador%20yC%20puente%20salin
o](#)

- Tundisi, J. G., & Tundisi, T. M. (2012). Limnology. Capítulo 1. CRC Press.
- Universidad de Alicante (25 de agosto de 2023) Difracción de rayos X. <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>
- Universidad de Burgos (18 de mayo de 2023). Microscopía electrónica de barrido (MEB). <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb#:~:text=Permite%20obtener%20im%C3%A1genes%20de%20gran,hacen%20conductoras%20metalizando%20su%20superficie.>
- Velásquez Diaz, S. A. (2023). Síntesis y caracterización de cálculos renales artificiales, y el estudio del efecto de extractos de *Parietaria officinalis* sobre su formación y solubilidad. (Tesis de Maestría) Universidad de los Andes.
- Verma, S., & Kuila, A. (2019). Bioremediation of heavy metals by microbial process. *Environmental Technology & Innovation*, 14, 100369.
- Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40-44.)
- Wetzel R. G. (2001). *Limnology: lake and river ecosystems* (3rd ed.). Academic Press.
- Zambrano Cantos, R. I. (2014) Conservación de zumo de naranja (*Citrus sinensis*) utilizando dosis de miel de abeja y canela como conservante natural. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Especialidad Agroindustrias.