



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

---

ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN DE HIDROXIAPATITA A PARTÍR DE  
ROCA FOSFÓRICA, PARA LA REMOCIÓN DE FLÚOR EN AGUAS  
DE POZO

# Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología*  
*en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

Alejandra de la Luz Pedro



Santiago de Querétaro, Qro., México, febrero de 2015.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica  
(CIDETEQ) bajo la dirección del Dr. Roberto Contreras Bustos**

## AGRADECIMIENTOS

*Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.*

*Le doy gracias a mis padres por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida y que a pesar de la distancia siempre estuvieron a mi lado para saber cómo iba mi proceso.*

*A mis hermanos por ser parte importante de mi vida, por confiar y creer en mí.*

*A mis amigos, por haberme apoyado en las buenas y en las malas, sobre todo por su paciencia y por motivarme a seguir adelante en los momentos de desesperación.*

*Le agradezco la confianza y apoyo al Dr. José de Jesús Pérez Bueno, Dr. Fabricio Espejel Ayala y Dra. Julieta Torres González, por la obtención de los datos y análisis de las muestras que hicieron posible la realización de esta tesis, al M.C. Jesús Cárdenas Mijangos y a Georgina Zúñiga Aguirre por su apoyo con algunos de los equipos y a mi comité tutorial integrado por el M.C Carlos Hernández Benítez y*

*la Dra. Linda Victoria González Gutiérrez por su aportación durante el desarrollo del presente proyecto.*

*A mis compañeros y amigos de maestría, Viridiana, Norberto, Gladis, Vidaly, Jesús, Fátima, Esther, Efraín, Alonso y Edith, por haberme brindado su tiempo, amistad y aportación del presente proyecto.*

*A mi director de tesis, Dr. Roberto Contreras Bustos, por haberme recibido en su grupo de trabajo, por haberme confiado este trabajo, por la paciencia necesaria y apoyo para seguir este camino de tesis y llegar a la conclusión del mismo, también por haber compartido conmigo sus conocimientos y experiencias. Y a CONACYT por la beca otorgada para la realización de mi maestría.*

*Les agradezco a todos el haber llegado a mi vida y el compartir momentos agradables y momentos tristes.*

## DEDICATORIAS

*Mi tesis la dedico con todo mi amor y cariño.*

*A Dios que me dio la oportunidad de vivir y de regalarme una familia maravillosa.*

*A mis padres que me dieron la vida y han estado conmigo en todo momento, por darme una carrera y por creer en mí.*

*A mis hermanos por estar conmigo.*

*A todos mis amigos con los que he vivido momentos felices y tristes.*

*A mis profesores por confiar en mí, por tenerme la paciencia necesaria.*

*Tantas desveladas, esfuerzo y dedicación sirvieron de algo y aquí está el fruto.*

## RESUMEN

La presencia de flúor en el agua representa un riesgo para la salud, al ser ingerida por largos periodos resulta tóxico, y es causante de una enfermedad denominada fluorosis, caracterizada por el cúmulo dental y esquelético de este elemento. Actualmente existen diferentes procesos para la remoción de flúor, dentro de ellos se encuentra el proceso de adsorción.

En el presente estudio se sintetizó hidroxiapatita (HA) mediante un método húmedo con reacciones de disolución y precipitación, empleando dos reacciones químicas: la primera roca fosfórica (RF) con  $\text{HNO}_3$ , y la segunda RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con el fin de conocer y comparar las propiedades de adsorción de los materiales que se obtienen por ambas reacciones. Para ello se realizó un diseño factorial completo  $2^4$  con dos puntos centrales y tres réplicas para cada una de las reacciones mencionadas, con el fin de estudiar los efectos de los factores sobre el porcentaje de remoción de flúor. Los factores estudiados fueron: concentración de RF, pH de la disolución, tiempo y velocidad de agitación. Los materiales obtenidos fueron evaluados como material adsorbente de flúor y caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EEDRX). Los resultados experimentales fueron analizados con el software estadístico Minitab 15.

Mediante la reacción de RF con  $\text{HNO}_3$  se obtuvieron resultados favorables bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en  $\text{HNO}_3$  de 4 h y 300 rpm respectivamente, dando como resultado un porcentaje de remoción de flúor de 43.87 % y una capacidad de adsorción de 2.72 mg/g. Para la reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  las condiciones fueron a una concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 4 h y 300 rpm respectivamente mostrando un porcentaje de remoción de flúor de 26.45 % y una capacidad de adsorción de 1.64 mg/g. Los resultados mostraron que el material sintetizado por la reacción de RF con  $\text{HNO}_3$  posee un alto porcentaje de remoción de flúor. Estos resultados indicaron que se obtienen mejores resultados con los materiales obtenidos por la reacción de RF con  $\text{HNO}_3$ .

Por otro lado, las gráficas de superficie de respuesta y de contorno elaborados, mostraron que se puede elevar el porcentaje de remoción de flúor variando la concentración de RF, pH de la

disolución, tiempo y velocidad de agitación. La gráfica de efectos principales mostró que para la reacción de RF con  $\text{HNO}_3$  los mejores parámetros de síntesis fueron: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en  $\text{HNO}_3$  de 2 h y 300 rpm, respectivamente, mientras que para la reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , los mejores parámetros fueron: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 4 h y 300 rpm, respectivamente.

## ABSTRACT

The presence of fluorine in the water is hazardous to health, when ingested for long periods is toxic, and it's responsible for a disease called dental fluorosis characterized by dental and skeletal cluster of this element. Currently there are several processes for the removal of fluorine, within them the adsorption process is.

In the present study, the hydroxyapatite (HA) was synthesized by a wet method with reactions of dissolution and precipitation, using two chemical reactions: the first phosphate rock (PR) with  $\text{HNO}_3$ , and the second PR with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in order to find and compare the adsorption properties of the materials obtained for both reactions. For this, a full factorial design  $2^4$  was performed with two central points and three replicates for each of the reactions mentioned, in order to study the effects of factors on the percentage of fluoride removal. The factors studied were: concentration of RF, solution pH, time and stirring speed. The obtained materials were evaluated as fluorine adsorbent material and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy X-ray (EDS). The experimental results were analyzed with the statistical software Minitab 15.

By reaction of RF with  $\text{HNO}_3$  favorable results were obtained under the following experimental conditions: concentration of PR of 0.001 g/L, pH 0, time and stirring speed in  $\text{HNO}_3$  for 4 h and 300 rpm respectively, resulting in fluoride removal percentage of 43.87 % and an adsorption capacity of 2.72 mg/g. For PR with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reaction conditions were at a concentration of PR of 0.001 g/L, pH 2, time and stirring speed in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  for 4 h and 300 rpm respectively showing a fluoride removal percentage of 26.45 % fluoride and an adsorption capacity of 1.64 mg/g. The results showed that the material synthesized by the reaction of PR with  $\text{HNO}_3$  has a high percentage of fluoride removal. These results indicated that the better results with the materials obtained by the reaction of PR with  $\text{HNO}_3$  are obtained.

Furthermore, the response surface and contour plots showed that an increase in the percentage of fluoride removal varying: the concentration of PR, solution pH, time and stirring speed. The main effects plot for the reaction showed that RF and  $\text{HNO}_3$ , the best synthesis parameters were: concentration of PR of 0.001 g/L, pH 0, time and stirring speed for 2 h in  $\text{HNO}_3$  and 300 rpm, respectively, and that for the reaction of PR with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , the best parameters were:

concentration of PR of 0.001 g/L, pH 2, time and stirring speed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 4 h and 300 rpm, respectively.

## SIMBOLOGÍA

A	Alfa
g/L	Gramo por litro
H	Hora
kJ	Kilojoule
m <sup>2</sup> /g	Metro cuadrado por gramo
m <sup>3</sup> /g	Metro cúbico por gramo
mg F <sup>-</sup> / Kg RF	Miligramo de flúor por kilogramo de RF
mg/L F	Miligramo por litro de flúor
mg/L	Miligramo por litro
Mg	Miligramo
mHA	Masa de HA en g
mL	Mililitro
Mm	Milímetro
mM	Milimol
Nm	Nanómetro
Ø	Diámetro
Rpm	Revoluciones por minuto
$\Delta G_r$	Energía libre de Gibbs de reacción
$\Delta H_r$	Entalpía de reacción

## NOMENCLATURA

A	Concentración de RF
B	pH de la disolución
C	Tiempo de agitación
Ca/P	Relación molar de calcio-fósforo
CF	Concentración final
CI	Concentración inicial
Conc. de RF	Concentración de RF
D	Velocidad de agitación
F <sup>-</sup>	Fluoruro, flúor, ion flúor
F	Valor F
m(F <sup>-</sup> ) <sub>F</sub>	Masa final de los iones de fluoruro en mg
m(F <sup>-</sup> ) <sub>I</sub>	Masa inicial de los iones de fluoruro en mg
M	Molar
P	Valor P
pH <sub>PZC</sub>	pH en el punto de carga cero
Q	Capacidad de adsorción

## ABREVIATURAS

ACP	Fosfato de calcio amorfo
ANOVA	Análisis de varianza
ASTM	American Society for Testing and Materials
CDHA	Hidroxiapatita deficiente de calcio
DCPA y DCP	Fosfato dicálcico anhidro (Monetita)
DCPD	Fosfato dicálcico dihidratado (Brushita)
EEDRX	Espectroscopía de energía dispersa de rayos X
GL	Grados de libertad
HA	Hidroxiapatita
MC	Media cuadrática
MCPA	Fosfato monocálcico fosfato anhidro
MCPM	Fosfato monocálcico monohidratado
NOM	Norma Oficial Mexicana
OCP	Fosfato octacálcico
PZC	Punto de carga cero
RF	Roca fosfórica
SC	Suma de cuadrados
MEB	Microscopía electrónica de barrido
TTCP	Fosfato tetracálcico
DRX	Difracción de rayos X
$\alpha$ -TCP	Fosfato tricálcico alfa
$\beta$ -TCP	Fosfato tricálcico beta

# ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN .....	26
2. ANTECEDENTES .....	29
3. JUSTIFICACIÓN .....	33
4. HIPÓTESIS .....	35
5. OBJETIVOS .....	38
5.1. Objetivo general .....	38
5.2. Objetivos específicos.....	38
6. MARCO TEÓRICO .....	40
6.1. Fluorita en México .....	40
6.2. Contaminación de agua por flúor .....	40
6.3. Efectos en la salud .....	42
6.4. Normatividad .....	42
6.5. Métodos de remoción de flúor.....	43
6.5.1. Precipitación-coagulación .....	43
6.5.2. Métodos basados en membranas .....	44
6.5.2.1. Ósmosis inversa.....	44
6.5.2.2. Nanofiltración.....	45
6.5.2.3. Electrodialisis .....	45
6.5.3. Intercambio iónico.....	46
6.5.4. Adsorción .....	47
6.5.4.1. Adsorbentes de flúor .....	48
6.6. Roca fosfórica.....	50
6.7. Hidroxiapatita (HA).....	51
6.7.1. Métodos de preparación de hidroxiapatita .....	53
6.7.1.1. Métodos secos .....	53
6.7.1.1.1. Síntesis de estado sólido.....	54
6.7.1.1.2. Método mecanoquímico .....	54
6.7.1.2. Métodos húmedos .....	56
6.7.1.2.1. Precipitación química.....	58
6.7.1.2.2. Método de hidrólisis.....	60

6.7.1.2.3. Método sol-gel.....	61
6.7.1.2.4. Método hidrotermal.....	62
6.7.1.2.5. Método de emulsión.....	63
6.7.1.2.6. Método sonoquímico.....	64
6.7.1.3. Procesos de alta temperatura.....	64
6.7.1.3.1. Combustión.....	64
6.7.1.3.2. Pirólisis.....	65
6.7.1.4. Métodos de síntesis a partir de fuentes biogénicas.....	67
6.7.1.5. Procesos combinados.....	70
6.8. Mecanismos generales de adsorción de flúor.....	70
6.8.1. Factores generales que influyen en el proceso de adsorción.....	74
6.8.1.1. pH.....	74
6.8.1.2. Aniones co-existentes.....	75
6.8.1.3. Temperatura.....	75
6.8.1.4. Cinética de adsorción.....	75
6.8.1.5. Área superficial.....	76
6.8.1.6. Naturaleza del adsorbato.....	76
7. MATERIALES Y MÉTODOS.....	78
7.1. Descripción de la metodología experimental.....	78
7.2. Diseño de experimentos.....	81
7.2.1. Reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	81
7.2.2. Reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	83
7.3. Síntesis de hidroxiapatita.....	84
7.3.1. Reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	84
7.3.2. Reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	87
7.4. Adsorción de flúor.....	89
7.4.1. Procedimiento experimental para las pruebas de adsorción de flúor con los materiales obtenidos.....	89
7.5. Caracterización.....	91
7.5.1. Difracción de rayos X (DRX).....	91
7.5.2. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersa de rayos-X (MEB-EEDRX).....	92

7.6. Análisis de diseño factorial.....	92
8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	94
8.1. Reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	94
8.1.1. Energía libre y entalpía de las reacciones empleadas, en la síntesis de HA por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	94
8.1.2. Experimentos de adsorción .....	95
8.1.3. Diseño de experimentos .....	98
8.1.4. Caracterización de los materiales .....	99
8.1.5. Análisis de diseño factorial .....	107
8.1.5.1. Análisis de varianza .....	107
8.1.5.2. Gráfica normal de efectos estandarizados .....	108
8.1.5.3. Gráficas de efectos principales.....	109
8.1.5.4.- Gráficas de efectos por interacciones.....	110
8.1.5.5. Gráficas de superficie de respuesta y de contorno .....	112
8.1.5.6. Gráficas de residuos .....	117
8.2. Reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	118
8.2.1.- Energía libre y entalpía de las reacciones empleadas, en la síntesis de HA por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	118
8.2.2. Experimentos de adsorción .....	119
8.2.3. Diseño de experimentos .....	123
8.2.4. Caracterización de los materiales seleccionados.....	124
8.2.5. Análisis de diseño factorial .....	131
8.2.5.1. Análisis de varianza .....	131
8.2.5.2. Gráfica normal de efectos estandarizados .....	132
8.2.5.3. Gráficas de efectos principales.....	132
8.2.5.4. Gráficas de efectos por interacciones.....	134
8.2.5.5. Gráficas de superficie de respuesta y de contorno .....	136
8.2.5.6. Gráficas de residuos .....	140
9. CONCLUSIONES.....	143
10. RECOMENDACIONES .....	149
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	151
ANEXO 1 .....	160

“Materiales, equipos y reactivos” .....	160
ANEXO 2 .....	163
“Método SPADNS” .....	163
ANEXO 3 .....	165
“Resultados de los experimentos de adsorción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> ” .....	165
ANEXO 4 .....	167
“Resultados de los experimentos de adsorción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ” .....	167

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Pág.</b>
1. Efectos del uso prolongado de agua potable en la salud humana, en relación con el contenido de fluoruro.....	42
2. Iones químicos y sus efectos en la salud.....	43
3. Características del método de precipitación-coagulación.....	44
4. Características del método de ósmosis inversa.....	45
5. Características del método de electrodiálisis.....	46
6. Características del método de intercambio iónico.....	47
7. Características del método de adsorción.....	48
8. Propiedades físicas de la RF.....	50
9. Propiedades texturales de la HA.....	52
10. Clasificación de los métodos de preparación de HA.....	53
11. Principales formulaciones de ortofosfatos de calcio, obtenidas mediante reacciones térmicas y de precipitación, con su relación Ca/P.....	59
12. Fosfatos de calcio que pueden precipitar a temperatura ambiente.....	60
13. Configuración del diseño experimental para la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	82
14. Datos para el diseño factorial 2 <sup>4</sup> con dos puntos centrales para la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	82
15. Matriz experimental de la síntesis de HA por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	82
16. Configuración del diseño experimental para la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	83
17. Factores y niveles usados en el diseño de experimentos para la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	83
18. Matriz experimental de la síntesis de HA por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	83
19. Energía libre y entalpía calculada para la síntesis de HA por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	94
20. Matriz de diseño de experimentos con resultados de la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	99

<b>Tabla</b>	<b>Pág.</b>
21. Resultados del análisis elemental del precipitado obtenido a las condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en HNO <sub>3</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente.....	101
22. Resultados del análisis elemental del precipitado obtenido bajo las condiciones experimentales: concentración de RF de 0.01 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en HNO <sub>3</sub> de 2 h y 50 rpm, respectivamente.....	106
23. Resultados de ANOVA obtenido del software Minitab 15, $\alpha = 0.05$ , para la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	108
24. Energía libre y entalpía calculada para la síntesis de HA por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	119
25. Matriz de diseño de experimentos con resultados de la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	123
26. Resultados del análisis elemental del precipitado obtenido a una concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente.....	125
27. Resultados del análisis elemental del precipitado obtenido a una concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente.....	130
28. Análisis de varianza obtenido del software Minitab 15, $\alpha = 0.05$ , para la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	131

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Pág.</b>
1.	Preparación de HA a través de la síntesis de estado sólido.....	54
2.	Preparación de HA a través del método mecanoquímico.....	55
3.	Preparación de HA a través precipitación química.....	58
4.	Preparación de HA a través de proceso de sol-gel.....	62
5.	Efecto del pH sobre el tamaño de partícula, morfología y naturaleza del polvo de Ca-P.....	63
6.	Obtención de HA por combustión.....	65
7.	Diagrama esquemático que ilustra la configuración del equipo para la preparación de HA a través de pirólisis por pulverización.....	67
8.	Preparación de HA a través de fuentes biogénicas: (a) extracción de minerales de los residuos biológicos; (b) síntesis a partir de cáscaras de huevo; (c) síntesis a partir de exoesqueleto de los organismos marinos; (d) síntesis con la ayuda de biomoléculas de origen natural y (e) síntesis utilizando biomembranas.....	69
9.	Mecanismos de adsorción de flúor.....	73
10.	Esquema general del procedimiento empleado para la obtención de HA.....	79
11.	Diagrama para la obtención de HA mediante dos vías (reacción de RF con HNO <sub>3</sub> con reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	80
12.	Imágenes de la síntesis de HA mediante la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> a las condiciones experimentales: (a) disolución acuosa con una concentración de RF de 0.01 g/L ajustada a pH 2 con HNO <sub>3</sub> , (b) agitación en HNO <sub>3</sub> por 4 h a 300 rpm, (c) neutralización con NH <sub>4</sub> OH, (d) agitación por 1 h a 300 rpm (e) Filtración por vacío, (f) lavado del precipitado, (g) secado del precipitado y (h) precipitado después del proceso de secado.....	86

<b>Figura</b>	<b>Pág.</b>
13. Imágenes de la síntesis de HA mediante la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a las condiciones experimentales: (a) disolución acuosa con una concentración de RF de 0.0055 g/L ajustada a pH 0 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (b) agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> por 3 h a 175 rpm, (c) neutralización con NaOH, (d) agitación por 1 h a 300 rpm, (e) adición de CaCl <sub>2</sub> y agitación por 30 min a 300 rpm, (f) filtración por vacío, (g) lavado del precipitado, (h) secado del precipitado y (i) precipitado después del proceso de secado.....	88
14. Metodología seguida para la realización de las pruebas de adsorción. (a) pesado del precipitado, (b) adición de agua de pozo con flúor a 0.1 g del precipitado, (c) agitación a 300 rpm, (d) filtración a vacío, (e) almacenamiento de las muestras de agua para su análisis y (f) medición de pH.....	91
15. Histograma de la concentración de flúor en los experimentos de adsorción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	95
16. Capacidad de adsorción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	97
17. Porcentaje de remoción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	98
18. Difractograma del precipitado obtenido por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en HNO <sub>3</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente, comparada con JCPS 00-086-0740.....	100
19. (a) Micrografía mediante un análisis MEB capturada a 1000x y 15 kV, y (b) análisis elemental mediante EEDRX, del precipitado obtenido por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> a las condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en HNO <sub>3</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente.....	101
20. Difractograma del precipitado obtenido por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en HNO <sub>3</sub> de 4 h y 50 rpm, respectivamente, comparada con JCPS 00-086-0740.....	102

<b>Figura</b>	<b>Pág.</b>
21. Difractograma del precipitado obtenido por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en HNO <sub>3</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente, comparada con JCPDS 00-086-0740.....	103
22. Diagrama Eh vs pH para la HA.....	104
23. Difractograma del precipitado obtenido por la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.01 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en HNO <sub>3</sub> 2 h y 50 rpm, respectivamente, comparada con JCPDS 00-086-0740.....	105
24. (a) Micrografía mediante un análisis MEB capturada a 1000x y 15 kV, y (b) análisis elemental mediante EEDRX, del precipitado obtenido bajo las condiciones experimentales: concentración de RF de 0.01 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en HNO <sub>3</sub> de 2 h y 50 rpm, respectivamente.....	106
25. Gráfica normal de efectos estandarizados para la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	109
26. Gráficas de efectos principales para la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	110
27. Gráfica de efecto de interacción entre los factores, para la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	112
28. (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F <sup>-</sup> mostrando los efectos: pH de la disolución y concentración de RF. (b) Gráfica de contorno equivalente a la de superficie de respuesta.....	113
29. Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F <sup>-</sup> mostrando los efectos: pH de la disolución y velocidad de agitación. (b) Gráfica de contorno equivalente a la de superficie de respuesta.....	114
30. (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F <sup>-</sup> mostrando los efectos: pH de la disolución y tiempo de agitación en HNO <sub>3</sub> . (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.....	115
31. (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F <sup>-</sup> mostrando los efectos: velocidad de agitación en HNO <sub>3</sub> y concentración de RF. (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.....	116

<b>Figura</b>	<b>Pág.</b>
32. (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F <sup>-</sup> mostrando los efectos: velocidad de agitación y tiempo de agitación en HNO <sub>3</sub> . (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.....	116
33. (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F <sup>-</sup> mostrando los efectos: tiempo de agitación en HNO <sub>3</sub> y concentración de RF. (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.....	117
34. Gráficas de residuos para la reacción de RF con HNO <sub>3</sub> .....	118
35. Histograma de la concentración de flúor en los experimentos de adsorción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	120
36. Comportamiento de pH en los experimentos de adsorción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	121
37. Capacidad de adsorción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	122
38. Porcentaje de remoción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	122
39. Difractograma de rayos X del precipitado obtenido por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente, comparada con JCPS 00-086-0740.....	124
40. (a) Micrografía mediante un análisis MEB capturada a 1000x y 15 kV, y (b) análisis elemental mediante EEDRX, del precipitado obtenido a una concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente.....	125
41. Difractograma de rayos X del precipitado obtenido por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 2 h y 300 rpm, respectivamente, comparada con JCPS 00-086-0740.....	127

<b>Figura</b>	<b>Pág.</b>
42. Difractograma de rayos X del precipitado obtenido por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 4 h y 50 rpm, respectivamente, comparada con JCPS 00-086-0740.....	128
43. Difractograma de rayos X del precipitado obtenido por la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente, comparada con JCPS 00-086-0740.....	129
44. (a) Micrografía mediante un análisis MEB capturada a 1000x y 15 kV, y (b) análisis elemental mediante EEDRX, del precipitado obtenido a una concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente.....	130
45. Gráfica normal de efectos estandarizados para la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	132
46. Gráficas de efectos principales para la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	134
47. Gráfica de interacción entre los factores, para la reacción de RF con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	136
48. (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F <sup>-</sup> mostrando los efectos: pH de la disolución y concentración de RF. (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.....	137
49. (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F <sup>-</sup> mostrando los efectos: pH de la disolución y velocidad de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.....	137
50. (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F <sup>-</sup> mostrando los efectos: pH de la disolución y tiempo de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.....	138
51. (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F <sup>-</sup> mostrando los efectos: velocidad de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y concentración de RF. (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.....	139
52. (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F <sup>-</sup> mostrando los efectos: velocidad de agitación y tiempo de agitación en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.....	139

<b>Figura</b>	<b>Pág.</b>
53. (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de $F^-$ mostrando los efectos: tiempo de agitación en $H_2SO_4$ y concentración de RF. (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.....	140
54. Gráficas de residuos para la reacción de RF con $H_2SO_4$ .....	141

# **INTRODUCCIÓN**

---

### 1. INTRODUCCIÓN

En algunos estados de la República Mexicana se han encontrado elevadas concentraciones de flúor en las aguas de pozo, principalmente en los estados de Aguascalientes, Durango, Guanajuato, Jalisco, Querétaro, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas [48, 67, 69]. Cabe mencionar que dicha concentración rebasa el límite máximo permisible de fluoruro en agua potable establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1996 [43].

La presencia de flúor en el agua tiene diferentes procedencias como una contaminación industrial, consecuencia del empleo de fertilizantes o por contacto del agua de captación con minerales presentes en la naturaleza [42]. Ésta representa un riesgo para la salud, al ser ingeridas por largos periodos resultan tóxicas además de ser causante de una enfermedad denominada fluorosis caracterizada por el cúmulo dental y esquelético de este elemento [54].

Se ha realizado una amplia investigación de los diferentes procesos tecnológicos para la eliminación de flúor, tales como precipitación, adsorción, ósmosis inversa, entre otros. Dentro del proceso de adsorción se han encontrado materiales adsorbentes efectivos como el carbón de hueso, alúmina activada, zeolita, calcita, hidroxiapatita (HA) y carbón activado, entre otros [36, 59, 7, 16]. El carbón de hueso está constituido por fosfato de calcio en un 90 % y carbono en un 10 %, que es en forma de HA [36]. Este adsorbente ha demostrado capacidades de adsorción de flúor superiores a los obtenidos por otros materiales carbonosos y adsorbentes tales como la alúmina.

Varios estudios han llegado a la conclusión de que las propiedades de adsorción de flúor del carbón de hueso se atribuyen a su contenido de componentes minerales, especialmente el contenido de HA [59]. También es considerado por algunos como antihigiénico debido a su procedencia [9].

La HA es un fosfato de calcio con capacidad para retener el ion  $F^-$  contenido en aguas naturales. Este es un material de gran interés debido a sus excelentes cualidades como material adsorbente, tanto de sustancias orgánicas en distintos solventes como de compuestos inorgánicos, en particular del ión  $F^-$  [53].

En el presente trabajo de investigación se estudia la obtención de HA a partir de la RF como fuente de calcio y fósforo, mediante dos reacciones químicas (reacción de RF con  $\text{HNO}_3$ , y reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y su evaluación como material adsorbente de flúor en aguas de pozo, el efecto de estas variables se estudia mediante el desarrollo y análisis de un diseño factorial completo.

# **ANTECEDENTES**

---

## 2. ANTECEDENTES

En diversos estados de la República, se han encontrado aguas de pozo con alta concentración de flúor, esto puede ser debido a su presencia natural o actividades industriales. Muchas rocas y minerales en la corteza terrestre contienen flúor y que puede ser lixiviado por la erosión natural y el agua de lluvia, causando contaminación de las aguas superficiales y subterráneas [20].

Los principales métodos de desfluorización son la precipitación/coagulación, adsorción, intercambio iónico, ósmosis inversa y electrodiálisis. De éstos, la precipitación/coagulación y adsorción son métodos convenientes y son ampliamente utilizados, sobre todo en el desarrollo de las zonas rurales [6, 4].

En el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. se han realizado trabajos relacionados a la remoción de flúor, los cuales han sido las bases y antecedentes para el desarrollo del presente proyecto.

Dávalos Rivera, M. (2010), en el trabajo titulado “Estudio de la modificación de las propiedades de adsorción en roca fosfórica para la remoción de flúor por acción química y térmica”, evaluó la RF para determinar su potencialidad al ser usado como adsorbente de flúor en el tratamiento de aguas de pozo. Para ello, se realizaron pruebas de contacto de la RF sin tratar, esto permitió conocer que la RF por sí misma no adsorbe flúor, esto debido a que el material tiene fluorapatita, por lo que el flúor que contiene se disuelve en el agua naturalmente provocando que la concentración de flúor vaya en aumento. Por esa razón se realizaron tratamientos químicos y térmicos a la RF con el fin de lograr la adsorción de flúor. De acuerdo a los resultados obtenidos de los tratamientos químicos y térmicos aplicados a la RF se observó que el mejor tratamiento es el termoquímico a 500 °C y 4 % de concentración de NaOH, obteniéndose una capacidad de adsorción de 98.5 mg F<sup>-</sup>/Kg RF [9].

De otro lado, Alejo González, I. (2012), en el trabajo titulado “Estudio de la adsorción de flúor sobre un material formado de roca fosfórica con precipitados de hidroxiapatita en su superficie”, sintetizó fosfato de magnesio, zinc, calcio, ferroso y férrico por medio de precipitación química. Se probaron cinco razones molares en cada reacción. Los

precipitados obtenidos fueron puestos en contacto con agua de pozo con flúor para conocer sus propiedades de adsorción. Se obtuvieron capacidades de adsorción a las razones molares: 6/2 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), 1/2 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) y 10/24 ( $\text{CaCl}_2/\text{K}_2\text{HPO}_4$ ). Se encontró que para los fosfatos de calcio la relación molar 10/24 ( $\text{CaCl}_2/\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) favorece la obtención de hidroxiapatita, este precipitado fue elegido para modificar las propiedades de adsorción de: la RF tratada termoquímicamente ( $\text{RF}_{\text{TTQ}}$ ), carbón de hueso granular ( $\text{CH}_g$ ), carbón activado (CA) y arena silica (AS). Después del tratamiento se observó que la  $\text{RF}_{\text{TTQ}}$  mejora su capacidad de adsorción en 846.19 %, el  $\text{CH}_g$  a 101.41 %, el CA a 405 % y la AS a 1121 %. De tal manera se llegó a la conclusión de que la  $\text{RF}_{\text{TTQ}}$  tratada con HA obtiene la mejor capacidad de adsorción y mediante el estudio de las variables: temperatura y velocidad de agitación, se encontró la mejor capacidad de adsorción en las condiciones de 50 °C y una agitación a 300 rpm [3].

Por último, Vargas Gómez, E. (2012) en el trabajo titulado “Estudio de la disminución de la concentración de fluoruros presentes en las soluciones de regeneración de hidróxido de sodio”. Realizó un estudio sobre el tratamiento de soluciones de NaOH con flúor las cuales provienen de la regeneración del carbón de hueso granular ( $\text{CH}_g$ ). Para el tratamiento de NaOH se utilizaron compuestos de cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) y la combinación de cloruro de calcio y fosfato de potasio dibásico ( $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$ ) en forma sólida y en solución utilizando un diseño de experimentos en adiciones a soluciones de sosa sintéticas y reales. Las mejores eficiencias de remoción tanto en soluciones de sosa sintética y real, se consiguieron en todos los casos los compuestos con cloruro de calcio y fosfato de potasio dibásico, seguido del cloruro de calcio y por último el cloruro de bario.

Las investigaciones anteriores han sido de suma importancia para la orientación del presente estudio, los cuales han revelado que la RF por sí misma no remueve flúor [70].

La RF son minerales de fosfato de calcio naturales, cuyos principales minerales presentes son las apatitas, tales como la fluorapatita, hidroxiapatita y carboapatita. Se considera que el principal componente es la fluoroapatita [53]. Existen varios informes sobre la preparación de HA a partir de precursores comerciales de calcio y fósforo, los cuales son relativamente caros en escala industrial.

La RF puede ser un material interesante para ser utilizado como precursor de calcio y fósforo para la síntesis de HA, esto debido a su composición química. Una ventaja que se tiene al utilizar RF, es que de esta forma se evitará la adición de sales de calcio y fósforo debido a que la RF contiene estos elementos. Por lo que, este trabajo de investigación se centra en la obtención de la HA a partir de la RF mediante dos reacciones químicas (reacción de RF con  $\text{HNO}_3$ , y reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y su evaluación como material adsorbente de flúor en aguas de pozo en un proceso de adsorción.

# **JUSTIFICACIÓN**

---

### 3. JUSTIFICACIÓN

En los trabajos de investigación anteriores, varios tipos de fosfatos, tales como fosfato de magnesio, zinc, calcio, ferroso y férrico, han sido sintetizados y utilizados en la adsorción de flúor, de los cuales la HA fue la que mostró excelentes propiedades de adsorción, es por ello que se está estudiando su obtención.

En general, la preparación de apatitas a través de métodos químicos húmedos implica el uso de precursores comerciales de calcio y fósforo en forma de sales o alcóxidos. La precipitación se produce ya sea a través de un método de doble descomposición mediante la mezcla de soluciones de iones calcio y fosfato, o por una ruta de neutralización basándose en la adición de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a suspensiones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

A diferencia de los trabajos anteriores, en este estudio se presenta un método húmedo mediante dos reacciones químicas (reacción de RF con  $\text{HNO}_3$  y reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), basado en reacciones de disolución y precipitación usando roca fosfórica como precursor de calcio y fósforo, de esta manera se puede aprovechar los minerales presentes en la roca fosfórica sin necesidad de emplear precursores comerciales.

# HIPÓTESIS

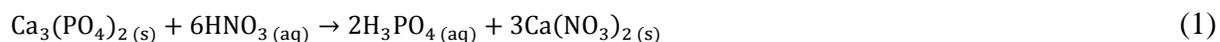
---

## 4. HIPÓTESIS

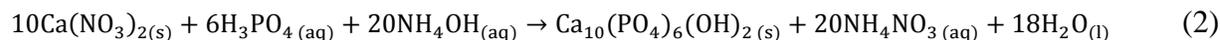
Es posible la obtención de hidroxiapatita utilizando disoluciones de roca fosfórica con ácido nítrico y roca fosfórica con ácido sulfúrico, mediante un método húmedo con reacciones de disolución y precipitación. Las reacciones se resumen mediante las siguientes ecuaciones químicas:

### Reacción de RF con HNO<sub>3</sub>

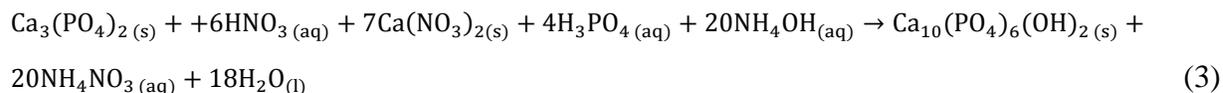
La roca fosfórica es disuelta con ácido nítrico para obtener precursores de calcio y fósforo.



La solución resultante es neutralizada con hidróxido de amonio, esto conduce a la precipitación de hidroxiapatita y la formación de otros compuestos tales como: nitrato de amonio y agua.

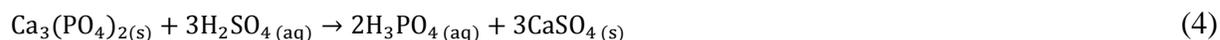


### Reacción global

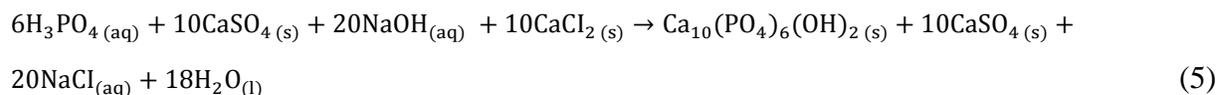


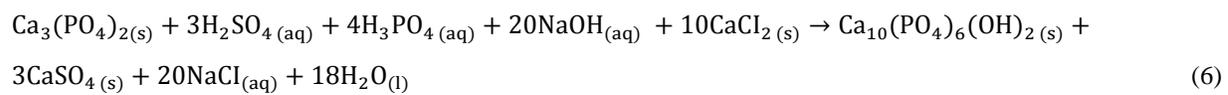
### Reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La roca fosfórica es disuelta con ácido sulfúrico para obtener precursores de calcio y fósforo.



La solución obtenida es neutralizada con hidróxido de sodio, esto conduce a la formación de hidroxiapatita y otros compuestos tales como: sulfato de calcio, cloruro de sodio y agua.



*Reacción global*

# **OBJETIVOS**

---

## **5. OBJETIVOS**

### **5.1. Objetivo general**

Llevar a cabo la obtención de hidroxiapatita a partir de roca fosfórica mediante un método húmedo con reacciones de disolución y precipitación, para la remoción de flúor en aguas de pozo.

### **5.2. Objetivos específicos**

- Sintetizar la hidroxiapatita mediante disoluciones de roca fosfórica con ácido nítrico y neutralización de la solución resultante.
- Sintetizar la hidroxiapatita mediante disoluciones de roca fosfórica con ácido sulfúrico y neutralización de la solución resultante.
- Caracterizar los materiales obtenidos.
- Estudiar la adsorción de flúor en aguas de pozo con los materiales obtenidos.
- Realizar un diseño experimental para encontrar los niveles óptimos de las variables estudiadas en la síntesis de la hidroxiapatita.
- Interpretar los resultados del diseño experimental empleando herramientas estadísticas proporcionadas por el software Minitab.

# **MARCO TEÓRICO**

---

## 6. MARCO TEÓRICO

### 6.1. Fluorita en México

La fluorita químicamente es un fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ), pertenece a la clase química de los haluros, caracterizándose por la preponderancia de halógenos electronegativos tales como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$  o  $\text{I}^-$ ; al agregársele ácido sulfúrico se descompone en fluoruro de hidrógeno gaseoso y sulfato de calcio, siendo ésta la reacción fundamental para producir ácido fluorhídrico [46, 20].

Los usos de la fluorita son numerosos y distintos: se usa en la industria química, en la cerámica, en la industria del acero, en la refinación de gasolina, solvente y refrigerante, entre otros [46].

Los principales estados productores de fluorita en nuestro país son San Luis Potosí (84.8 %) y Coahuila (15.2 %), produciendo entre ambas entidades el 100 % del total nacional [46].

Los yacimientos en San Luis Potosí corresponden a cuerpos de grandes dimensiones formados en el contacto de las rocas carbonatadas con las rocas volcánicas terciarias [46].

### 6.2. Contaminación de agua por flúor

El flúor es el elemento más electronegativo de la tabla periódica y por consiguiente, el más reactivo de la superficie terrestre. Con los minerales de la corteza terrestre forma sales de diversas solubilidades [66].

El flúor es utilizado en varios procesos industriales, se puede presentar tanto en aguas superficiales como subterráneas [66].

Muchas rocas y minerales en la corteza terrestre contienen flúor que puede ser lixiviado por la erosión natural y el agua de lluvia, causando contaminación en las aguas superficiales y subterráneas, su concentración depende de las características locales del subsuelo y del agua: temperatura, pH, profundidad de los pozos, etc. La concentración de flúor en el agua superficial generalmente es menor de 10 mg/L [66].

Los mantos acuíferos de la corteza terrestre se encuentran en contacto con una gran variedad de minerales que provocan contaminación del agua. Cuando los minerales son fluorita y arsenopirita el acuífero presentara una contaminación natural por flúor y arsénico respectivamente. La fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), se encuentra en los estratos geológicos asociada comúnmente con calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), willemita ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), barita ( $\text{BaSO}_4$ ), witerita ( $\text{BaCO}_3$ ), apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), se debe a la presencia de un hidrocarburo [48].

México es un país cuya producción de fluorita es importante a nivel mundial, siendo los principales estados productores: Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guerrero, Jalisco, México, Puebla, Querétaro, San Luis Potosí y Zacatecas. Tan solo en el año de 1995, México produjo el 12.75 % de la producción mundial de fluorita. La mayoría de los estados productores son zonas desérticas o semidesérticas, en donde el suministro de agua para la población proviene generalmente de pozos probablemente contaminados por flúor de manera natural, debido a la composición geológica de los mantos acuíferos o bien a la contaminación de estos por fuentes externas tales como los desechos industriales [48].

El flúor es un elemento que frecuentemente se encuentra en diversos estratos geológicos de las aguas subterráneas [47].

Además de esa fuente natural, el flúor también entra en los cuerpos de agua de las aguas residuales producidas por las industrias, tales como las plantas de producción de aluminio, acero, vidrio, semiconductores, electrónica, pasta de dientes, fertilizantes fosfatados, ladrillos, azulejos, cerámicos, tabique, producción de ácido fluorhídrico e insecticidas [4, 16]. La erosión de las rocas y lo vertidos industriales son las principales fuentes de flúor en agua, aire y suelo [4].

### 6.3. Efectos en la salud

La presencia de flúor en el agua potable a concentraciones aceptables es un constituyente esencial para la salud humana especialmente en niños por debajo de 8 años de edad. Sin embargo cuando la concentración de flúor excede el nivel aceptable (1.5 mg/L), este conduce a problemas serios de salud como fluorosis esquelética, manchas en los dientes y lesiones en las glándulas endocrinas [4, 54, 66]. En la Tabla 1 se muestra un listado de los distintos efectos en la salud en relación con la concentración de flúor [41].

**Tabla 1.** Efectos del uso prolongado de agua potable en la salud humana, en relación con el contenido de fluoruro.

Concentración de F <sup>-</sup> , mg/L	Efectos en la salud
<0.5	Caries
0.5-1.5	Salud dental óptima
1.5-4.0	Fluorosis dental
4.0-10	Fluorosis dental y esquelética
>10.0	Fluorosis paralizante

### 6.4. Normatividad

De acuerdo con parámetros aprobados en la norma de agua potable nacional, NOM-127-SSA1-1994, el arsénico (As), cadmio (Cd), cloruro (Cl<sup>-</sup>), cromo (Cr<sup>3+</sup>), fluoruro (F<sup>-</sup>), hierro (Fe), manganeso (Mn), sodio (Na<sup>+</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), plomo (Pb), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y compuestos orgánicos, hidrocarburos aromáticos, solventes, entre otros, representan un riesgo para la salud de las personas en varias regiones de México (Tabla 2) [35].

La presencia de varios de estos iones en el agua que consume la población en cantidad superior al considerado en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 puede causar enfermedades [41].

**Tabla 2.** Iones químicos y sus efectos en la salud.

Iones químicos	Efectos en la salud
Mn, As, Cr	Enfermedades neurotóxicas
As	Enfermedades de la piel y de tipo cancerígeno
F <sup>-</sup>	Sistema óseo y dientes
Na <sup>+</sup>	Hipertensión arterial

El exceso relativo al Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>+</sup> impacta a la agricultura. También preocupa el contenido de elementos indicadores de contaminación microbiana (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y la detección de bacterias en agua de pozos mal construidos [35].

### 6.5. Métodos de remoción de flúor

Existen varios procesos de tratamiento para la remoción de flúor. Algunos de los procesos comunes son [36, 6, 61, 26]:

- Precipitación-coagulación
- Métodos basados en membranas (ósmosis inversa, nanofiltración y electrodiálisis)
- Intercambio iónico
- Adsorción

#### 6.5.1. Precipitación-coagulación

Los métodos de precipitación-coagulación implican la adición de productos químicos para la consecuente formación de precipitados de fluoruro; los más comunes son: a) la técnica de *Nalgonda*, en la que se añade sulfato de aluminio y cal que dan lugar a un precipitado de Al(OH)<sub>3</sub> capaz de formar compuestos insolubles de Al-F, y b) por adición de compuestos de calcio y/o fosfato que dan lugar a la precipitación de CaF<sub>2</sub> o Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F [67, 26].

Sin embargo, este método tiene una eficacia limitada (~70 %), requiere altas dosis de los agentes precipitantes, pueden dar lugar a efectos secundarios nocivos para la salud, especialmente por la presencia de aluminio disuelto en el agua en cantidades considerables, y requieren habilidad técnica [16]. En la Tabla 3 se presentan algunas de las características de este método.

**Tabla 3.** Características del método de precipitación-coagulación.

Precipitación-coagulación
<ul style="list-style-type: none"><li>• Costo medio.</li><li>• Baja eficacia; no se puede eliminar el F<sup>-</sup> por debajo de 5 mg/L debido a la alta solubilidad de CaF<sub>2</sub>; necesitará un tratamiento secundario.</li><li>• Requiere grandes cantidades de químicos.</li><li>• Control preciso de los químicos añadidos.</li><li>• Costo de los químicos, almacenamiento de los químicos y alimentación del sistema.</li><li>• Grandes volúmenes de lodos residuales; problemas de disposición.</li><li>• Neutralización ácida del agua tratada requerida.</li><li>• Químicos tóxicos quedan en el agua tratada (complejos de AlF, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).</li></ul>

### 6.5.2. Métodos basados en membranas

Los métodos basados en membranas incluyen:

- Ósmosis inversa
- Nanofiltración
- Electrodialisis

#### 6.5.2.1. Ósmosis inversa

En la *ósmosis inversa*, se elimina el fluoruro por aplicación de presión sobre el agua para dirigirla a través de una membrana semipermeable selectiva en función del tamaño y de la carga eléctrica del ión. En la Tabla 4 se pueden observar algunas de las características que presenta este método.

**Tabla 4.** Características del método de ósmosis inversa.

Ósmosis inversa
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Excelente remoción.</li> <li>• Alto costo de capital, elevado costo de operación (energía).</li> <li>• No requiere químicos.</li> <li>• No produce residuos.</li> <li>• Selectivamente no iónico; nutrientes beneficiosos y otros contaminantes eliminados junto con <math>F^-</math>.</li> <li>• Algunas membranas son sensibles al pH.</li> <li>• Problema con la disposición del residuo que se concentra en el <math>F^-</math>.</li> <li>• Desperdicio de agua.</li> <li>• Obstrucción, escalado y problemas de ensuciamiento.</li> </ul>

#### 6.5.2.2. Nanofiltración

La *nanofiltración*, es un método similar al anterior pero que requiere menores presiones puesto que las membranas poseen poros de mayor tamaño, que en el caso del fluoruro es aplicable ya que su elevada electronegatividad hace que esté más frecuentemente hidratado que otros aniones como cloruros o nitratos.

#### 6.5.2.3. Electrodialisis

La *electrodialisis*, es un proceso similar a la ósmosis inversa pero en el que se aplica una corriente de potencial eléctrico, en lugar de presión, para separar los contaminantes iónicos del agua.

Algunas de las características de esta tecnología se indican en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Características del método de electrodiálisis.

Electrodiálisis
<ul style="list-style-type: none"><li>• Excelente remoción.</li><li>• Alto costo de capital, costo elevado de operación (energía).</li><li>• No requiere químicos.</li><li>• Funcionan en un amplio rango de pH.</li><li>• No produce residuos.</li><li>• Nutrientes beneficiosos y otros contaminantes eliminados junto con F<sup>-</sup>.</li><li>• Problema de polarización.</li><li>• Requiere la mano de obra de un experto.</li></ul>

### 6.5.3. Intercambio iónico

En los métodos de *intercambio iónico* se emplean resinas fuertemente básicas de intercambio aniónico con grupos funcionales de tipo amonio cuaternario que poseen iones cloruros como contraiones, siendo éstos los que se intercambian por fluoruro debido a su mayor electronegatividad.

En la Tabla 6 se pueden ver algunas de las características que presenta este método.

**Tabla 6.** Características del método de intercambio iónico.

<b>Intercambio iónico</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Es eficaz (elimina hasta un 90-95 % del fluoruro).</li><li>• Preserva el color y sabor del agua.</li><li>• La presencia de otros aniones como sulfatos, fosfatos o bicarbonatos, comúnmente presentes en aguas naturales, dan lugar a reacciones de competición.</li><li>• Elevado costo.</li><li>• En ocasiones el agua resultante posee un pH bajo y altos niveles de cloruro.</li></ul>

#### **6.5.4. Adsorción**

En el método de adsorción el fluoruro se elimina por adsorción en diversos tipos de materiales adsorbentes; el proceso implica el contacto entre la disolución a descontaminar y el adsorbente sólido, donde el fluoruro se elimina por reacciones de intercambio iónico o reacciones de superficie. Este método representa es generalmente considerada atractivo por su facilidad de operación, eficacia, fácil accesibilidad, conveniencia, simplicidad, y la posibilidad de reusar y reciclar los adsorbentes. No obstante, hay que tomar en cuenta una serie de limitaciones: el proceso de adsorción puede ser dependiente del pH, la presencia de otros aniones como sulfatos, fosfatos o bicarbonatos que pueden competir con la eliminación del fluoruro, los adsorbentes necesitan ser regenerados, ya además requieren la eliminación adecuada del material una vez saturado de fluoruro.

En la Tabla 7 se indican algunas de las características de esta tecnología.

**Tabla 7.** Características del método de adsorción.

Adsorción
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Puede usarse adsorbentes de bajo costo (incluyendo ciertos materiales desecho).</li> <li>• Eficaz incluso a bajas concentraciones de F<sup>-</sup>.</li> <li>• Facilidad de operación.</li> <li>• Simplicidad y flexibilidad de diseño.</li> <li>• No produce residuos.</li> <li>• Baja selectividad contra algunos aniones de adsorción.</li> <li>• Regeneración frecuente del adsorbente o reemplazo requerido.</li> <li>• Mejor adsorbente granular para un buen flujo hidráulico.</li> <li>• Efectivo, sobre todo a pH &lt; 7 por adsorción.</li> </ul>

#### 6.5.4.1. Adsorbentes de flúor

El principal criterio a evaluar al tratar con métodos de adsorción es la elección del adsorbente, que implica la consideración de su capacidad de adsorción en disoluciones diluidas, el pH, el tiempo necesario para eliminar el fluoruro deseado, la estabilidad del adsorbente durante el tratamiento, las posibles interferencias con otros iones presentes en el agua y su accesibilidad.

En la literatura se han reportado varios materiales adsorbentes de flúor, tales como: alúmina activada, carbón de hueso, hidroxapatita, zeolita, calcita, carbón activado, etc, [36, 59, 7, 16].

Uno de los materiales que más ampliamente se ha estudiado para la remoción de flúor es la alúmina activada.

La *alúmina activada*  $Al_2O_3$  es una forma granulada del óxido de aluminio que se somete a un tratamiento de deshidroxilación para aumentar su porosidad, este es capaz de reducir la concentración de fluoruro por debajo de 1.5 mg/L.

Sin embargo, este adsorbente presenta una desventaja y es que su costo es relativamente elevado, y por tanto no resulta practicable en países con menores recursos económicos. Además, la disolución parcial de parte del hidróxido de aluminio es generalmente inevitable, dando lugar a la liberación de iones  $Al^{3+}$  que suponen una amenaza para la salud ya que el  $Al^{3+}$  y sus complejos con  $F^-$  pueden causar Alzheimer y otras enfermedades. Por otra parte, su regeneración es difícil [26].

Otros de los adsorbentes ampliamente usados lo constituyen materiales basados en calcio, catión que tiene una fuerte tendencia a atraer fluoruro, entre los que destacan los materiales basados en HA.

Uno de los adsorbentes efectivos es el *carbón de hueso*. El carbón de hueso consiste en huesos de animales calcinados a elevadas temperaturas y está constituido por un 10 % de carbono y un 90 % de fosfato de calcio en forma de HA [36]. Este adsorbente ha demostrado capacidades de adsorción de flúor superiores a los obtenidos por otros materiales tales como la alúmina activada y el carbón activado. Varios estudios han llegado a la conclusión de que las propiedades de adsorción de flúor del carbón de hueso se atribuyen a su contenido de HA [59]. Sin embargo la desventaja que este presenta, es la necesidad de un adecuado desengrasado para evitar problemas de olor y sabor en el agua tratada. Además, su uso conlleva a problemas socio-culturales en determinadas sociedades debido a que es considerado antihigiénico por su procedencia [9, 26].

Otro de los materiales más comúnmente usados para la remoción de flúor, es la *Hidroxiapatita (HA)*. La HA es un fosfato de calcio que posee excelentes cualidades como material adsorbente de flúor debido a su selectividad con el flúor.

Dado que el carbón de hueso no es aceptado por algunos debido a su procedencia y la alúmina activada por la disposición del residuo y sus efectos en la salud; esto conduce al desarrollo de un material adsorbente basado de HA.

En el presente trabajo se está estudiando la síntesis de HA en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., a partir de la RF mediante dos vías (reacción de RF con HNO<sub>3</sub> y reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y su evaluación como material adsorbente de flúor en un proceso de adsorción.

### 6.6. Roca fosfórica

Las rocas fosfóricas son materias primas complejas y se utilizan principalmente en la fabricación de fertilizantes de fosfato y ácido fosfórico. La composición de estas rocas varía de un depósito a otro, y por lo general incorpora una amplia variedad de minerales, incluyendo fluoruros, carbonatos, arcillas o cuarzo [44].

Se denomina RF a los minerales de fosfato de calcio naturales, provenientes de formaciones geológicas diferentes, lo que ocasiona diferencias grandes en cuanto a composición y textura cristalina. Los principales minerales presentes en la roca fosfórica son las apatitas, tales como la fluorapatita, hidroxiapatita y carboapatita. Se considera que el principal componente es la fluoroapatita [44].

En la RF pueden estar presentes muchas impurezas, lo que puede alterar su fórmula o darle características como color (blanco, amarillo, tonalidades de café, rosado e incluso especies multicolores). Presenta una dureza de 5 en la escala de Mohr y una estructura de cristales hexagonales los cuales pueden ser elongados y robustos, presentados también planos y en capas tabulares, es un material vítreo y conoidal. Es difícil distinguir la presencia de los principales minerales (fluoroapatita e hidroxiapatita) de una estructura apatítica ya que estos pueden reemplazarse mutuamente, sin embargo la fluoroapatita es el miembro más común. La formación de estos minerales de fosfato de calcio naturales, se ha venido dando en diferentes etapas geológicas (lo que ocasiona las diferencias en cuanto a su composición y textura) [9]. Algunas propiedades físicas de la RF se muestran en la Tabla 8 [9].

**Tabla 8.** Propiedades físicas de la RF.

<b>Fórmula química</b>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Densidad</b>	3.14 g/mL
<b>Brillo</b>	De vidrio o grasiento
<b>Opacidad</b>	Transparente a completamente opaco
<b>Solubilidad en agua</b>	0.002 g/100 g de agua

En trabajos de investigación anteriores, Dávalos Rivera, M. (2010) estudió la RF como adsorbente y logró identificar que por sí sola no adsorbe flúor ya que esta requiere de un tratamiento para la activación de sitios activos, en la literatura se ha reportado que la RF contiene una amplia variedad de minerales, siendo la fluoroapatita el principal componente [9, 44]. En general, la preparación de apatitas a través de métodos químicos húmedos implica el uso de precursores comerciales de calcio y fósforo en forma de sales o alcóxidos. En este estudio se presenta un método húmedo mediante dos reacciones químicas (reacción de RF con  $\text{HNO}_3$  y reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), basado en reacciones de disolución y precipitación usando roca fosfórica como precursor de calcio y fósforo, de esta manera se puede aprovechar los minerales presentes en la RF sin necesidad de hacer uso de reactivos comerciales.

### 6.7. Hidroxiapatita (HA)

La apatita es un mineral común en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, que tiene la fórmula química general  $\text{A}_{10}(\text{BO}_4)_6\text{X}_2$ , donde A = Ca, Sr, Ba, Fe, Pb, Cd, y muchos elementos de tierras raras;  $\text{BO}_4 = \text{PO}_4^{3-}, \text{VO}_4^{3-}, \text{SiO}_4^{4-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{CO}_3^{2-}$ , X = OH, Cl, F,  $\text{CO}_3^{2-}$ . La presencia del fósforo elemental, que es un componente importante de la apatita, fue reportado por primera vez en el siglo XVII [27].

La HA con fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , es un fosfato de calcio, susceptible de intercambiar iones y aniones tales como  $\text{F}^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  que pueden reemplazar el grupo OH. Los elementos constitutivos de HA son principalmente calcio y fósforo, con una relación molar estequiométrica Ca/P de 1.667 [57, 31]. La HA está compuesto principalmente de calcio y de fósforo con iones de hidróxido que se eliminan a temperaturas elevadas [1].

La HA como fosfato de calcio básico, es el menos soluble y el compuesto termodinámicamente más estable de Ca y P en el rango de pH débilmente ácido, neutro y básico [63]. La HA también ha sido reconocido por sus excelentes cualidades como material adsorbente de metales pesados tóxicos y aniones en el agua subterránea y suelo, en particular del ion  $\text{F}^-$ . En este último caso, relacionado con el comportamiento de este elemento en el esmalte dental humano [75, 52].

El área superficial de la HA ha sido reportado en la literatura, y los valores están en el rango de 45 a 54.2 m<sup>2</sup>/g. En la Tabla 9 se muestra las propiedades texturales de la HA [34]. Los cristales de HA tienen la capacidad de adsorción selectiva de proteínas en función de los planos de cristal y se utilizan como un adsorbente en cromatografía líquida [27].

La capacidad de funcionar la HA, se basa principalmente en sus propiedades químicas en su superficie. La reactividad de la HA está influenciada por el tamaño de partícula, área superficial específica y los modificadores añadidos durante o después de la síntesis [7].

La HA ha sido objeto de muchos artículos científicos debido a sus propiedades de adsorción única, alta estabilidad química y térmica, y la biocompatibilidad. Actualmente se utiliza, en la cromatografía, como una fase estacionaria para la proteína, ácido nucleico, y el aislamiento del virus, la producción de cerámica y recubrimientos biocompatibles, material de implante en el cuerpo humano, remoción de flúor y de metales pesados, y catalizador [63, 57, 75].

Diversas técnicas se han empleado para sintetizar la HA, tales como el método de precipitación, hidrólisis, sol-gel, hidrotermal, etc. [1].

**Tabla 9.** Propiedades texturales de la HA.

Adsorbente	Superficie (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (m <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)	pH <sub>PZC</sub>
HA	62.9	0.26	16.4	7.0

Para la síntesis de HA en el presente estudio se desarrollan dos reacciones químicas: reacción de RF con HNO<sub>3</sub> y reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ambas implican reacciones de disolución y precipitación usando la RF como precursor de calcio y fósforo. Para la primera reacción, se lleva a cabo una reacción de disolución de la RF con HNO<sub>3</sub> para obtener precursores de calcio y fósforo, la solución resultante es neutralizada a pH 10 con una solución de NH<sub>4</sub>OH para formar el precipitado de HA. Para el caso de la reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se desarrolla un procedimiento similar solo que esta emplea un ácido y una base distinta. Para conocer a detalle los procedimientos experimentales de cada una de las reacciones consultar el apartado correspondiente de **Materiales y métodos**.

### 6.7.1. Métodos de preparación de hidroxiapatita

Durante la última década, se han desarrollado varios métodos para la obtención de HA que satisfagan las características necesarias para las múltiples aplicaciones. En la Tabla 10 se representa la clasificación de los métodos de preparación de hidroxiapatita [60]. En la columna izquierda de dicha tabla se enlistan los métodos y en la columna derecha se muestran los submétodos derivados de cada método.

**Tabla 10.** Clasificación de los métodos de preparación de HA.

Método	Submétodo
Seco	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Síntesis de estado sólido</li> <li>• Mecanoquímico</li> </ul>
Húmedo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Precipitación química</li> <li>• Hidrólisis</li> <li>• Sol-gel</li> <li>• Hidrotermal</li> <li>• Emulsión</li> <li>• Sonoquímico</li> </ul>
Procesos de alta temperatura	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Combustión</li> <li>• Pirólisis</li> </ul>
Síntesis a partir de fuentes biogénicas	
Procesos combinados	

#### 6.7.1.1. Métodos secos

No utilizan un disolvente, a diferencia de los métodos húmedos. De acuerdo con la literatura, las características de un polvo sintetizado por un método en seco no están fuertemente influenciadas por los parámetros de procesamiento, por lo tanto, los métodos secos no requieren condiciones controladas con precisión [60].

#### 6.7.1.1.1. Síntesis de estado sólido

Es un procedimiento relativamente simple, se puede emplear en la producción de polvos de HA. En un procedimiento típico, primeramente se trituran los precursores y luego se calcinan a una temperatura muy alta (1000 °C). Los precursores pueden ser productos químicos que contienen calcio y fosfato o una sal de Ca-P previamente preparada. La calcinación a alta temperatura conduce la formación de una estructura bien cristalizada. El proceso general se muestra en la Figura 1 [60].

Como desventaja se tiene que, el polvo sintetizado por una reacción de estado sólido a menudo exhibe heterogeneidad en su composición de fase, debido a los pequeños coeficientes de difusión de iones dentro de la fase sólida [60].



**Figura 1.** Preparación de HA a través de la síntesis de estado sólido.

#### 6.7.1.1.2. Método mecanoquímico

El proceso mecanoquímico, a veces conocido como aleación mecánica, es un método seco simple para la fabricación de diversos materiales avanzados, tales como aleaciones nanocristalinas y cerámica. Contrariamente al método de estado sólido, por el cual produce partículas heterogéneas con forma irregular, en el método mecanoquímico se obtienen polvos con estructuras bien definidas. Esto se debe a la perturbación de la superficie de las especies como resultado de la presión y a la mejora en las interacciones termodinámicas y

cinéticas entre sólidos. El proceso mecanoquímico tiene como ventajas, la simplicidad y reproducibilidad de un procedimiento de estado sólido para llevar a cabo la producción en masa y las características básicas de una reacción húmeda ordinaria para generar un polvo con una microestructura aceptable. Como se muestra en la Figura 2 en un proceso típico, los materiales se trituran en un molino planetario o de bolas, mientras que la relación molar entre los reactivos se mantiene estequiométricamente. Las principales variables del proceso son el tipo de reactivos, la clase de medio de molienda, el diámetro de las bolas del molino, el tipo de ambiente, la duración de los pasos de molienda, la relación de masa polvo-bola y la velocidad de rotación [60].

A continuación se muestran algunas de las reacciones llevadas a cabo, por esta metodología:

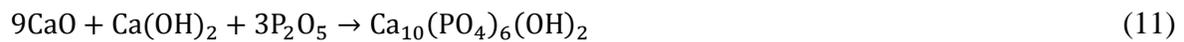
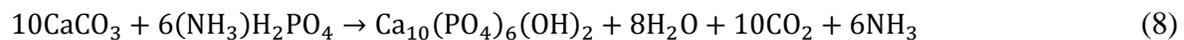
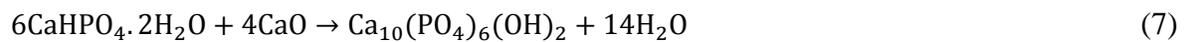


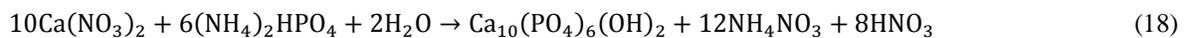
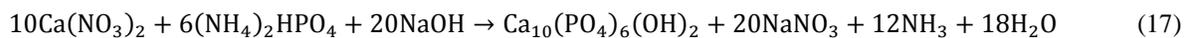
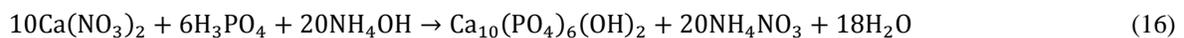
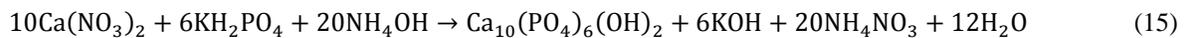
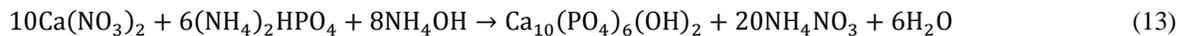
Figura 2. Preparación de HA a través del método mecanoquímico.

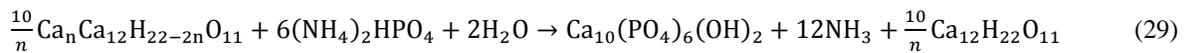
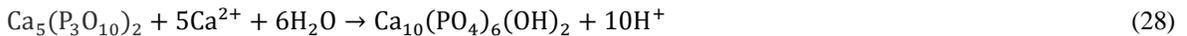
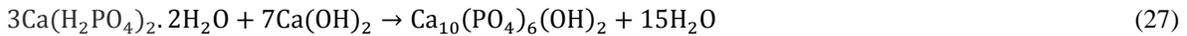
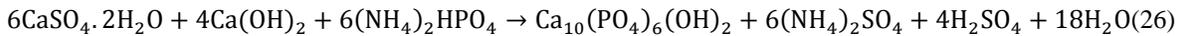
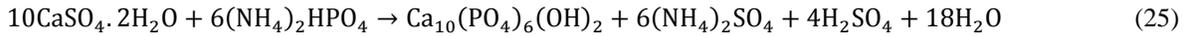
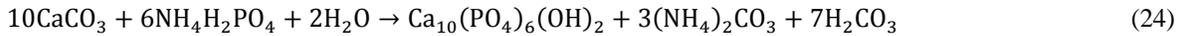
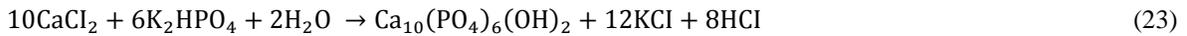
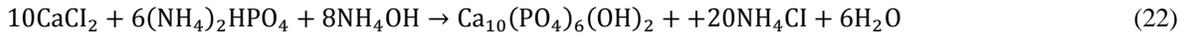
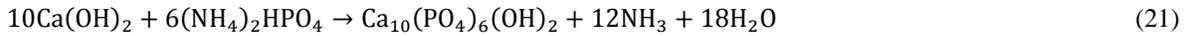
### 6.7.1.2. Métodos húmedos

El polvo de HA generado a partir de un método típico seco es por lo general de tamaño grande y forma irregular. Por lo que, los métodos húmedos se aplican convencionalmente para la preparación de partículas de HA nanométricas con morfología regular. Este tipo de métodos contribuyen a la comprensión de la biomineralización in vivo, dado que permiten el estudio de cristales de HA en solución. Las reacciones químicas en húmedo, proporcionan la ventaja del control de la morfología y tamaño del polvo basado en datos experimentales.

Los procesos húmedos son generalmente fáciles de llevar a cabo y las condiciones de crecimiento pueden ser controlados directamente por el ajuste de los parámetros de la reacción. Una de las principales desventajas, es la baja temperatura de preparación en comparación con los métodos en seco, lo que resulta en la generación de fases de Ca-P distintas a las de HA y/o la disminución de la cristalinidad del polvo resultante. Además, varios iones en solución acuosa pueden ser incorporados en la estructura cristalina, lo que lleva a trazas de impurezas.

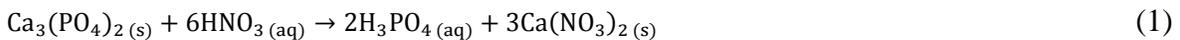
Las reacciones en solución, pueden llevarse a cabo en disolventes orgánicos o en agua, a temperatura ambiente o cercana al punto de ebullición. Por otra parte, las reacciones, pueden requerir aditivos auxiliares y aparatos especiales. Las siguientes ecuaciones simplificadas, muestran algunas de las reacciones químicas bien conocidas adoptadas para la síntesis húmeda de HA [60].



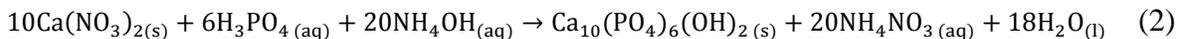


Cada reacción puede ser explotada para crear un método específico para la preparación de HA, los cuales han sido clasificados en seis grupos. Para la síntesis de HA, en el presente estudio se desarrollan dos reacciones químicas (reacción de RF con  $\text{HNO}_3$  y reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) el cual implica reacciones de disolución y precipitación usando la RF como precursor de calcio y fósforo.

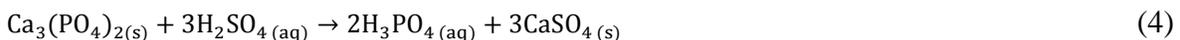
Para la reacción de RF con  $\text{HNO}_3$ , la disolución de la RF se lleva a cabo con  $\text{HNO}_3$  para obtener precursores de calcio y fósforo, mediante la siguiente reacción.



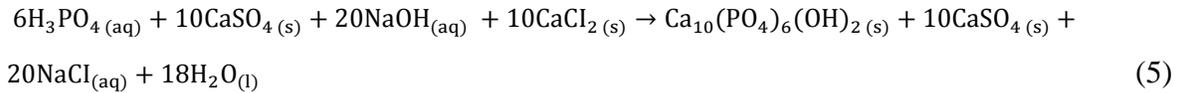
La solución resultante es neutralizada con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para la precipitación de HA.



Para la reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se sigue un procedimiento similar. La disolución de la RF se efectúa con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para obtener precursores de calcio y fósforo.



La solución obtenida es neutralizada con  $\text{NaOH}$ , para la formación de HA.



Una de las ventajas de este procedimiento es que en un solo reactivo (RF) se tiene calcio y fósforo sin necesidad de emplear precursores comerciales.

### 6.7.1.2.1. Precipitación química

Entre los diversos métodos húmedos, la precipitación química es la ruta más sencilla para la síntesis de partículas nanométricas de HA. La precipitación química se basa en el hecho de que, a temperatura ambiente y un pH de 4.2, la HA es menos soluble y la fase de Ca-P es más estable en una solución acuosa. La reacción de precipitación, generalmente es llevada a cabo a valores de pH superiores a 4.2 y temperaturas que van desde la temperatura ambiente a temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua. En la Figura 3, se muestra un diagrama esquemático de los pasos involucrados en la precipitación química de HA, junto con los parámetros propuestos que afectan las características del polvo.

Para producir partículas nanométricas de HA, la precipitación química se puede lograr usando varios reactivos con contenido de calcio y fosfato, por ejemplo,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  como fuente de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  como fuente de  $\text{PO}_4^{3-}$ . Un procedimiento típico consiste en la adición gota a gota de un reactivo a otro bajo agitación continua y lenta, mientras que la relación molar de los elementos (Ca/P) se mantiene estequiométricamente de acuerdo con su relación en HA de 1.67. Como último paso, la suspensión resultante se lava inmediatamente, se filtra, se seca y se tritura en polvo [60].



**Figura 3.** Preparación de HA a través precipitación química.

Para obtener cristales de HA con alta pureza de fase, la reacción de precipitación se lleva a cabo normalmente a un pH elevado o una temperatura alta, o ambos. Cada vez que el valor

de pH va disminuyendo, la temperatura debe elevarse y viceversa. Esto conduce a una dramática disminución en la generación de impurezas de fase (por ejemplo, fosfato dicálcico anhidro (DCPA) y fosfato octacálcico (OCP), lo que resulta en HA como una fase dominante [63].

Como ejemplo de ortofosfatos de calcio obtenidos mediante reacciones de precipitación o mediante reacciones térmicas, se puede observar la Tabla 11, donde aparecen definidas las principales formulaciones de los compuestos de fosfato de calcio, obtenidas mediante reacciones descritas previamente [25, 12, 17, 60].

**Tabla 11.** Principales formulaciones de ortofosfatos de calcio, obtenidas mediante reacciones térmicas y de precipitación, con su relación Ca/P.

Ca/P	Fosfato de calcio	Fórmula
0.5	Fosfato monocálcico monohidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0.5	Fosfato monocálcico fosfato anhidro (MCPA)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
1	Fosfato dicálcico dihidratado (Brushita) (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1	Fosfato dicálcico anhidro (Monetita) (DCPA y DCP)	$\text{CaHPO}_4$
1.33	Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1.5	Fosfato tricálcico alfa ( $\alpha$ -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1.5	Fosfato tricálcico beta ( $\beta$ -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1.5-1.67	Hidroxiapatita deficiente de calcio (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ( $0 < x < 1$ )
1.67	Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
2	Fosfato tetracálcico (TTCP)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$
1.2-2.2	Fosfato de calcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$

No todos los fosfatos de calcio pueden obtenerse por precipitación a temperatura ambiente, sino únicamente los que se muestran en la Tabla 12 [25].

**Tabla 12.** Fosfatos de calcio que pueden precipitar a temperatura ambiente.

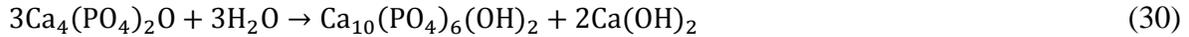
Fosfato de calcio	Fórmula	pH
Fosfato de calcio amorfo (ACP)	-----	4-9
Fosfato monocálcico monohidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0-2
Fosfato dicálcico dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2-6
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5.5-7
Hidroxiapatita deficiente de calcio (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ( $0 < x < 1$ )	6.5-9.5
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.5-12

Las características del producto obtenido son altamente influenciadas por las variables de síntesis. Particularmente en los métodos de precipitación, son variables importantes la relación Ca/P utilizada, la temperatura de síntesis, el método de agitación, el pH de la mezcla de reacción, la velocidad de agregado de los reactivos, el tiempo de envejecimiento del precipitado, el método de secado y la concentración de los reactivos. Por ejemplo, la velocidad de mezcla determina la velocidad de la reacción y por lo tanto la estructura química del polvo [60].

El método de secado, determina tanto la morfología como la dispersabilidad del producto final. El tamaño de las partículas secadas en condiciones atmosféricas, es ligeramente más pequeño que el producto del secado por congelación. Además, las partículas secadas en condiciones de vacío son casi esféricas, con algunas barras y su dispersabilidad es más pobre. La mejor metodología de secado, constituye la liofilización, dado que genera estructuras ultrafinas con la mejor dispersabilidad.

#### 6.7.1.2.2. Método de hidrólisis

Esta vía se basa en la hidrólisis de distintas sales de fosfato de calcio. Puede emplearse el fosfato tetracálcico,  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , (TTCP), que es el único fosfato de calcio más básico que la HA. Como subproducto de la reacción, cuando ésta es total, se obtiene  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

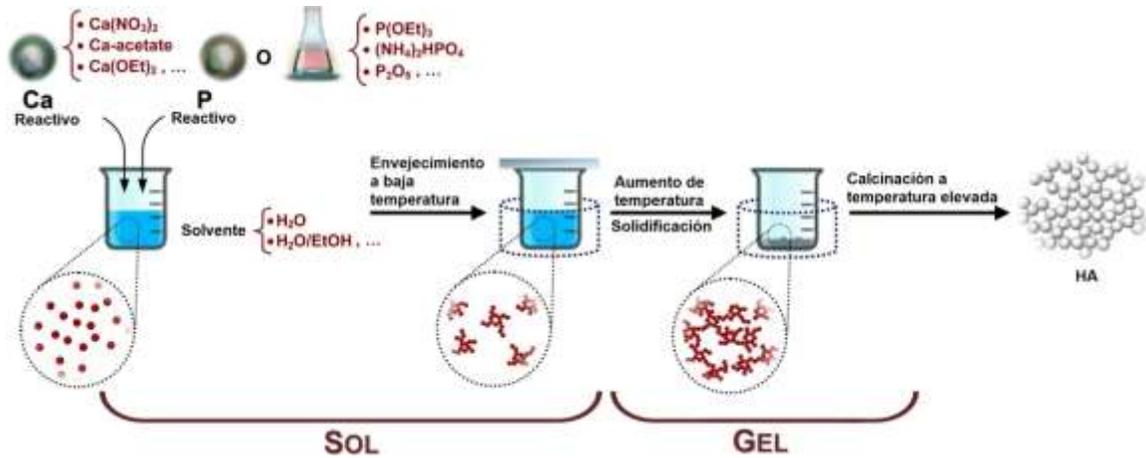


Para formar HA estequiométrica como única fase se debe hacer reaccionar este TTCP con otros fosfatos más ácidos que la HA, como  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4$  y  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . La reactividad de estos cementos de fosfato de calcio está en función del tamaño de partícula de los reactivos y del contenido en impurezas [3].

### 6.7.1.2.3. Método sol-gel

El método sol-gel fue uno de los primeros métodos propuestos para la síntesis húmeda de HA, este método ofrece una ventaja de mezcla a nivel molecular de los reactivos, la mejora de la homogeneidad química del polvo resultante, formación de los cristales obtenidos a baja temperatura y fusión. Un polvo obtenido por un método típico de sol-gel, por lo general exhibe una estructura estequiométrica con una gran área superficial y un tamaño de clúster pequeño (que van desde 50 nm a aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , dependiendo de los parámetros de proceso). Las principales desventajas incluyen la generación de la fase secundaria (usualmente CaO) y el alto costo de algunos de los materiales de partida, especialmente precursores basados en alcóxido.

El proceso sol-gel convencional implica la preparación de una red inorgánica 3D por mezcla de alcóxidos (o de otros precursores adecuados), ya sea en una solución acuosa o una fase orgánica, seguido de envejecimiento a temperatura ambiente, la gelación, el secado en una placa caliente y finalmente la eliminación de los residuos orgánicos del gel seco resultante mediante un tratamiento post-térmico (calcinación). El procedimiento general se ilustra en la Figura 4. En la fase de solución, la reacción entre precursores de calcio y fósforo se produce lentamente, es por eso que por lo general se requiere un largo período de envejecimiento para la fase de apatita. En efecto, el envejecimiento insuficiente y/o gelación no controlada y el tratamiento térmico pueden causar la generación de diversas impurezas, principalmente CaO,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  y  $\text{CaCO}_3$ . La velocidad de gelación, la naturaleza del disolvente, la temperatura y el pH empleado durante el proceso depende en gran medida de la naturaleza química de los reactivos utilizados en la síntesis sol-gel [60].

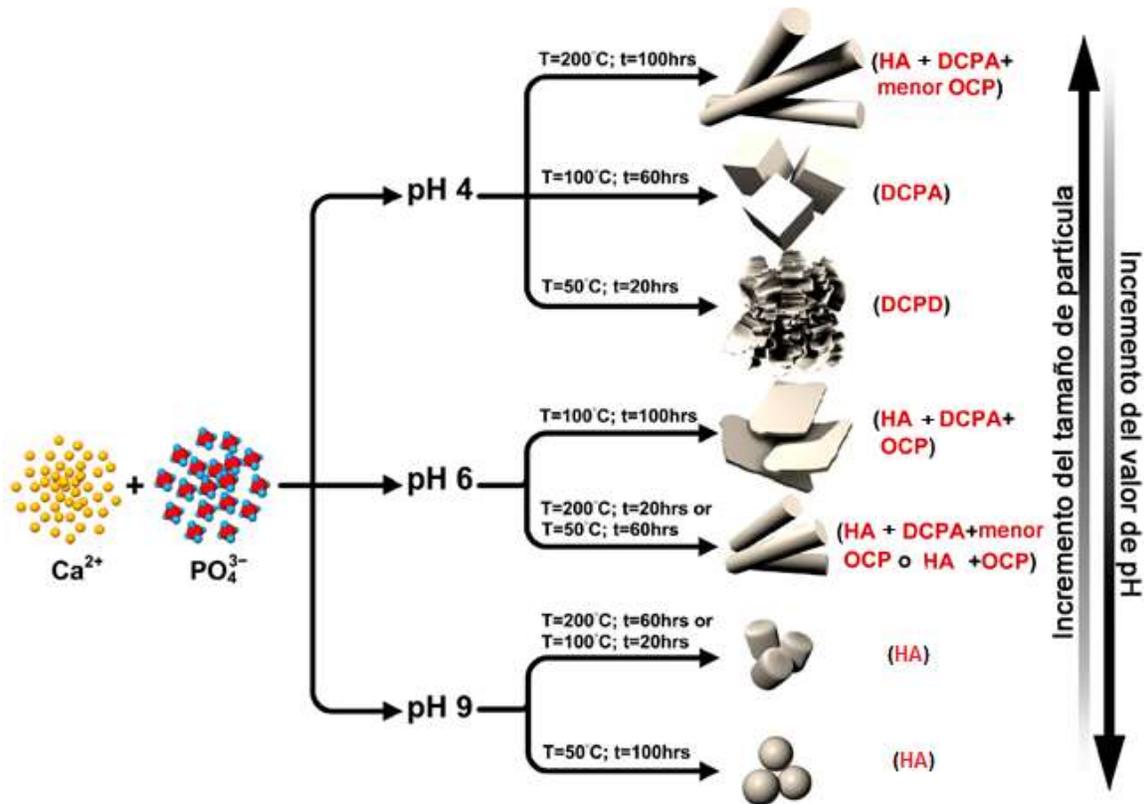


**Figura 4.** Preparación de HA a través de proceso de sol-gel.

#### 6.7.1.2.4. Método hidrotérmal

Se identifica generalmente por la reacción de los productos químicos en una solución acuosa a temperatura y presión elevadas. La síntesis hidrotérmal puede ser considerada como una precipitación química en la que se lleva a cabo la etapa de envejecimiento a una temperatura alta típicamente por encima del punto de ebullición del agua en el interior de una autoclave. Se ha demostrado que las nanopartículas de HA obtenidas a partir de las condiciones hidrotérmicas son relativamente estequiométricas y altamente cristalinas. Por otra parte, la pureza de la fase y la relación Ca/P de HA mejoran significativamente con el incremento de la temperatura hidrotérmal. Sin embargo, la temperatura y presión elevadas necesitan equipos costosos, haciendo el proceso hidrotérmal más costoso que algunos de los otros métodos húmedos. Se ha demostrado que la temperatura y el pH son los factores más importantes que afectan a las características estructurales y morfológicas de las nanopartículas de HA. El aspecto fibroso de las nanopartículas disminuye, de un modo abrupto, con el aumento del pH. La Figura 5, evidencia el efecto de las condiciones hidrotérmicas sobre la morfología de la HA.

La desventaja más notable del método hidrotérmal es la pobre capacidad del proceso para controlar la morfología y distribución de tamaño de las partículas. La morfología de las partículas obtenidas por un método hidrotérmal es normalmente irregular, esférica, o en la mayor parte en forma de varilla, con una distribución de tamaño muy amplio [60, 3].



**Figura 5.** Efecto del pH sobre el tamaño de partícula, morfología y naturaleza del polvo de Ca-P.

#### 6.7.1.2.5. Método de emulsión

El control preciso sobre la morfología, tamaño y distribución de tamaño de los granos o partículas es extremadamente importante y ciertamente difícil, especialmente cuando se pretende producir un material nanoscópico. El tratamiento emulsión de partículas HA se introdujo inicialmente para refinar la agrupación y limitar la formación de aglomerados duros, sin embargo, esta técnica es ahora un tema de gran interés no sólo para preparar un polvo de cerámica libre de aglomerados, sino también para controlar la microestructura y morfología de las partículas resultantes. El método de emulsión es el más eficiente para reducir el tamaño de partícula, para controlar la morfología y limitar la aglomeración de partículas de HA. Por otra parte, la sencillez y la condición de la síntesis sin ningún

requisito de alta temperatura durante el procedimiento principal hacen que la técnica de emulsión sea un método apropiado [60].

### **6.7.1.2.6. Método sonoquímico**

Producen productos de tamaño nanométrico, se basan en las reacciones químicas activadas por la radiación de ultrasonidos. La irradiación ultrasónica causa cavidades en el medio acuoso donde ocurren la formación, crecimiento y colapso de microburbujas. Este fenómeno puede estimular la reactividad de las especies involucradas y acelerar las reacciones heterogéneas entre los reactivos líquidos y sólidos. Estos procesos involucran la disolución y precipitación de sólidos a través de la reducción del tamaño de partícula y la activación superficial mediante agitación intensiva.

Se ha demostrado recientemente que la sonicación aumenta la tasa de crecimiento de los cristales de HA hasta 5.5 veces. También se ha informado de que las partículas de HA sintetizado por un proceso sonoquímico poseen cristales más puros, más uniforme, más pequeño y con un mínimo de aglomeración [60, 3].

### **6.7.1.3. Procesos de alta temperatura**

Los procesos de alta temperatura pueden ser identificados por el empleo de temperaturas elevadas para quemar o quemar parcialmente los precursores.

#### **6.7.1.3.1. Combustión**

La clave característica de la síntesis de HA por combustión, es su capacidad para producir rápidamente polvos con una alta pureza en un solo paso. Por otra parte, el método tiene la ventaja de hacer uso de materia prima de bajo costo, es un proceso de preparación relativamente simple y proporciona una homogeneidad química del polvo sintetizado como resultado de la mezcla íntima de los componentes. Como se ilustra en la Figura 6, el proceso implica una reacción redox muy rápida y exotérmica autosostenida entre los agentes oxidantes (nitrato de calcio y  $\text{HNO}_3$ ) y un combustible orgánico adecuado (por ejemplo, glicina, urea, sacarosa, ácido cítrico y ácido succínico) en un medio acuoso. Las

soluciones acuosas de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  se mezclan primero, seguido por la adición del  $\text{HNO}_3$  concentrado para disolver el precipitado blanco resultante.

La reacción puede ser iniciada por calentamiento de la mezcla en un horno a una temperatura bastante baja ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ), lo que es seguido por un aumento repentino de la temperatura, como resultado de la combustión, a un valor máximo. El paso final es el enfriamiento rápido de la mezcla para inducir la nucleación máxima y para prevenir cualquier crecimiento de las partículas mayor al deseado.

La exotermicidad de la reacción de combustión suministra el calor necesario para mantener la temperatura del sistema, y una vez iniciada, no se necesita calentamiento externo. El producto resultante es generalmente un aglomerado blando de partículas muy finas. Los parámetros del proceso, incluyendo la relación de combustible/oxidante, la temperatura inicial del horno, la naturaleza del combustible y la cantidad del precursor inicial afectan la temperatura máxima de reacción (temperatura de llama) y en consecuencia las características del polvo final [60].



**Figura 6.** Obtención de HA por combustión.

### 6.7.1.3.2. Pirólisis

Las partículas de HA fabricados directamente por un método de pirólisis resultan ser estequiométricamente, homogénea y altamente cristalina.

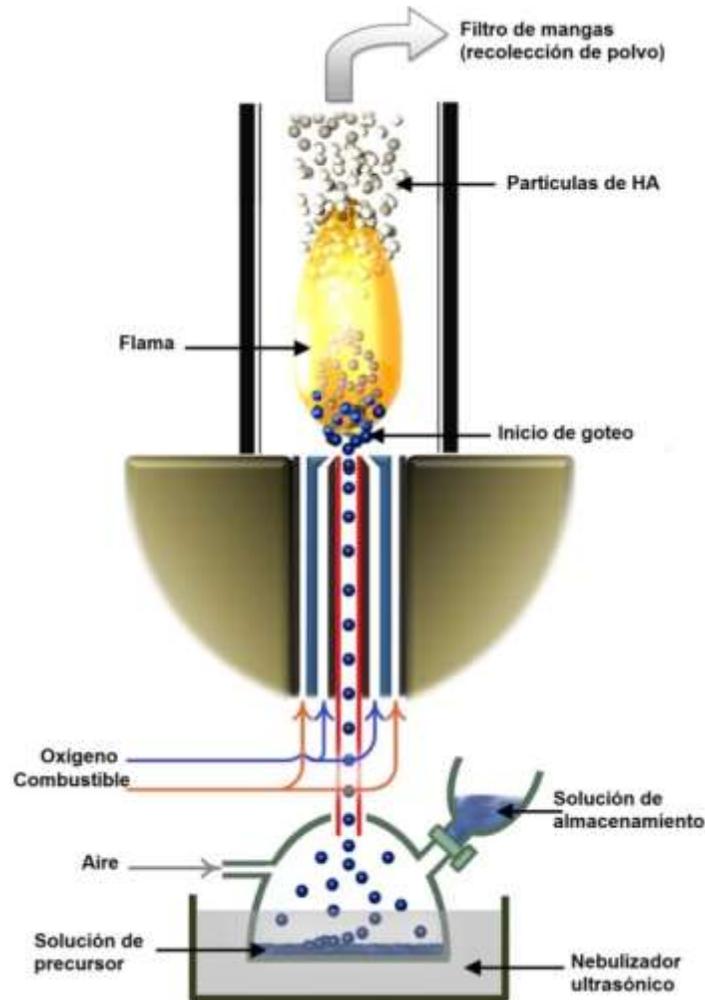
En una pirólisis típica, las partículas se pueden formar a partir de reactivos en una fase gaseosa generado por la evaporación física de los precursores líquidos.

En comparación con el método de combustión, no se necesita combustible mezclado con los reactivos en la síntesis y el proceso de pirólisis se puede escalar fácilmente para la producción continua de partículas de HA.

El método de pirólisis, también conocido como "pirólisis por pulverización", consiste en la pulverización de las soluciones precursoras en una llama o una zona caliente de un horno eléctrico usando un generador de ultrasonidos. Esto es seguido por la reacción de los vapores y gases generados a altas temperaturas para producir un polvo final, típicamente en forma de agregados y aglomerados.

La alta temperatura conduce a la evaporación completa de las gotas de los precursores, seguidos de la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas en la fase gaseosa. De acuerdo con la Figura 7, el tamaño de las partículas depende en gran medida del tamaño de las gotas generadas durante el proceso.

El proceso de pirólisis tiene como desventaja la formación de agregaciones secundarias durante la pirólisis, resultando en una disminución en el área superficial específica [60].



**Figura 7.** Diagrama esquemático que ilustra la configuración del equipo para la preparación de HA a través de pirólisis por pulverización.

#### 6.7.1.4. Métodos de síntesis a partir de fuentes biogénicas

La HA se genera parcial o totalmente a partir de fuentes biogénicas. Esquemáticamente se puede resumir en la Figura 8.

En la Figura 8, se muestran los cinco grupos diferentes de fuentes naturales, incluyendo la extracción de biominerales de residuos biológicos (huesos, principalmente bovino y pescado), éste es el método más conocido para la preparación de HA utilizando fuentes biogénicas. Éste es un proceso interesante, en particular, no sólo debido a algunas características superiores del material extraído, sino también debido a los beneficios económicos y medio ambientales de la valorización de residuos. Por lo general implica

unas horas de recocido (calcinación) durante el cual los materiales orgánicos en el hueso se eliminan, dejando una HA pura. Se pueden utilizar algunos procesos de extracción, incluyendo la hidrólisis enzimática, de procesamiento de plasma, procesamiento de agua subcrítica y la hidrólisis alcalina hidrotermal.

Además de los tejidos duros de los animales, también se han hecho algunos intentos para producir HA, mediante el uso de cáscaras de huevo. Como se indica en la Figura 8 (b), las cáscaras de huevo están compuestas principalmente de carbonato de calcio (95-97 %), y por lo tanto pueden ser adaptados como un precursor de calcio en la síntesis de HA. Típicamente las cáscaras de huevo se calientan primero a 900 °C en un horno para descomponer la materia orgánica y para convertir el carbonato de calcio a óxido de calcio que a su vez sobre la exposición a la atmósfera se forma hidróxido de calcio, se hace reaccionar posteriormente con un precursor de fósforo para producir cristales de HA. Algunos investigadores también han tratado de sustituir la etapa de calentamiento por un tratamiento químico; por ejemplo las cáscaras de huevo pueden ser tratados por HNO<sub>3</sub> o HCl para producir Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub> respectivamente.

De acuerdo con la Figura 8 (c) los carbonatos de calcio presentes en el esqueleto de diversas especies marinas con otras materias primas naturales pueden ser explotados para la síntesis de HA. El carbonato de calcio originado a partir de especies marinas generalmente exhibe porosidad y la interconexión similar a la encontrada en el hueso humano.

En la Figura 8 (d) se muestra la síntesis de partículas de tamaño nanométrico en la presencia de varias biomoléculas extraídas de diversos materiales naturales. Recientemente varias biomoléculas se originaron a partir de piel de naranja, piel de patatas, cáscara de huevo, hojas de papaya y la flor de caléndula, se informó de afectar las características de los polvos de HA. Según estudios, las biomoléculas extraídas (aminoácidos, caroteno, papaína, carotenoides, etc.) pueden ejercer un control significativo sobre la síntesis de HA.

En la Figura 8 (e) se muestra la utilización de la membrana natural para producir nanoestructuras de HA utilizando un mecanismo de nucleación controlada por difusión. Por ejemplo la membrana de la cáscara de huevo, una estructura construida a partir de fibras entrelazadas de colágeno con poros de tamaño nanométrico entre ellos, se puede

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

Mediante el análisis elemental de tipo semicuantitativo reveló que el precipitado está compuesto principalmente de oxígeno (O), calcio (Ca), fósforo (P), y otros elementos en menor cantidad tales como, cloro (Cl), flúor (F), azufre (S), hierro (Fe), silicio (Si), sodio (Na), aluminio (Al), y potasio (K).

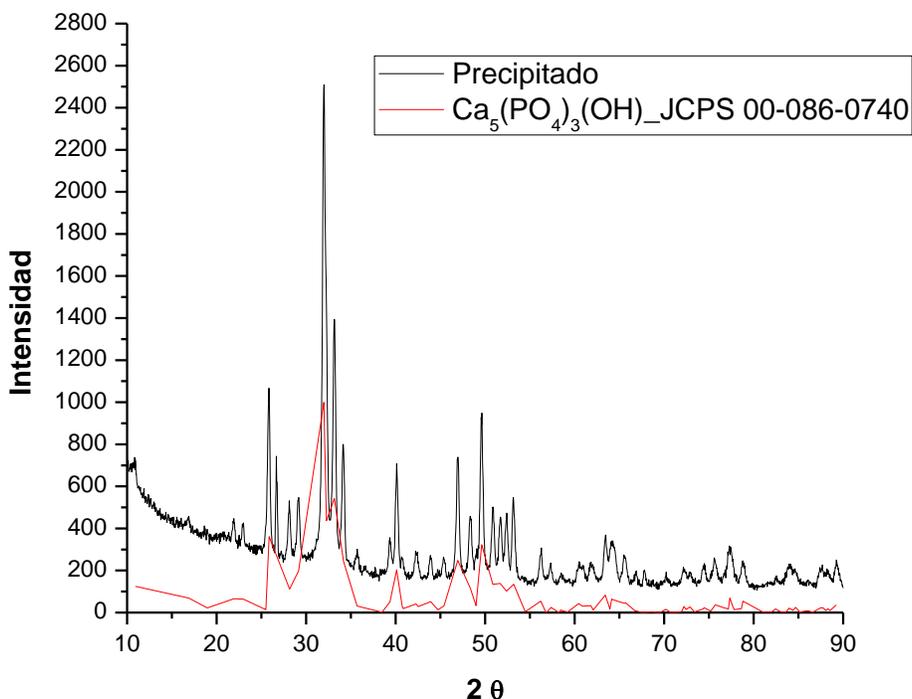
En la Tabla 26 se puede observar que hay una cantidad significativa de Cl, F y S en por ciento en peso, la presencia de Cl es atribuida al NaCl que se obtuvo como subproducto en la reacción de precipitación (ecuación 5) por la adición de  $\text{CaCl}_2$  durante la síntesis, el contenido de flúor a la composición química de la RF y el contenido de S a la presencia del  $\text{CaSO}_4$  como subproducto en la reacción de disolución (ecuación 4) y precipitación (ecuación 5).

Esto explica la diferencia entre el difractograma del precipitado y el patrón de difracción de rayos X, también la razón por la cual este precipitado presentó un bajo porcentaje de remoción de flúor a comparación de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con  $\text{HNO}_3$ , con esto se puede concluir que el precipitado está compuesto por una pequeña cantidad de HA y el resto de  $\text{CaSO}_4$ , NaCl y F.

Por otro lado, también esto comprobó la hipótesis planteada con la presencia de estos compuestos en el precipitado.

### **Precipitado que mostró porcentaje intermedio de remoción de flúor**

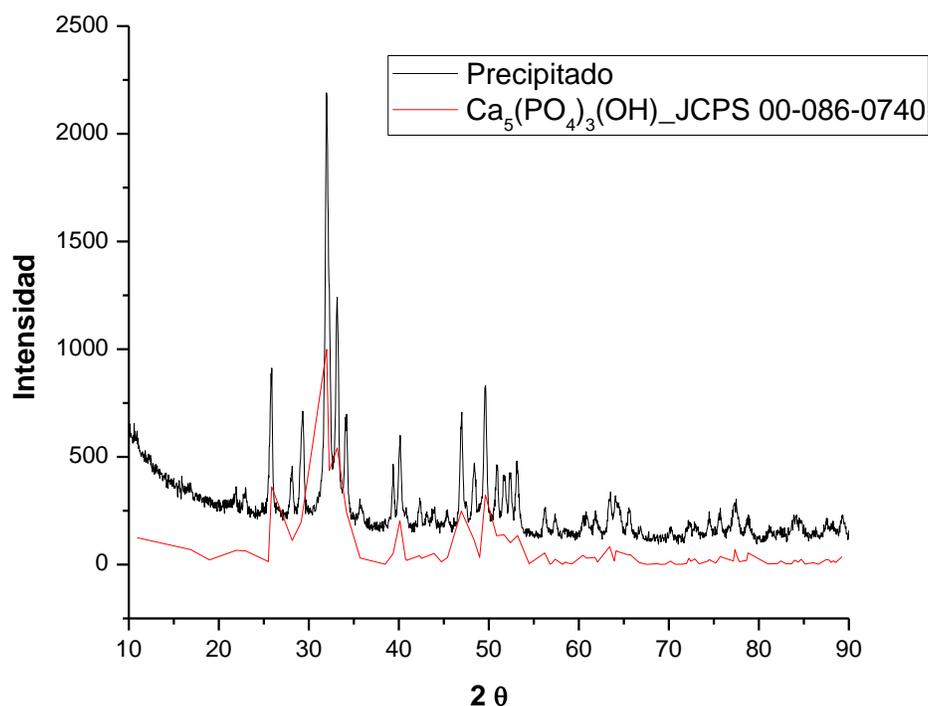
La Figura 41, muestra el difractograma de rayos X del precipitado obtenido a las condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 2 h y 300 rpm, respectivamente, comparada con el patrón de difracción de rayos X de HA (JCPDS 00-086-0740), en el cual se encontraron algunas incidencias en picos con el patrón de difracción de rayos X y también se hace notar la presencia de otras especies no identificadas, de acuerdo a la hipótesis planteada en las reacciones de síntesis hay presencia de  $\text{CaSO}_4$  y NaCl en el precipitado.



**Figura 41.** Difractograma de rayos X del precipitado obtenido por la reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 2 h y 300 rpm, respectivamente, comparada con JCPS 00-086-0740.

### **Precipitado que mostró porcentaje intermedio de remoción**

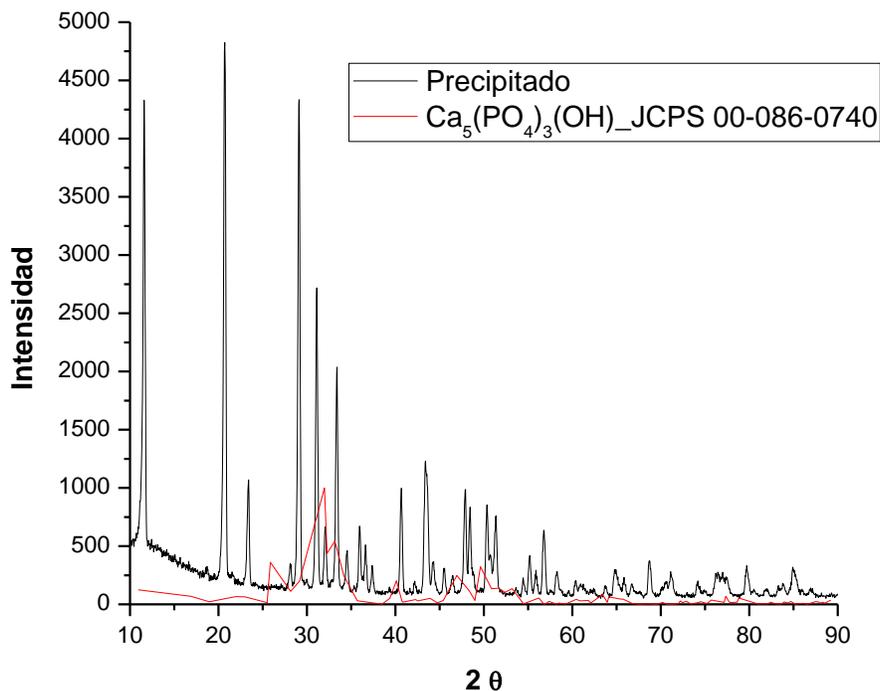
En la Figura 42, se ilustra el difractograma de rayos X del precipitado obtenido bajo una concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 4 h y 50 rpm, respectivamente, comparada con el patrón de difracción de rayos X de HA (JCPS 00-086-0740), en el cual se encontraron algunas incidencias en picos con el patrón de difracción de rayos X y se puede observar que de igual manera que los precipitados anteriores, también existe la presencia de otras especies, tales como CaSO<sub>4</sub> y NaCl esto de acuerdo a las reacciones planteadas en la hipótesis.



**Figura 42.** Difractograma de rayos X del precipitado obtenido por la reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 4 h y 50 rpm, respectivamente, comparada con JCPS 00-086-0740.

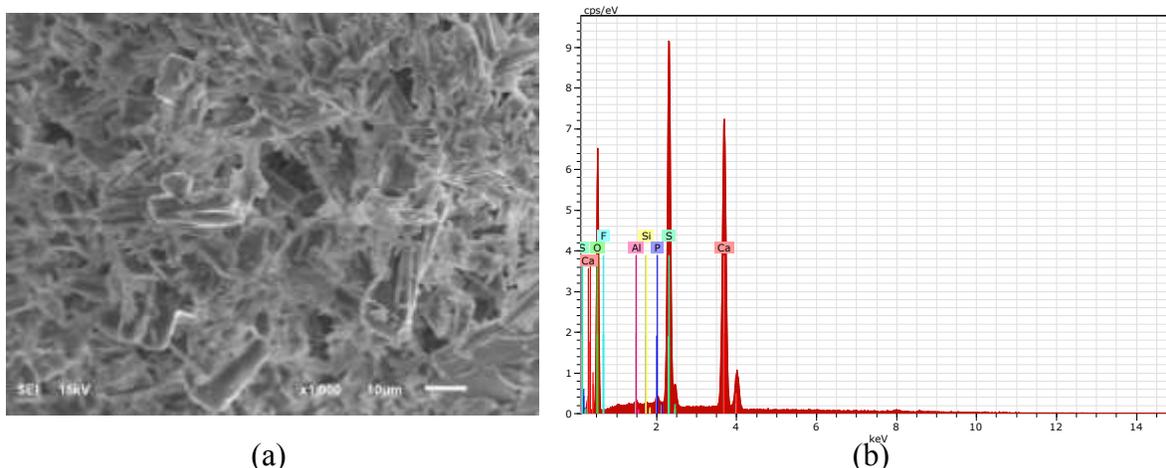
### Precipitado que mostró bajo porcentaje de remoción

En la Figura 43, se presenta el difractograma de rayos X del precipitado obtenido a las condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 4 h y 300 rpm, respectivamente, comparada con el patrón de difracción de rayos X de HA (JCPS 00-086-0740), en el cual que se trata de otras especies no identificadas, para ello se realizó un análisis elemental de tipo semicuantitativo por EEDRX.



**Figura 43.** Difractograma de rayos X del precipitado obtenido por la reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente, comparada con JCPS 00-086-0740.

En la Figura 44 (a) se presenta la micrografía mediante MEB a 1000x para este precipitado, donde se puede observar una morfología definida con la presencia de cristales, con una relación molar Ca/P de 3.87, este valor es relativamente mayor a la relación molar Ca/P de la HA estequiométrica. La Figura 44 (b) corresponde al análisis elemental del precipitado a partir de la prueba de confirmación.



**Figura 44.** (a) Micrografía mediante un análisis MEB capturada a 1000x y 15 kV, y (b) análisis elemental mediante EEDRX, del precipitado obtenido a una concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente.

En la Tabla 27 se muestran los resultados del análisis elemental de los elementos encontrados en la muestra.

**Tabla 27.** Resultados del análisis elemental del precipitado obtenido a una concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente.

Composición elemental %										Ca/P
Ca	P	O	Cl	F	S	Fe	Si	Na	Al	
29.54	0.49	56.57	0	0.12	21.67	0	0.08	0	0.19	3.87

Mediante el análisis elemental por EEDRX indicó que la composición del precipitado está compuesto principalmente de oxígeno (O), calcio (Ca) y azufre (S) y otros elementos en menor cantidad tales como: potasio (P), aluminio (Al), flúor (F) y silicio (Si).

En la Tabla 27 se puede observar claramente la presencia de Ca, S y O, mientras que la cantidad de P presente es muy pequeña, lo cual indica que se trata de CaSO<sub>4</sub>, con esto se puede comprobar lo planteado en la hipótesis, en donde las reacciones de disolución (ecuación 5) y precipitación (ecuación 5) indicaron la presencia de CaSO<sub>4</sub> en el precipitado, esto explica la razón por la cual este precipitado presentó bajo porcentaje de remoción de

flúor comparándolo con todos los precipitados que presentaron adsorción de flúor y que se obtuvieron por la reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 8.2.5. Análisis de diseño factorial

#### 8.2.5.1. Análisis de varianza

Con los datos que se obtuvieron tras la realización de los 52 experimentos propuestos por el diseño experimental, se sometieron a un análisis de varianza (ANOVA) con 0.05 de significancia, con el fin de conocer en qué medida contribuyen los cuatro factores estudiados y sus interacciones a la varianza de respuesta. En la Tabla 28 se muestra los resultados del ANOVA. Las variables o factores estudiados fueron: concentración de RF, pH de la disolución, tiempo y velocidad de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

El valor de p prueba la significación estadística de estos efectos.

**Tabla 28.** Análisis de varianza obtenido del software Minitab 15,  $\alpha = 0.05$ , para la reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Análisis de varianza para % de remoción (unidades codificadas)						
Fuente	GL	SC sec.	SC ajust.	MC ajust.	F	P
<b>Efectos principales</b>	<b>4</b>	<b>1406.47</b>	<b>1406.47</b>	<b>351.618</b>	<b>51.78</b>	<b>0.000</b>
<b>2-Interacciones de (No.) factores</b>	<b>6</b>	<b>792.92</b>	<b>792.92</b>	<b>132.153</b>	<b>19.46</b>	<b>0.000</b>
<b>3-Interacciones de (No.) factores</b>	<b>4</b>	<b>131.66</b>	<b>131.66</b>	<b>32.915</b>	<b>4.85</b>	<b>0.003</b>
4-Interacciones de (No.) factores	1	16.41	16.41	16.409	2.42	0.129
Curvatura	1	46.67	46.67	46.666	6.87	0.013
Error residual	35	237.68	237.68	6.791		
Falta de ajuste	1	23.20	23.20	23.201	3.68	0.064
Error puro	34	214.48	214.48	6.308		
Total	51	2631.81				

En negrita aparecen los valores para los factores o interacciones estadísticamente significativos, es decir, los que presentan valores de  $p < 0.05$ .

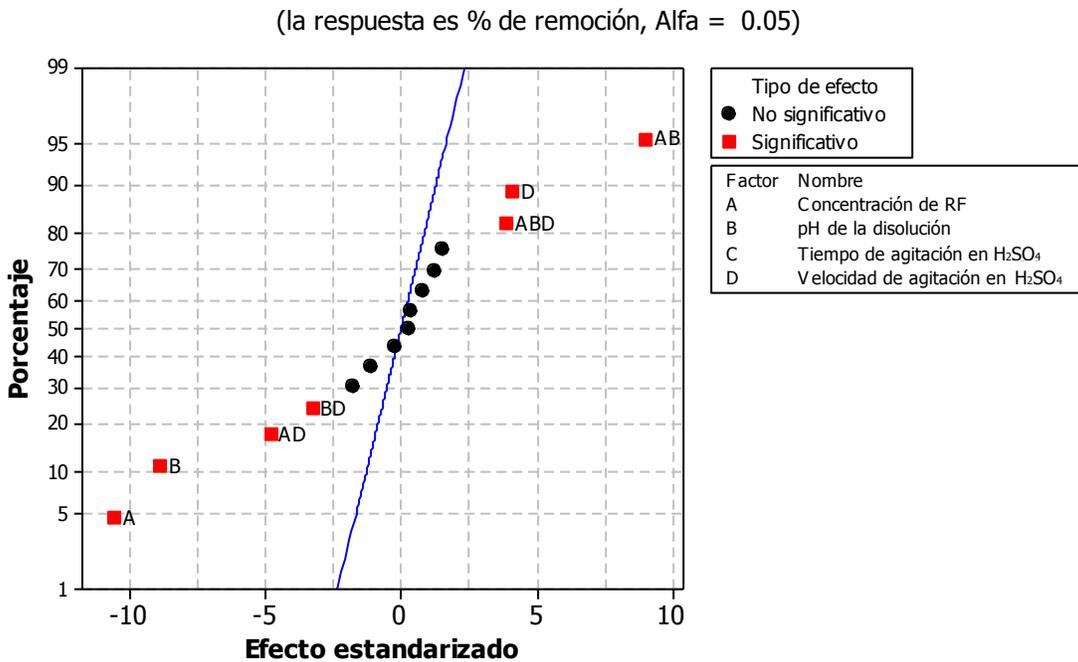
Como se puede comprobar en la tabla, los efectos principales y algunas interacciones, presentaron efectos significativos, ya que  $p < 0.05$ .

Al igual que los efectos principales, las interacciones son una diferencia entre dos medias.

**8.2.5.2. Gráfica normal de efectos estandarizados**

Con esta gráfica se puede comprobar lo concluido en el análisis de varianza, la cual se muestra en la Figura 45, en donde se encontraron: diferencias de medias de los efectos principales, tres interacciones dobles y una triple.

Se observa que los factores A, B, D y las interacciones AD, BD, ABD y AB presentaron efectos significativos, de los cuales la interacción AB que corresponde a la concentración de RF-pH de la disolución presentaron una diferencia muy significativa.



**Figura 45.** Gráfica normal de efectos estandarizados para la reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**8.2.5.3. Gráficas de efectos principales**

Se obtuvieron gráficas de efectos principales para cada factor, las cuales se muestran en la Figura 46. Para el caso de la concentración de RF (A) se muestra que el mejor porcentaje de remoción de flúor se consiguió a una concentración de RF de 0.001 g/L, la diferencia entre los valores de concentración de RF es significativa.

En la gráfica que corresponde a pH de la disolución (B) se observa que el mejor porcentaje de remoción de flúor se consiguió a pH 2, la diferencia entre los dos valores de pH es significativa.

Para el caso del tiempo de agitación en  $H_2SO_4$  (C) se aprecia que el mejor porcentaje de remoción de flúor se obtuvo a un tiempo de agitación en  $H_2SO_4$  de 4 h, la diferencia entre los valores es relativamente pequeña, lo cual indica que no es significativa.

Por último la gráfica de velocidad de agitación en  $H_2SO_4$  (D) muestra que se alcanzó un mejor porcentaje de remoción de flúor a una velocidad de agitación en  $H_2SO_4$  de 300 rpm, la diferencia entre los valores de velocidad de agitación en  $H_2SO_4$  es significativa.

Con lo cual se puede confirmar lo concluido en la gráfica de probabilidad normal de efectos estandarizados donde se mencionó que los factores A, B, D y las interacciones AD, BD, ABD y AB presentaron efectos significativos.

Con ello se puede concluir que el mejor porcentaje de remoción de flúor se consiguió bajo las siguientes condiciones experimentales: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en  $H_2SO_4$  de 4 h y 300 rpm, respectivamente, mientras que las peor respuesta se obtuvo a concentración de RF de 0.01, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en  $H_2SO_4$  de 3 h y 175 rpm, respectivamente.

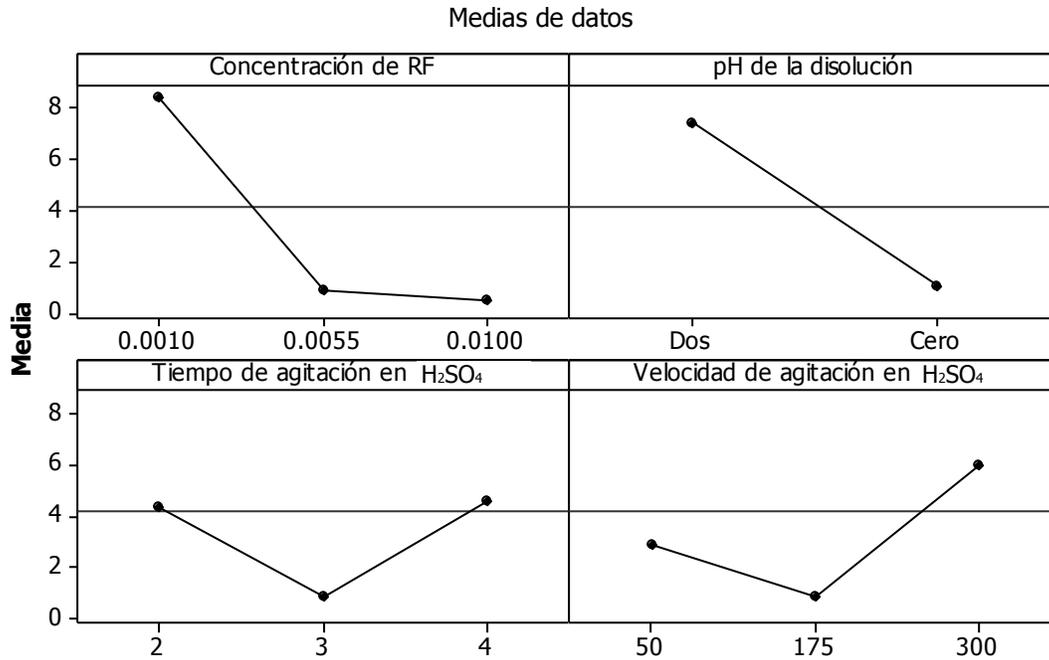


Figura 46. Gráficas de efectos principales para la reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 8.2.5.4. Gráficas de efectos por interacciones

Las graficas de interacciones reflejan la variación de la respuesta en función de los niveles de dos factores (promediando los niveles del factor no considerado). Observando estas gráficas se pueden extraer conclusiones respecto a qué niveles de los factores proporcionan una mayor respuesta, y además, evaluar las interacciones entre los dos factores, es decir, si un factor ejerce diferente efecto dependiendo del nivel del otro factor.

En la Figura 47 se muestran las gráficas de interacción entre los factores: concentración de RF (A), pH de la disolución (B), tiempo de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (C) y velocidad de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D).

Se puede observar que para la interacción BA, no hay diferencia significativa si se trabaja a pH 2 y 0 entre las respuestas obtenidas con 0.0055 y 0.01 g/L de concentración de RF. Sin embargo, los mayores porcentajes de remoción de flúor se obtuvieron a pH 0 y una concentración de RF de 0.001 g/L, mientras que los mejores porcentajes de remoción de flúor se lograron a pH 2 y una concentración de RF de 0.001 g/L.

En la interacción CA, se observa que las respuestas aumentaron al trabajar a una baja concentración de RF, de modo que los mayores porcentajes de remoción de flúor se alcanzaron a un tiempo de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 4 h y una concentración de RF de 0.001 g/L y los mejores porcentajes de remoción de flúor se consiguieron a un tiempo de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 2 h y una concentración de RF de 0.001 g/L.

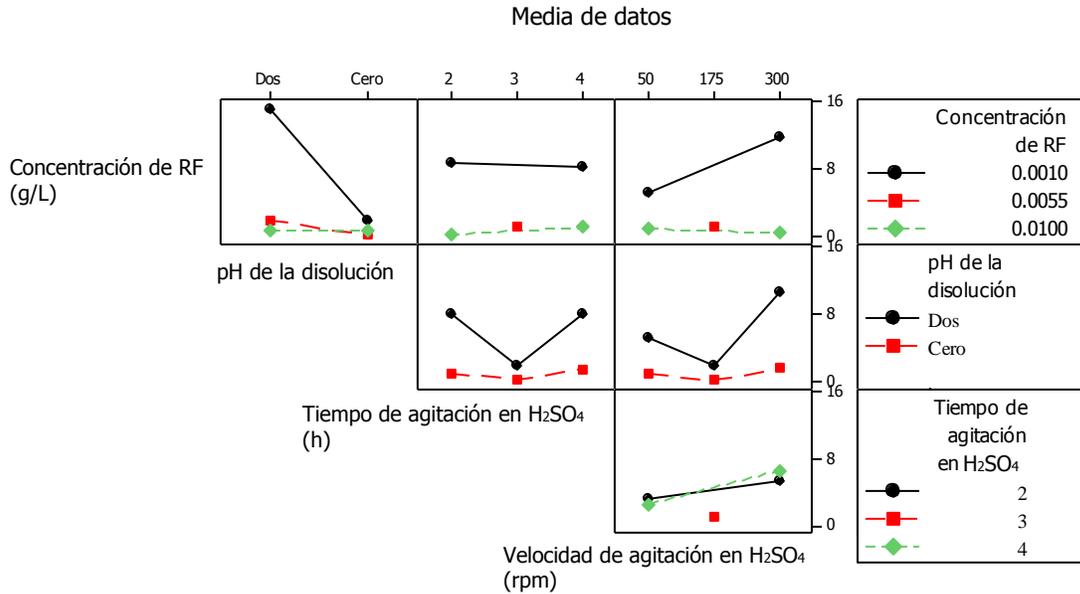
En la interacción DA, se aprecia que los mayores porcentajes de remoción de flúor se obtuvieron a una velocidad de 50 rpm y una concentración de RF de 0.001 g/L, mientras que los mejores porcentajes de remoción de flúor se lograron a una velocidad de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 300 rpm y una concentración de RF de 0.001 g/L.

En la interacción CB, puede verse que los mayores porcentajes de remoción de flúor se lograron a un tiempo de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 2 h y pH 2, mientras que los mejores porcentajes de remoción de flúor se consiguieron a un tiempo de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 4 h y pH 2.

En la interacción DB, se observa que las respuestas aumentaron al trabajar a pH 2, lo mismo sucedió para la interacción CB. Los mayores porcentajes de remoción de flúor se obtuvieron a una velocidad de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 50 rpm y pH 2 y los mejores porcentajes de remoción de flúor se lograron a una velocidad de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 300 rpm y pH 2.

En la interacción DC, se observa que no hay diferencia significativa si se trabaja a velocidades de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 50 y 300 rpm entre las respuestas obtenidas con tiempos de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 2 y 4 h. Cabe mencionar que los mayores porcentajes de remoción de flúor se alcanzaron a una velocidad y tiempo de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 50 rpm y 2 h respectivamente, y que los mejores porcentajes de remoción de flúor se lograron a una velocidad y tiempo de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 300 rpm y 4 h, respectivamente.

Por otra parte, se puede observar que los factores A (concentración de RF) y C (tiempo de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) son los que presentaron interacciones en los distintos niveles para algunos casos.



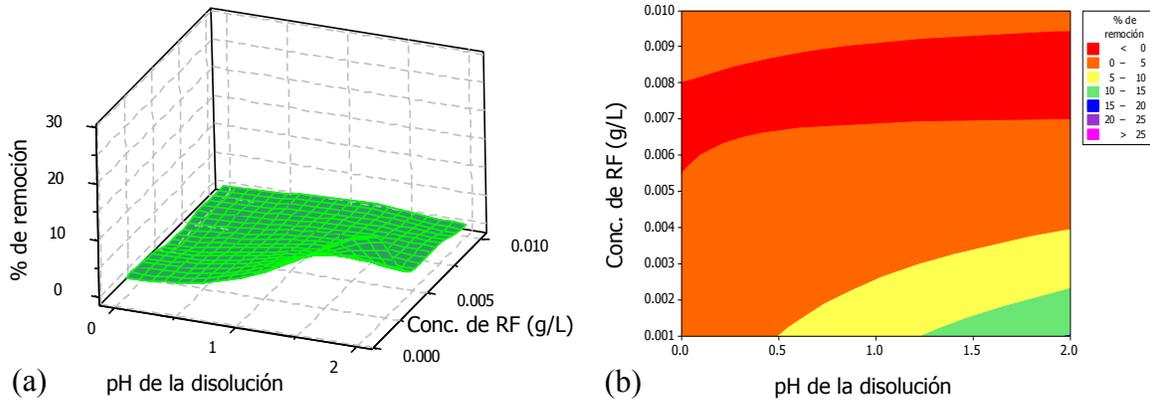
**Figura 47.** Gráfica de efecto de interacción entre los factores, para la reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 8.2.5.5. Gráficas de superficie de respuesta y de contorno

Las gráficas de superficie de respuesta tienen el mismo significado que las gráficas de interacciones, pero representado en tres dimensiones.

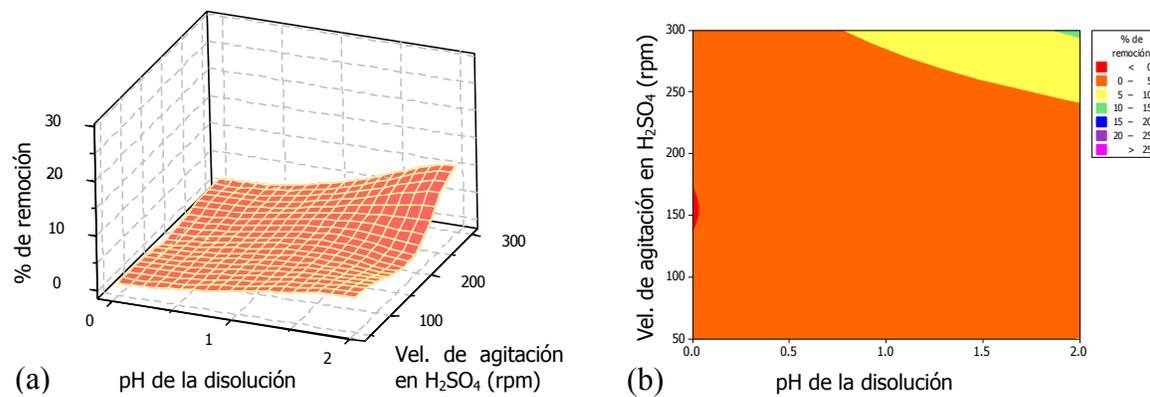
A continuación se muestran las gráficas de superficie y de contorno que se obtuvieron.

En la Figura 48 (a) y (b) se muestra la superficie de respuesta estimada para los factores pH de la disolución y concentración de RF, se puede apreciar que el porcentaje de remoción de flúor se incrementa a medida que el pH incrementa y la concentración de RF disminuye, esto significa que no se requiere de valores bajos de pH y altas concentraciones de RF para obtener una mejor disolución de la RF, ya que trabajando a un pH mayor o igual que 1.3 y una concentración de RF menor o igual que 0.002 g/L se obtiene la formación de HA, es por esto que se tiene un mejor porcentaje de remoción de flúor, por lo que el mejor porcentaje de remoción se encontró a pH 2 y concentración de RF de 0.002 g/L.



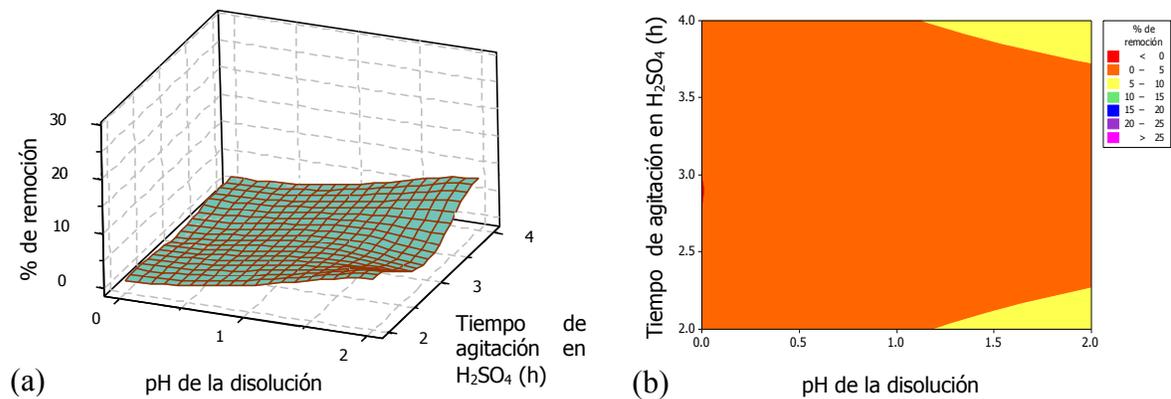
**Figura 48.** (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de  $F^-$  mostrando los efectos: pH de la disolución y concentración de RF. (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.

En la Figura 49 (a) y (b) puede verse que hay un mejor porcentaje de remoción de flúor a pH 2 y velocidad de agitación de 300 rpm, esto significa que hay una mejor disolución de la RF a las condiciones mencionadas. En la Figura 49 (b) se puede apreciar que hay altos porcentajes de remoción a valores altos de pH y altas velocidades de agitación, mientras que a valores bajos de pH y altas velocidades de agitación el porcentaje de remoción es bajo, siendo el pH la variable de menor influencia en la disolución de la RF ya que el porcentaje de remoción permanece casi constante.



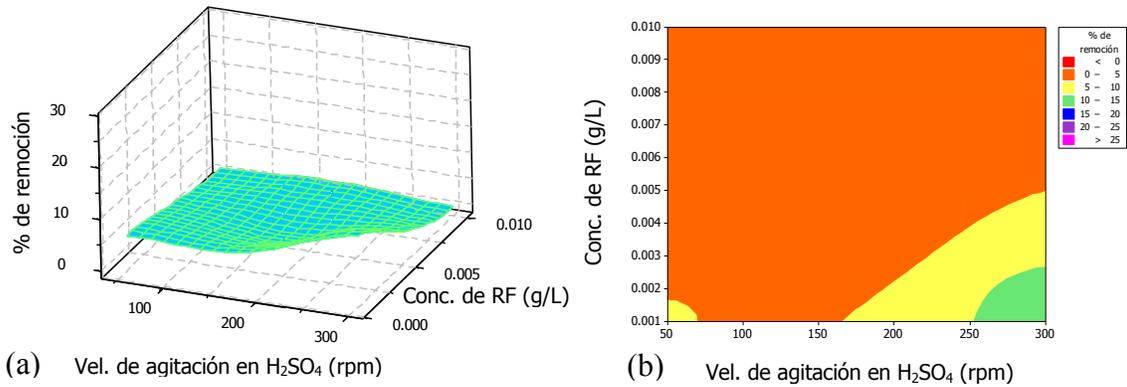
**Figura 49.** (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de  $F^-$  mostrando los efectos: pH de la disolución y velocidad de agitación en  $H_2SO_4$ . (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.

En la Figura 50 (a) y (b) se logra apreciar que hay un mejor porcentaje de remoción de flúor a valores de pH mayor o igual que 2 y tiempo de agitación de 2 y 4 h. Mientras que a valores de pH inferiores de 1.2 el porcentaje de remoción es menor y permanece constante, siendo esta la variable de menor influencia. En la Figura 50 (b) se puede apreciar que los altos porcentajes de remoción se logran a valores altos de pH y tiempo de agitación bajo y alto.



**Figura 50.** (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F<sup>-</sup> mostrando los efectos: pH de la disolución y tiempo de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.

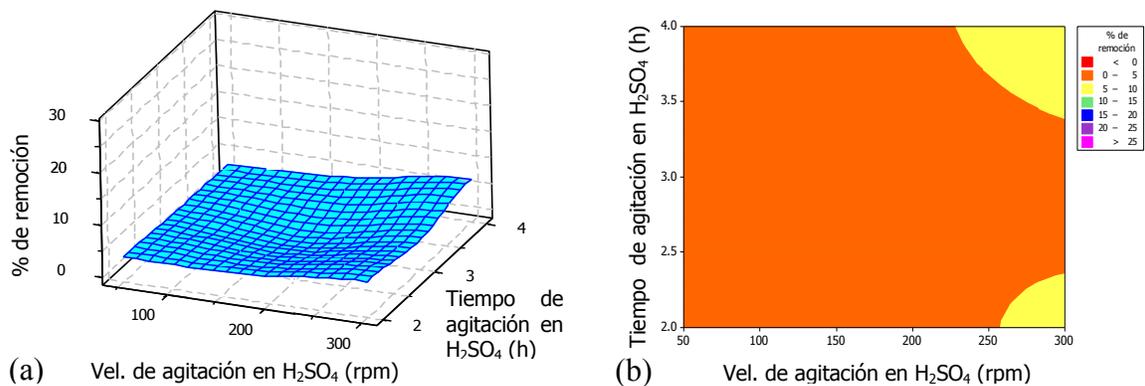
En la Figura 51 (a) se puede observar que el porcentaje de remoción de flúor es alto a valores de pH superior de 250 rpm y concentración de RF menor o igual que 0.002 g/L, mientras que altas concentraciones de RF el porcentaje de remoción es menor y permanece constante, debido a que bajo estas condiciones se obtiene una menor cantidad de HA. En la Figura 51 (b) se puede observar que hay un alto porcentaje de remoción a valores altos de velocidad de agitación y bajas concentraciones de RF.



**Figura 51.** (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F<sup>-</sup> mostrando los efectos: velocidad de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y concentración de RF. (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.

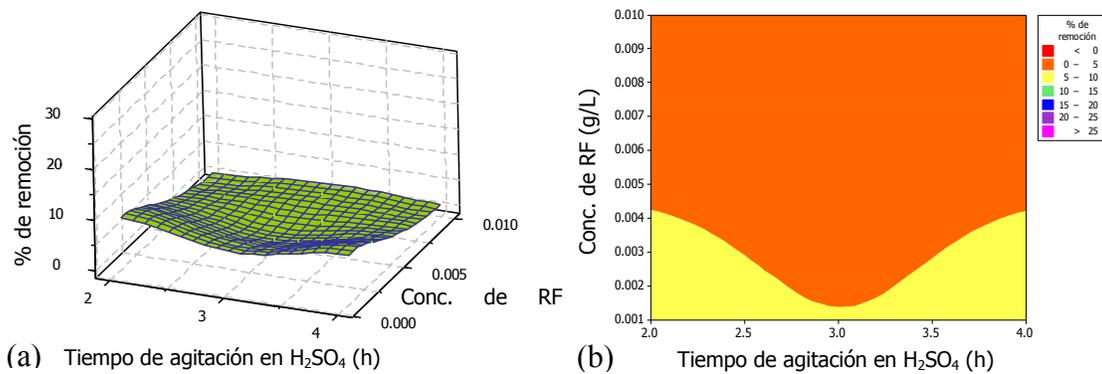
En la Figura 52 (a) se puede observar que a velocidades altas de agitación y tiempo de agitación tanto bajo como alto, hay un mejor porcentaje de remoción de flúor, mientras que a bajas velocidades de agitación el porcentaje de remoción es menor y permanece constante.

En la Figura 52 (b) se aprecia claramente la distribución de los porcentajes de remoción, se observa que al trabajar a una velocidad de agitación de 300 rpm y un tiempo de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 2 o 4 h se logra un mejor porcentaje de remoción.



**Figura 52.** (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de F<sup>-</sup> mostrando los efectos: velocidad de agitación y tiempo de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.

En la Figura 53 (a) se puede observar que el mejor porcentaje de remoción de flúor se encuentra a valores bajos de tiempo de agitación y concentración de RF. En la Figura 53 (b) se puede observar que a 2 h de agitación en  $H_2SO_4$  y concentración de RF de 0.0042 g/L hay un alto porcentaje de remoción, al igual que a 4 h de agitación, mientras que a valores de concentración de RF mayor que 0.004 g/L el porcentaje de remoción es menor y permanece constante. Siendo la concentración de RF la variable que muestra influencia ya que si se emplea una baja concentración de RF se logra un mejor porcentaje de remoción.



**Figura 53.** (a) Gráfica de superficie de respuesta para la remoción de  $F^-$  mostrando los efectos: tiempo de agitación en  $H_2SO_4$  y concentración de RF. (b) Gráfica de contorno equivalente a la superficie de respuesta.

### 8.2.5.6. Gráficas de residuos

En la Figura 54, Se puede observar que para los datos de porcentaje de remoción, las gráficas de residuos cuatro en uno, no indican infracciones de supuestos estadísticos.

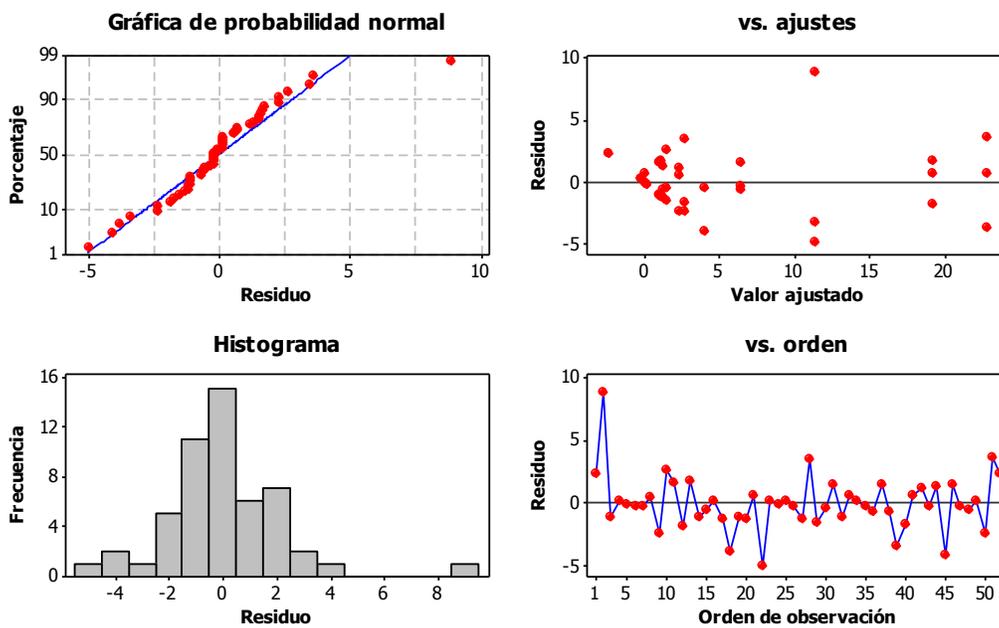


Figura 54. Gráficas de residuos para la reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

# **CONCLUSIONES**

---

## 9. CONCLUSIONES

En este trabajo se demostró que la síntesis de HA a través de las dos reacciones químicas (reacción de RF con  $\text{HNO}_3$  y reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) planteadas en la hipótesis, se producen precipitados de HA y la formación de otros compuestos, esto de acuerdo a las ecuaciones químicas presentadas. Los análisis de difracción de rayos X confirmaron que el material obtenido si está formado de HA, cabe mencionar que para el caso de la reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se pudo observar que la mayor parte del precipitado está compuesto de  $\text{CaSO}_4$ .

Mediante cálculos de la energía libre de cada una de las reacciones de síntesis, se evaluó la factibilidad termodinámica, lo cual permitió describir si las reacciones químicas ocurren de forma espontánea o no espontánea. En el caso de la reacción de RF con  $\text{HNO}_3$ , los valores de  $\Delta G_r$  y  $\Delta H_r$  probaron que la reacción ocurre de forma espontánea y exotérmica (ecuación 3). Por otro lado, para la reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se observó que la reacción química no es espontánea pero si exotérmica (ecuación 6), lo cual significa que debe ser inducida.

Se observaron bajas capacidades de adsorción en algunos de los materiales sintetizados, esto es debido a que no todo el precipitado está formado de HA sino de otros compuestos, tales como nitrato de amonio, sulfato de calcio y cloruro de sodio, los cuales causaron interferencia durante los experimentos de adsorción. Habrá que realizar algunos estudios tratando con sosa los precipitados antes de estar en contacto con el agua de pozo, para saber si se logra aumentar su capacidad de adsorción.

Al evaluar la adsorción de flúor sobre los precipitados obtenidos, se observó un incremento de la concentración de flúor en el agua de pozo después de haber finalizado las pruebas de adsorción, esto es debido a que parte del material sintetizado se disolvió durante los experimentos de adsorción causando una interferencia entre el agua de pozo con el material sintetizado y el reactivo SPADNS, lo que ocasionó un aumento de la concentración de flúor.

De las condiciones estudiadas, las mejores para la obtención de hidroxiapatita por la reacción de RF con  $\text{HNO}_3$ , fueron: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y

velocidad de agitación en  $\text{HNO}_3$  de 4 h y 300 rpm respectivamente, dando como resultado en los experimentos de adsorción un porcentaje de remoción de flúor de 43.87 % y una capacidad de adsorción de 2.72 mg/g, siendo esta la mejor capacidad de adsorción, esto debido a que la mayor parte del material sintetizado está constituido por HA.

Por otro lado, para la reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  las mejores condiciones fueron: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 4 h y 300 rpm, respectivamente, mostrando un porcentaje de remoción de 26.45 % y una capacidad de adsorción de 1.64 mg/g, siendo esta la mejor capacidad de adsorción debido al contenido de HA.

Los resultados indicaron que los iones de flúor pueden ser removidos con los dos materiales que se evaluaron como adsorbentes, mostrando ser más eficiente con los precipitados obtenidos por la reacción de RF con  $\text{HNO}_3$ .

Al realizar las mediciones de flúor para algunos casos se presentó un incremento en la concentración inicial, esto es debido a la interferencia entre el material sinterizado que se disolvió durante los experimentos de adsorción y el reactivo SPADNS.

La observación de los materiales sintetizados en el microscopio electrónico de barrido permitió distinguir la morfología de cada uno de ellos. De acuerdo a las micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido, se pudo apreciar que los materiales obtenidos por la reacción de RF con  $\text{HNO}_3$  presentaron una morfología amorfa lo cual significa que hay mayor presencia de grupos  $\text{OH}^-$  y es por eso que éste material mostró una alta capacidad de adsorción. Mientras que en los materiales sintetizados por la reacción de RF con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se mostró lo contrario ya que en las micrografías se observó la formación de pequeños cristales en el material, esto refleja una menor presencia de grupos  $\text{OH}^-$  lo cual conlleva a una baja capacidad de adsorción.

Mediante el análisis elemental por EEDRX de tipo semicuantitativo se determinó la composición química de los materiales obtenidos, de esta manera permitió identificar y confirmar los compuestos distintos a la HA que aparecen en los difractogramas de rayos X, los cuales corresponden a los subproductos ( $\text{CaSO}_4$  y  $\text{NaCl}$ ) formados de acuerdo a las reacciones de síntesis planteadas en la hipótesis, además con los resultados del análisis

elemental se calculó la relación molar Ca/P de los materiales que resultaron con la mayor capacidad de adsorción y de esta manera se comparó con los valores de la HA estequiométrica.

Por otro lado, el diseño experimental permitió analizar y seleccionar las mejores condiciones para sintetizar la HA.

Para la síntesis por la *reacción de RF con HNO<sub>3</sub>*, la tabla ANOVA mostró que hay efectos significativos en los efectos principales. En la gráfica de efectos estandarizados se logró observar que el factor A y la interacción AB presentaron diferencias significativas. Con la gráfica de efectos principales se pudo conocer los mejores parámetros de síntesis de HA para obtener los mejores porcentajes de remoción de flúor, las cuáles son: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 0, tiempo y velocidad de agitación en HNO<sub>3</sub> de 2 h y 300 rpm, respectivamente. La gráfica de efectos por interacciones mostró que de las cuatro variables estudiadas, solo la concentración de RF (A) y el pH de la disolución (B) fueron las que mostraron interacciones en los niveles para algunos casos. Las gráficas de superficie de respuesta y de contorno permitieron encontrar las mejores condiciones para sintetizar la HA y elevar su eficiencia.

Para la síntesis por la *reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, la tabla ANOVA mostró diferencias significativas en los efectos principales y en algunas interacciones. En la gráfica normal de efectos estandarizados se observó que los factores A, B, D y las interacciones AD, BD, ABD y AB presentaron efectos significativos, de los cuales la interacción AB que corresponde a la concentración de RF-pH de la disolución presentó una diferencia muy significativa. Con la gráfica de efectos principales se logró conocer que las mejores condiciones experimentales para sintetizar la HA y obtener mejores porcentajes de remoción de flúor son: concentración de RF de 0.001 g/L, pH 2, tiempo y velocidad de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 4 h y 300 rpm, respectivamente. La gráfica de efectos por interacciones mostró que la concentración de RF (A) y el tiempo de agitación en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (C) fueron las que mostraron interacciones en los distintos niveles para algunos casos. Las gráficas de superficie de respuesta y de contorno permitieron encontrar las mejores condiciones para sintetizar la HA.

Para ambas reacciones se observó que la concentración de RF es un factor que muestra interacciones en los distintos niveles para algunos casos.

Los resultados obtenidos en este estudio indican que la HA obtenida por ambas reacciones, tiene un potencial excelente para usarlo como adsorbente, el cual es comparable con otros adsorbentes comerciales de flúor, ya que estos mostraron una capacidad de adsorción mayor al que posee el adsorbente comercialmente conocido como Fija Flúor ®, el cual tiene una capacidad de adsorción de 1 a 1.5 g de F<sup>-</sup> por Kg de Fija Flúor granulado [50, 51].



# **RECOMENDACIONES**

## 10. RECOMENDACIONES

Lavar el material de plástico con jabón libre de fosfatos, para reducir las posibles interferencias del mismo.

Lavar y secar varias veces las celdas de cuarzo cada vez que se utilicen en los análisis de flúor, con el fin de minimizar la contaminación, ya que los iones de flúor se adhieren fácilmente a las paredes de las celdas y tienden a acumularse, lo cual puede producir una alteración en los resultados al realizar las mediciones.

Realizar un tratamiento a los precipitados antes de ser evaluados como adsorbente con el fin de aumentar su capacidad de adsorción.

Una vez finalizado los experimentos de adsorción, realizar un análisis al agua para determinar otros parámetros de interés como algunos aniones comunes en aguas naturales, por ejemplo: sílice, sulfatos o cloruros; así como algunos elementos del material adsorbente que podrían disolverse. De esta manera se podrá considerar la cantidad del material adsorbente que se disuelve y determinar la cantidad de flúor presente en el agua, ya que al realizar la determinación de flúor parte del material adsorbente que se disuelve muestra interferencia con el reactivo SPADNS.

Los análisis de flúor se deben realizar en tiempos menos espaciados, ya que puede variar su concentración de un día a otro.

Es recomendable continuar con el estudio para determinar la vida útil de los materiales que resultaron con la mayor capacidad de adsorción.

# **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## 11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Abidi, S. S., & Murtaza, Q. (2013). Synthesis and characterization of Nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction. *Journal of Materials Science & Technology*, 1-4.
- [2] Afshar, A., Ghorbani, M., Ehsami, N., Saeri, M., & Sorrell, C. (2003). Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite. *Materials and Design*, 24, 197-202.
- [3] Alejo González, I. (2012). *Estudio de la adsorción de flúor sobre un material formado de roca fosfórica con precipitados de hidroxiapatita en su superficie*. Tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro.
- [4] Asgari, G., Roshani, B., & Ghanizadeh, G. (2012). The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 123-132.
- [5] Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpaa, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption- A review. *Chemical Engineering Journal*, 171, 811-840.
- [6] Bhaumik, M., Yvone Leswif, T., Maity, A., Srinivasu, V., & Onyango, M. (2011). Removal of fluoride aqueous solution by polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite. *Journal Hazardous Materials*, 186, 150-159.
- [7] Coreño A., J., Mújica C, J., Hernández C, D., Herrera G, A., & García S, J. (2010). Evaluación de hidroxiapatita nanoparticulada como material adsorbente de iones flúor, plomo y arsénico en soluciones acuosas. *Superficies y vacío*, 23 (S), 161-165.
- [8] Daniels, Y. (2013). *Modification of hydroxyapatite (HAP) with 1-Hydroxyethane-1, 1-Diphosphonic acid (HEDP) for the selective sorption of metal ions from water*. The City University of New York, Faculty in Chemistry. New York: Pro Quest LLC.

- [9] Dávalos Rivera, M. (2010). *Estudio de la modificación de las propiedades de adsorción en roca fosfórica para la remoción de Flúor por acción química y térmica*. Tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro.
- [10] Determinación de fluoruro por el método SPADNS, procedimiento con DR/4000.
- [11] Dorozhkin, S. (2010). Amorphous calcium (ortho) phosphates. *Acta Biomaterialia*, 6, 4457-4475.
- [12] Dorozhkin, S. V. (2013). A detailed history of calcium orthophosphates from 1770s till 1950. *Materials Science and Engineering C*, 33, 3085-3110.
- [13] Dorozhkin, S. (2010). Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates. *Acta Biomaterialia*, 6, 715-734.
- [14] El Asri, S., Laghzizil, A., Coradin, T., Saoiabi, A., Alaoui, A., & M'hamedi, R. (2010). Conversion of natural phosphate rock into mesoporous hydroxyapatite for heavy metals removal from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362, 33-38.
- [15] El Asri, S., Laghzizil, A., Saoiabi, A., Alaoui, A., El Abassi, K., M'hamdi, R., & Coradin, T. (2009). A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineerig Aspects*, 350, 73-78.
- [16] Fan, X., Parker, D., & Smith, M. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. 37, 4929-4937.
- [17] Fernández Aguado, E. (1996). Obtención y caracterización de nuevos cementos óseos de fosfatos de calcio. Barcelona.
- [18] Fernández-Rubio, R., Fernández Lorca, S., & Esteban Arlegui, J. (1986). *Abandono de minas impacto hidrológico*. Madrid.

- [19] Fluoride in natural waters. En M. E. Smedley, *Essentials of Medical Geology* (págs. 301-315).
- [20] Gao, S., Cui, J., & Wei, Z. (2009). Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry*, 13, 1035-1041.
- [21] Gao, S., Sun, R., Wei, Z., Zhao, H., Li, H., & Hu, F. (2009). Size-dependent defluoridation properties of synthetic hydroxyapatite. *Journal of Fluorine Chemistry*, 130, 550-556.
- [22] Garcés M., I. *Apatitas*. Ficha de minerales industriales, Universidad de Antofagata.
- [23] García, C., Paucar, C., & Gaviria, J. (2005). *Estudio de algunos parámetros que determinan la síntesis de hidroxiapatita por la ruta de precipitación*. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Medellín.
- [24] Germán Borgogno, F. (Junio de 2010). Tabla de entalpía de formación, energía libre de Gibbs y entropía de formación de compuestos inorgánicos. Neuquén, Neuquén, Argentina.
- [25] González, A. C.. *Síntesis de fosfato tricálcico alfa sustituido con silicio, para aplicaciones biomédicas*. Memoria.
- [26] Gómez-Hortigüela, L., Pérez- Pariente, J., & Díaz, I. (2014). Materiales compuestos de zeolita hidroxiapatita para la eliminación de fluoruro del agua potable. *Anales de Química*, 110 (4), 276-283.
- [27] Himmelblau, D. M. (1997). *Principios básicos y cálculos en ingeniería química* (Sexta edición). México: Prentice Hall.
- [28] (2001). Hydrothermal Growth of Crystals. En W. Andrew, *Handbook of Hydrothermal Technology* (págs. 287-297).

- [29] Jiménez-Reyes, M., & Solache-Ríos, M. (2010). Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, 180 , 297-302.
- [30] Koolman, J., & Röhm, K.-H. (2004). *Bioquímica: texto y atlas*. Ed. Médica Panamericana.
- [31] Loganathan, P., Vigneswara, S., kandasamy, J., & Naidu, R. (2013). Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *Journal of hazardous Materials*, 248-249, 1-19.
- [32] Londoño, M. E., Echavarría, A., & de la Calle, F. (2006). Características cristalológicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas. *Revista EIA*, 5, 109-118.
- [33] Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. México, D.F.: Reverté.
- [34] Martínez-Valencia, A., & Esparza-Ponce, H. (2008). Caracterización estructural y morfológica de hidroxiapatita nanoestructurada: estudio comparativo de diferentes métodos de síntesis. *Superficies y Vacío*, 21 (4) 18-21.
- [35] Mayer, A. (2007). *México en tres momentos, 1810-1910-2010: hacia la conmemoración del bicentenario de la independencia y del centenario de la Revolución Mexicana: retos y perspectivas, volumen 2*. México: UNAM.
- [36] Medellín-Castillo, N. A., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., Ocampo Perez, R., Flores-Cano, J. V., & Berber-Mendoza, M. S. (2014). Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, xxx, xxx-xxx.
- [37] Meenakshi, & Maheshwari, R. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials* , B137, 456-463.

- [38] Melini Batres, P. (2007). *Síntesis de hidroxiapatita para la fabricación de implantes de hueso*. Universidad Rafael Landívar, Facultad de Ingeniería.
- [39] Méndez González, M. M. (2006). *Desarrollo de la porosidad en hidroxiapatita y en recubrimientos de cerámicos para uso ortopédico*. Tesis doctoral, CICATA-IPN, México, D.F.
- [40] Miretzky, P., & Fernandez Cirelli, A. (2011). Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *Journal of Fluorine Chemistry*, 132, 231-240.
- [41] Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B., Giles, D. E., & Singh, P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, 91, 67-77.
- [42] Montes Ortega, L. E. (2009). *Diseño y gestión de cocinas: Manual de higiene alimentaria aplicada al sector de la restauración*. Ediciones Díaz de Santos.
- [43] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- [44] (1977). *Normas Guanomex para roca fosfórica usada como materia prima en la elaboración de fertilizantes*. Gerencia de desarrollo, Subgerencia de investigación, Departamento de experimentación.
- [45] Obtenido de [http://www.agenciaelvigia.com.ar/fluor\\_en\\_el\\_agua\\_potable.htm](http://www.agenciaelvigia.com.ar/fluor_en_el_agua_potable.htm).
- [46] Obtenido de <http://www.trituradoras-machacadora.mx/blog/trituradora-de-fluorita-en-mexico-fluorita-proceso-productivo.html>.
- [47] Obtenido de <http://agricultura.uprm.edu/escorrentia/Fuentes%20de%20contaminacion/contaminacion%20del%20agua.pdf>.
- [48] Obtenido de <http://es.scribd.com/doc/48619432/fluor-en-mexico>.

- [49] Obtenido de <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/f.html>.
- [50] Obtenido de <http://www.carbonapelsa.com.mx/pages/spanish/fijafluors.html>.
- [51] Obtenido de <http://www.carbonapelsa.com.mx/pages/spanish/tfijafluors.html>.
- [52] (28 de junio de 2006). Obtenido de <http://neurofotonica.com/legislaci%C3%B3n-de-fluor-y-ars%C3%A9nico-en-m%C3%A9xico>.
- [53] Piñeda, H., Reartes, N., Sereno, S., Frangie, S., Bologna, C., & Sereno, L.. *Eliminación de fluoruros utilizando hidroxiapatita*. Río Cuarto.
- [54] Piñón Miramontes, M., & Pérez Hernández, A. (Enero de 2011). Estudio de métodos de tratamientos para eliminar la presencia de flúor presente en agua subterránea. Chihuahua, México.
- [55] Ramírez Llamas, L.. *Desarrollo de materiales adsorbentes para la reducción de flúor presente en soluciones acuosas*. Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química.
- [56] Rhaiti, H., Laghzizil, A., Saoiabi, A., El Asri, S., Lahlil, K., & Gacoin, T. (2012). Surface properties of porous hydroxyapatite derived from natural phosphate. *Materials Chemistry and Physics*, 136, 1022-1026.
- [57] Riman, R. E., Suchanek, W. L., Byrappa, K., Chen, C.-W., Shuk, P., & Oakes, C. S. (2002). Solution synthesis of hydroxyapatite designer particulates. *Solid State Ionics*, 393-402.
- [58] Rodríguez, M., & González, G.. *Síntesis de hidroxiapatita utilizando diferentes precursores de calcio y un copolímero tribloque como agente director de la estructura*. Caracas.
- [59] Rojas-Mayorga, C., Bonilla-Petriciolet, A., Aguayo-Villarreal, I., Hernández-Montoya, V., Moreno-Virgen, M., Tovar-Gómez, R., & Montes-Morán, M. (2013). Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, xxx, xxx-xxx.

- [60] Sadat-Shojai, M., Khorasani, M.-T., Dinpanah-Khoshdargi, E., & Jamshidi, A. (2013). Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 9, 7591-7621.
- [61] Sairam Sundaram, C., Viswanathan, N., & Meenakshi, S. (2008). Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies. *Journal Hazardous Materials*, 155, 206-215.
- [62] Sarmiento Rondón, M. B., & Amaya García, A. L. (2009). *Síntesis y caracterización de hidroxiapatitas no estequiométricas por los métodos de precipitación, sol-gel y combustión*. Facultad de ciencias. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- [63] Saxena, S., & D'Souza, S. (2006). Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral. *Environmental International*, 32, 199-202.
- [64] Smiciklas, I., Onjia, A., & Raicevic, S. (2005). Experimental design approach in the synthesis of hydroxyapatite by neutralization method. *Separation and Purification Technology*, 44, 97-102.
- [65] Smith, J., Van Ness, H., & Abbott, M. (1997). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. México: McGraw Hill.
- [66] Stotzel, C., Muller, F., Reinert, F., Niederdraenk, F., Barralet, J., & Gbureck, U. (2009). Ion adsorption behavior of hydroxyapatite with different crystallinities. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 74, 91-95.
- [67] Trejo Vázquez, R., Bernal Galván, S., Abarca Parra, J., Bonilla Petriciolet, A., Castañón Ayala, L., Santoyo Hernández, A. L., & Venegas Pérez, M. E. (Septiembre de 1999). Alúmina activada para la remoción de fluoruros del agua. Aguascalientes, México.
- [68] Valcárcel Cases, M., & Gómez Hens, A. (1998). *Técnicas analíticas de separación*. Reverté.

- [69] Valenzuela, L., Ramírez-Hernández, J., Sol, J. A., & Reyes, J. A. (2011). *Alternativas para la eliminación de flúor en el agua de consumo humano*. Información Tecnológica, Centro de ESTudios Superiores del EStado de Sonora, Sonora.
- [70] Vargas Gómez, E. (2012). *Estudio de la disminución de la concentración de fluoruros presentes en la soluciones de regeneración de hidróxido de sodio (Tesis de maestría)*. Tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro.
- [71] Veysel Demir, M. (2009). *Effect of the presence of phosphate on removal of metals from stormwater in bioretention cell*. The University of Texas at San Antonio, Department of Civil and Environmental Engineering. Texas: ProQuest LLC.
- [72] Vila, M., Sánchez-Salcedo, S., & Vallet-Regí, M. (2012). Hydroxyapatite foams for the immobilization of heavy metals: From waters to the human body. *Inorganica Chimica Acta*, 393, 24-35.
- [73] Wang, Y., Chen, N., Wei Wei, Cui, J., & Wei, Z. (2011). Enhanced adsorption of fluoride from aqueous solution onto nanosized hydroxyapatite by low-molecular-weight organic acids. *Desalination*, 276, 161-168.
- [74] Weber, W. J. (1979). *Control de la calidad del agua: Procesos fisicoquímicos*. Reverté.
- [75] Yu, X., Tong, S., Ge, M., & Zuo, J. (2013). Removal of fluoride from drinking water by cellulose@hydroxyapatite nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 92, 269-275.
- [76] Zhang, D., Luo, H., Zheng, L., Wang, K., Li, H., Wang, Y., & Feng, H. (2012). Utilization of waste phosphogypsum to prepare hydroxyapatite nanoparticles and its application towards removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 418-426.

# **ANEXOS**

---

# **ANEXO 1**

**“Materiales, equipos y reactivos”**

## Materiales

- Equipo de filtración: Portafiltro (base con placa filtrante, embudo filtración de 250 mL graduado, tapón de silicona, pinza de aluminio), matraz Kitasato de 500 mL.
- Varillas de vidrio.
- Vaso de precipitados de 500 mL y 1000 mL.
- Matraz aforado de 50 mL, 100 mL y 250 mL.
- Matraz Kitasato de 250 mL.
- Probeta graduada de 250 mL.
- Bureta de 50 mL.
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- Vidrio de reloj.
- Pipetas graduadas de 10 mL.
- Pipetas volumétricas de 2 mL, 10 mL y 25 mL.
- Perilla.
- Goteros.
- Pizeta.
- Papel Parafilm.
- Papel filtro Whatman No.1 55 mm Ø.
- Cajas Petri.
- Cápsulas de porcelana.
- Espátulas.
- Soporte universal.
- Pinzas de 3 dedos.
- Celdas de cuarzo.
- Envases de polietileno con tapa de 100 mL, 250 mL y 1 L.

## Equipos

- Bomba de vacío marca Siemens.
- Bomba de vacío marca Neuberger.
- Desecador de acrílico marca Nalgene.
- Mufla digital Thermolyne FD1545.

- Agitador de prueba de jarras PB-700, PHIPPS & BIRD.
- Agitador de prueba de jarras HS-4, modelo: 7790-100, PHIPPS & BIRD.
- pHmetro Denver Instrument UB-10.
- Balanza analítica marca Ohaus.
- Equipo de espectrofotometría marca HACH DR/4000 U Spectrophotometer.
- Tamiz de acero inoxidable No. 30 con una abertura de 595 micrones.
- Agitador orbital con baño isotérmico MaxQ 7000.

**Reactivos**

- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), (Karal 68.0-70.0 %).
- Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), (Fermont 28.6 %).
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), (Karal 95.0-96.0 %).
- Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), (Karal 97.0 %).
- Cloruro de calcio anhidro ( $\text{CaCl}_2$ ), (J.T. Baker 98.4 %).
- RF.
- Agua desionizada.
- Agua de pozo con flúor.
- Reactivo SPADNS (Sal disódica del ácido 4,5-dihidroxi-3-(parasulfofenilazo)-2,7 naftalendisulfónico).

# **ANEXO 2**

## **“Método SPADNS”**

## **Método SPADNS (0 a 2.00 mg/L F<sup>-</sup>)**

El método SPADNS para la determinación de fluoruro implica la reacción de fluoruro con una solución de tinte de circonio rojo. El fluoruro se combina con parte del circonio para formar un complejo incoloro, blanqueando así el color rojo en cantidad proporcional a la concentración de fluoruro.

La concentración de flúor es medida usando el espectrofotómetro a una longitud de onda de 580 nm. Este método tiene un rango analítico lineal de 0 a 2 mg/L F<sup>-</sup>.

Antes de realizar las mediciones de flúor las muestras de agua se deben diluir en un rango de 0 a 2 mg/L F<sup>-</sup>.

- Se mide y coloca 10 mL de agua desionizada en una celda de cuarzo para el blanco, en una segunda celda se coloca 10 mL de la muestra de agua ya diluida.
- Se adiciona 2 mL de reactivo SPADNS a cada una de las celdas y se agitan para que reaccionen durante 1 minuto.
- Se coloca el blanco en el espectrofotómetro y enseguida se coloca la muestra para tomar la lectura.

## **ANEXO 3**

**“Resultados de los experimentos de adsorción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con  $\text{HNO}_3$ ”**

## Resultados de los experimentos de adsorción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con HNO<sub>3</sub>

No. de experimento	Concentración inicial (mg/L F <sup>-</sup> )	Concentración final (mg/L F <sup>-</sup> )	pH inicial	pH final	No. de experimento	Concentración inicial (mg/L F <sup>-</sup> )	Concentración final (mg/L F <sup>-</sup> )	pH inicial	pH final
1	3.10	3.29	8.74	8.64	27	3.10	3.28	8.67	8.65
2	3.10	3.17	8.74	8.77	28	3.10	3.17	8.82	8.66
3	3.10	4.07	8.74	8.67	29	3.10	3.18	8.82	8.74
4	3.10	3.53	8.74	8.62	30	3.10	3.16	8.82	8.69
5	3.10	2.84	8.74	8.69	31	3.10	3.00	8.82	8.49
6	3.10	2.02	8.74	8.42	32	3.10	2.00	8.82	8.50
7	3.10	2.20	8.74	8.49	33	3.10	3.38	8.82	8.60
8	3.10	3.80	8.74	8.55	34	3.10	3.25	8.82	8.53
9	3.10	2.08	8.74	8.58	35	3.10	2.01	8.82	8.30
10	3.10	2.44	8.86	8.57	36	3.10	1.74	8.82	8.44
11	3.10	3.31	8.86	8.62	37	3.10	1.91	8.90	8.50
12	3.10	3.10	8.86	8.62	38	3.10	2.13	8.90	8.69
13	3.10	3.16	8.86	8.68	39	3.10	1.89	8.90	8.44
14	3.10	2.90	8.86	8.70	40	3.10	3.92	8.90	8.60
15	3.10	3.14	8.86	8.66	41	3.10	2.27	8.90	8.47
16	3.10	3.17	8.86	8.57	42	3.10	1.81	8.90	8.38
17	3.10	2.90	8.86	8.65	43	3.10	1.81	8.90	8.30
18	3.10	2.90	8.86	8.70	44	3.10	2.03	8.90	8.46
19	3.10	2.35	8.67	8.55	45	3.10	2.69	8.90	8.63
20	3.10	3.18	8.67	8.70	46	3.10	2.03	8.87	8.61
21	3.10	3.42	8.67	8.65	47	3.10	3.15	8.87	8.66
22	3.10	3.25	8.67	8.69	48	3.10	3.35	8.87	8.56
23	3.10	3.37	8.67	8.83	49	3.10	3.01	8.87	8.63
24	3.10	2.23	8.67	8.37	50	3.10	2.95	8.87	8.65
25	3.10	2.09	8.67	8.49	51	3.10	2.06	8.87	8.43
26	3.10	2.58	8.67	8.66	52	3.10	3.00	8.87	8.01

# **ANEXO 4**

**“Resultados de los experimentos de adsorción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”**

## Resultados de los experimentos de adsorción de los precipitados obtenidos por la reacción de RF con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

No. de experimento	Concentración inicial (mg/L F <sup>-</sup> )	Concentración final (mg/L F <sup>-</sup> )	pH inicial	pH final	No. de experimento	Concentración inicial (mg/L F <sup>-</sup> )	Concentración final (mg/L F <sup>-</sup> )	pH inicial	pH final
1	3.10	3.20	9.03	8.14	27	3.10	3.10	8.88	8.09
2	3.10	2.47	9.03	8.66	28	3.10	2.91	8.86	7.97
3	3.10	3.13	9.03	8.15	29	3.10	3.20	8.86	8.73
4	3.10	3.14	9.03	8.76	30	3.10	2.91	8.86	10.51
5	3.10	3.35	9.03	8.20	31	3.10	3.02	8.86	7.92
6	3.10	3.21	9.03	8.78	32	3.10	3.16	8.86	7.90
7	3.10	3.16	9.03	8.12	33	3.10	2.37	8.86	8.54
8	3.10	3.01	9.03	8.24	34	3.10	3.21	8.86	8.65
9	3.10	3.16	9.03	7.95	35	3.10	3.39	8.86	7.98
10	3.10	2.97	8.94	8.68	36	3.10	2.92	8.86	8.66
11	3.10	2.45	8.94	8.58	37	3.10	3.02	8.92	8.28
12	3.10	2.56	8.94	8.63	38	3.10	3.08	8.92	8.17
13	3.10	3.23	8.94	8.5	39	3.10	2.85	8.92	8.83
14	3.10	3.12	8.94	8.12	40	3.10	3.07	8.92	8.05
15	3.10	3.07	8.94	8.77	41	3.10	3.08	8.92	8.82
16	3.10	3.29	8.94	8.68	42	3.10	2.99	8.92	8.09
17	3.10	3.30	8.94	8.19	43	3.10	3.30	8.92	8.16
18	3.10	2.51	8.94	8.58	44	3.10	3.02	8.92	8.03
19	3.10	3.49	8.88	8.37	45	3.10	3.13	8.92	8.74
20	3.10	3.12	8.88	8.21	46	3.10	2.85	8.96	8.89
21	3.10	2.48	8.88	8.63	47	3.10	3.31	8.96	8.24
22	3.10	2.90	8.88	8.75	48	3.10	2.99	8.96	8.78
23	3.10	3.32	8.88	8.73	49	3.10	3.27	8.96	8.86
24	3.10	3.23	8.88	8.76	50	3.10	3.09	8.96	8.13
25	3.10	3.24	8.88	8.73	51	3.10	2.28	8.96	8.58
26	3.10	3.37	8.88	8.11	52	3.10	3.20	8.96	8.14