CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE FLÚOR SOBRE UN MATERIAL FORMADO DE ROCA FOSFÓRICA CON PRECIPITADOS DE HIDROXIAPATITA EN SU SUPERFICIE.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA

I.Q.I. IVONE ALEJO GONZALEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO., MÉXICO, ABRIL 2012

RESUMEN

El flúor es un elemento deseable en el agua de consumo humano por el beneficio que proporciona al evitar la caries dental en niños, sin embargo, cuando es consumido en exceso puede ser perjudicial para la salud. En la reducción de iones flúor existen diversos procesos, entre los cuales se encuentra la adsorción.

En este estudio se sintetizaron fosfato ferroso, fosfato de magnesio, fosfato de zinc, fosfato de calcio y fosfato férrico por medio de precipitación química. Cinco razones molares fueron probados en cada reacción. A los precipitados obtenidos se le realizó difracción de Rayos X y después fueron puestos en contacto con agua de pozo con flúor para conocer sus propiedades de adsorción.

En el estudio se encontró que para el fosfato ferroso al trabajar con una razón molar 6/2($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$) se obtiene una capacidad de adsorción de 180 mg Flúor/Kg de fosfato ferroso; en el caso del fosfato de magnesio no se pudo apreciar una adsorción. Para el fosfato de zinc se encontraron indicios de que el material sintetizado con una razón molar 3/8 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$) tiene una cierta solubilidad en agua con flúor. Para el fosfato férrico obtenido a una razón molar 1/2 ($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$) se tiene una capacidad de adsorción de 220 mg Flúor/Kg de fosfato férrico. La reacción de las soluciones con relaciones molares de 2/1 y 4/1 ($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$) no dio precipitados a las condiciones estudiadas. Para el caso de los fosfatos de calcio se encontró que la razón molar 10/24 ($CaCl_2/K_2HPO_4$) favorece la obtención de hidroxiapatita. Esta razón molar obtuvo una capacidad de adsorción de 4761 mg Flúor/Kg de hidroxiapatita, la cual es 117% mayor que la adsorción del carbón de hueso comercial (Fija Flúor).

El precipitado de la razón molar 10/24 ($CaCl_2/K_2HPO_4$) fue elegido para modificar las propiedades de adsorción de flúor de la roca fosfórica tratada termoquímicamente (RF_{TTQ}), carbón de hueso granular (CH_g), carbón activado (CA) y arena silica (AS). Después del tratamiento la RF_{TTQ} mejora su capacidad de adsorción en 846.19%, el CH_g mejora un 101.41%, el CA aumenta en 405% y la AS un 1121%. La RF_{TTQ} tratada con HAP obtiene la mejor capacidad de adsorción. Efectos de temperatura y velocidad de agitación fueron estudiados sobre este material encontrándose la mejor capacidad de adsorción en las condiciones de 50℃ y con una agitación igual a 300 rpm.

ABSTRACT

Fluoride is a desirable element in drinking water for the benefits it provides to prevent dental caries in children, however when it is consumed in excess, it can be harmful to health. There are many processes to reduce the fluoride, one of them is the process called adsorption.

In this study the ferrous, magnesium, zinc, calcium and ferric phosphate were synthesized by chemical precipitation. Five molar ratios were testing for every reaction. X-ray diffraction was used to characterize the reaction products. Each one of the materials was put in contact with well water with fluoride to know adsorption properties.

In the study was found that ferrous phosphate we get adsorption with a molar ratio 6/2 ($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$) with capacity equal to 180 mg/Kg phosphate ferrous; in the case of magnesium phosphate there is no adsorption. zinc phosphate there is no adsorption and we found out that a molar ratio 3/8 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$) have a small solubility in well water with fluoride. The phosphate ferric got with a molar ratio equal to 1/2 ($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$) has an adsorption capacity equivalent to 220 mg/Kg phosphate ferric; the molar ratios 2/1 and 4/1($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$) did not allow precipitation under the studied conditions. In the case of phosphates of calcium was found that a molar ratio 10/24 ($CaCl_2/K_2HPO_4$) favors the production of hydroxyapatite. This molar ratio get an adsorption capacity of 4761 mgF/Kg HAP, which is 117% greater than the adsorption capacity of commercial bone charcoal (Fija Flúor).

The precipitation with a molar ratio equal to 10/24 ($CaCl_2/K_2HPO_4$) was chosen to modify the fluoride adsorption properties of the phosphate rock thermo-chemically treated (RF_{TTQ}), granular bone charcoal (CH_g), actived carbon (CA) and silica sand (AS). After the treatment, the RF_{TTQ} improves the adsorption capacity in 846.19%, the CH_g get better in 101.41%, the CA improves in 405% and finally the AS increases in 1121%.The RF_{TTQ} has the best capacity of adsorption. The effects of temperature and agitation velocity were studied for RF_{TTQ}, finding that this material get the best capacity of adsorption at 50℃ of temperature and agitation with an angular velocity of 300 RPM.

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

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Roberto Contreras Bustos por su apoyo, dirección, así como su comprensión y ayuda durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. José de Jesús Pérez Bueno y al Dr. Francisco Rodríguez por su apoyo para la obtención de datos y el uso de equipos que permitieron el buen desarrollo del proyecto.

A todas las personas que de alguna forma aportaron ideas, conocimiento y técnicas que me permitieron llevar a buen término este trabajo.

A CONACyT por la beca otorgada para la realización de mi maestría.

Y especialmente agradezco a DIOS por todo.

DEDICATORIAS:

A mis papas Benita y Guillermo:
Por todo lo que han hecho y sacrificado para darme la mejor herencia que pudieran dejarme, educación, a ellos les debo en gran parte este logro en mi vida. Y muy especialmente a mi mama por darme ese ejemplo de trabajo y fortaleza.

A mi esposo Raúl:
Por todo el apoyo y comprensión que me ha otorgado durante esta etapa en mi vida, así como el cariño que siempre me ha mostrado desde que nos conocimos.

A mis hermanos María del Carmen y Edgar de los que estoy muy orgullosa y en los que pienso siempre.

A mis abuelitos, esas grandes personitas a las que quiero mucho y espero se sientan orgullosos de su nieta.

A mis niños:
Mis sobrinitos Diego y Haziel que le dan una luz de alegría y esperanza a esta vida, especialmente al niño que esperamos con mucho cariño y a los que estén por llegar si Dios quiere, espero que ellos logren cosas aún mejores, los quiero mucho.

ABREVIATURAS.

AS Arena Silica

CA Carbón activado.

CH_g Carbón de hueso granular.

DRX Difracción de rayos X.

F^- Iones flúor

g gramos.

°C Grados Celsius.

HAP Hidroxiapatita.

mg/L miligramos por litro.

mg F/Kg miligramos de flúor por Kilogramo.

ml mililitros.

NOM Norma Oficial Mexicana.

RF Roca fosfórica.

RF_{TTQ} Roca fosfórica tratada termoquímicamente.

rpm Revoluciones por minuto.

SSA Secretaría de Salud

ÍNDICE DE CONTENIDO.

I. INTRODUCCIÓN…….. 1

1.1 Antecedentes……. 3

1.2 Justificación……..... 10

1.3 Hipótesis……. 10

1.4 Objetivos……. 12

1.4.1 Objetivo general…….. 12

1.4.2 Objetivos específicos……..... 12

II. FUNDAMENTACIÓN……... 13

2.1 Flúor, características generales…… 14

2.1.1 Presencia en aguas subterráneas…….. 14

2.1.2. Efectos en la salud……..... 17

2.1.3. Normas reguladoras…….. 20

2.2 Roca fosfórica…… 21

2.3 Hidroxiapatita……..... 24

2.3.1 Métodos de síntesis de la hidroxiapatita…… 26

2.3.1.1. Vía húmeda……..... 27

2.3.1.2. Vía seca o proceso cerámico (reacción en estado sólido)…….. 30

2.3.1.3 Hidrólisis…… 31

2.3.1.4. Proceso hidrotermal…….. 31

2.3.1.5. Proceso sol-gel……..... 32

2.3.1.6. Síntesis sonoquímica……. 32

2.4 Cinética de los procesos de disolución y precipitación…….. 34

2.4.1.Nucleación…….. 34

2.4.2. Crecimiento de cristales…….. 35

2.4.3. Aglomeración y maduración…… 36

2.5 Precipitación de fosfatos…….. 36

2.5.1 Diagramas de predominio de especies…….. 37

2.6 Técnicas aplicadas a la remoción de flúor…… 43

2.6.1 Coagulación y precipitación……. 43

2.6.2 Técnicas de membranas…….. 43

2.6.2.1 Ósmosis inversa y nanofiltración……..... 43

2.6.2.2 Diálisis y electro diálisis…….. 44

2.6.3 Intercambio iónico…….. 45

2.6.4 Adsorción…….. 45
2.6.4.1 Adsorción de flúor utilizando hidroxiapatita…….. 46
III. MATERIALES Y MÉTODOS……. 48
3.1 Metodología…….. 49
3.2 Materiales y equipos…….. 49
3.3 Precipitación…….. 50
3.3.1 Procedimiento experimental……. 51
3.3.1.1 Reacción sulfato ferroso y fosfato dibásico de potasio……..... 51
3.3.1.2 Reacción de sulfato de magnesio y fosfato dibásico de potasio…….. 52
3.3.1.3 Reacción de sulfato de zinc y fosfato dibásico de potasio…… 53
3.3.1.4 Reacción de cloruro de calcio y fosfato dibásico de potasio…… 54
3.3.1.5 Reacción de cloruro férrico y fosfato dibásico de potasio…….. 55
3.4 Adsorción……..... 57
3.4.1 Procedimiento experimental……. 57
3.5 Calibración del método de análisis de fluoruros…….. 57
3.6 Cálculo de la capacidad de adsorción……... 57
3.7. Desarrollo de un material compuesto en base al precipitado seleccionado…….. 58
3.7.1 Precipitación del material seleccionado sobre RF_{TTQ}, CH_g, CA y AS……. 58
3.7.1.1 Procedimiento experimental……... 58
3.7.2 Adsorción de los materiales desarrollados…… 59
3.7.2.1 Procedimiento experimental……... 60
3.8 Curva de adsorción del material desarrollado con mejor capacidad de adsorción… 60
3.9 Diseño experimental para la adsorción de flúor del material desarrollado con mejor capacidad de adsorción…… 60
3.10 Diagrama de bloques para la experimentación…… 61
IV. RESULTADOS……..... 63
4.1 Precipitación…… 64
4.1.1 Reacción de sulfato ferroso y fosfato dibásico de potasio…… 64
4.1.2 Reacción de sulfato de magnesio y fosfato dibásico de potasio…… 74
4.1.3 Reacción de sulfato de zinc y fosfato dibásico de potasio……..... 90
4.1.4 Reacción de cloruro de calcio y fosfato de potasio…… 106
4.1.5 Reacción de cloruro férrico y fosfato de potasio…… 123
4.2 Adsorción……. 132
4.2.1 Pruebas de adsorción con los fosfatos ferrosos obtenidos……... 132
4.2.2 Pruebas de adsorción con los fosfatos de magnesio obtenidos…… 133
4.2.3 Pruebas de adsorción con los fosfatos de zinc obtenidos…… 135

4.2.4 Pruebas de adsorción con los fosfatos de calcio obtenidos……. 137
4.2.5 Pruebas de adsorción con los fosfatos férrico obtenidos…….. 138
4.2.6 Pruebas de adsorción con carbón de hueso (Fija Flúor)……..... 140
4.3 Desarrollo de un material compuesto en base al precipitado seleccionado……. 142
4.3.1 Precipitación de HAP sobre roca fosfórica tratada termoquímicamente…… 143
4.3.2 Precipitación de HAP sobre carbón de hueso…… 145
4.3.3 Precipitación de HAP sobre carbón activado…….. 146
4.3.4 Precipitación de HAP sobre arena silica…….. 148
4.4 Pruebas de adsorción de los materiales desarrollados……..... 150
4.4.1 Pruebas de adsorción sobre los materiales desarrollados con la precipitación de HAP sobre RF_{TTQ}……. 150
4.4.2 Pruebas de adsorción sobre los materiales desarrollados con la precipitación de HAP sobre CH_g…… 151
4.4.3 Pruebas de adsorción sobre los materiales desarrollados con la precipitación de HAP sobre CA…….. 152
4.4.4 Pruebas de adsorción sobre los materiales desarrollados con la precipitación de HAP sobre AS…… 153
4.5 Comparación entre las pruebas con mejor capacidad de adsorción de flúor de cada uno de los materiales desarrollados…… 154
4.6 Curva de adsorción del material desarrollado con mejor capacidad de adsorción……..... 156
4.7. Diseño experimental para la adsorción de flúor del material desarrollado con mejor capacidad de adsorción……..... 157
V. CONCLUSIONES……..... 160
VI. PERSPECTIVAS……. 163
VII. BIBLIOGRAFÍA…….. 165
ANEXO……. 172

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla		Página
1	Resultados de los tratamiento químicos y térmicos aplicados a la roca fosfórica……	8
2	Efecto del uso prolongado del agua de consumo humano sobre la salud…….....	19
3	Características de la estructura cristalina de la hidroxiapatita según Hughes et.al……...	25
4	Ejemplos de posibles sustituciones en la estructura apatítica……..	26
5	Compuestos empleados para precipitar fósforo……	37
6	Pruebas realizadas para la reacción de sulfato ferroso y fosfato dibásico de potasio……..	52
7	Pruebas realizadas para la reacción de sulfato de magnesio y fosfato dibásico de potasio……...	53
8	Pruebas realizadas para la reacción de sulfato de zinc y fosfato dibásico de potasio……..	54
9	Pruebas realizadas para la reacción de cloruro de calcio y fosfato dibásico de potasio……	55
10	Pruebas realizadas para la reacción de cloruro de férrico y fosfato dibásico de potasio……	56
11	Diseño experimental para la adsorción de flúor……	61
12	Capacidades de adsorción como variable de respuesta obtenidas del tratamiento de los factores temperatura y RPM aplicados al material desarrollado de RF_{TTQ}/HAP Met.2 +0.315.....	157
13	Análisis de varianza obtenido del software minitab15…….	157

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura		Página
1	Acuíferos con concentraciones de fluoruros por encima de la NOM127-SSA-1994……...	3
2	Difractograma de rayos X de la roca fosfórica, mostrando incidencia en picos para las especies de fluorapatita, hidroxiapatita, fosfato de calcio y cuarzo, principales especies buscadas…….	4
3	Difractograma de rayos X de la roca fosfórica, mostrando incidencia en picos para las especies de fluorapatita e hidroxiapatita……	6
4	Microanálisis y micrografía SEM a 3500X……	7
5	Gráfica de la concentración de F^- con respecto al tiempo en agua de pozo después de la adsorción con RF sin tratamiento a 25 ℃ y 300 rpm…….…….	8
6	Gráfico de superficie para los factores temperatura y concentración con variable de respuesta en capacidades de adsorción y optimización de esta última para el rango de 500 ℃……...	9
7	Posición mundial de México en la producción minera……	17
8	Niños con fluorosis debido a ingesta excesiva de fluoruro……..……	20
9	Distritos y zonas mineras del estado de Baja California Sur, donde puede verse la mina activa de RF en el distrito minero de San Juan de la Costa….	23
10	Estructura de una hidroxiapatita……..……..	24
11	Difractograma de rayos X de HAP mostrando planos de difracción……	25
12	Materias primas más utilizadas en la síntesis de la hidroxiapatita……...	27
13	Solubilidad de los distintos fosfatos de calcio en todo el rango de pH……	28
14	Clasificación de los métodos de síntesis de hidroxiapatita en función del costo y la pureza de los productos obtenidos……..	33
15	Estructura del ortofosfato.....	37
16	Diagrama de fracción vs pH para hidroxiapatita……..	38
17	Diagrama de Log. de la concentración vs pH para hidroxiapatita……	38
18	Diagrama de fracción vs pH para fosfato ferroso……	39
19	Diagrama de Log. de la concentración vs pH para fosfato ferroso……..	39
20	Diagrama fracción vs pH para fosfato férrico……...	40
21	Diagrama de Log. de la concentración vs pH para fosfato férrico……	40
22	Diagrama fracción vs pH para fosfato de magnesio……...	41

23 Diagrama de Log. de la concentración vs pH para fosfato de magnesio…… 41
24 Diagrama de fracción vs pH para fosfato de zinc…… 42
25 Diagrama de Log. de la concentración vs pH para fosfato de zinc…….. 42
26 Procedimiento general para las reacciones de precipitación…… 51
27 Procedimiento para precipitar HAP sobre RF_{TTQ},CH_g,CA, AS…….. 59
28 Diagrama de bloques para el desarrollo experimental..... 62
29 Imágenes de la prueba No. 1 razón 3/2 ($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM , (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X , (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 65
30 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No.1 razón 3/2 ($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$)..... 65
31 Imágenes de la prueba No. 2 razón 3/4 ($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X , (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente , (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 66
32 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 2 razón 3/4 ($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$)..... 67
33 Imágenes de la prueba No. 3 razón 3/8 ($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente , (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 68
34 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba no. 3 razón 3/8 ($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$)..... 69
35 Imágenes de la prueba No. 4 razón 6/2 ($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente , (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 70
36 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 4 razón 6/2 ($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$)..... 71
37 Imágenes de la prueba No. 5 razón 12/2 ($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba

observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente , (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 72

38 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 5 razón 12/2 ($FeSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$)..... 73

39 Gráfica del comportamiento del pH de las reacciones de sulfato ferroso y fosfato dibásico de potasio, (a) exceso de fosfato dibásico de potasio, (b) exceso de sulfato ferroso comparados con la relación estequiométrica..... 74

40 Imágenes de la prueba No. 1 razón 3/2 ($MgSO_47H_2O/K_2HPO_4$) (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente , (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 75

41 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba no. 1 razón 3/2 ($MgSO_47H_2O/K_2HPO_4$)..... 76

42 Imágenes de la prueba no. 2 razón 3/4 ($MgSO_47H_2O/K_2HPO_4$),(a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 78

43 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 2 razón 3/4 ($MgSO_47H_2O/K_2HPO_4$)..... 79

44 Imágenes de la prueba No. 3 razón 3/8 ($MgSO_47H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 81

45 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 3 razón 3/8 ($MgSO_47H_2O/K_2HPO_4$)..... 82

46 Imágenes de la prueba No. 4 razón 6/2 ($MgSO_47H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 84

47 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 4 razón 6/2 ($MgSO_47H_2O/K_2HPO_4$)..... 85

48 Imágenes de la prueba No. 5 razón 12/2 ($MgSO_47H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 87

49 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 5 razón 12/2 ($MgSO_47H_2O/K_2HPO_4$)..... 88

50 Gráfica del comportamiento del pH de las reacciones de sulfato de magnesio y fosfato dibásico de potasio, (a) exceso de fosfato dibásico de potasio, (b) exceso de sulfato de magnesio, comparados con la relación estequiométrica..... 89

51 Imágenes de la prueba No. 1 razón 3/2 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 91

52 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 1 razón 3/2 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$)..... 92

53 Imágenes de la prueba No. 2 razón 3/4 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 94

54 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 2 razón 3/4 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$)..... 95

55 Imágenes de la prueba No. 3 razón 3/8 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 97

56 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 3 razón 3/8 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$)..... 98

57 Imágenes de la prueba No. 4 razón 6/2 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del

mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 100
58 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 4 razón 6/2 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$)..... 101
59 Imágenes de la prueba No. 5 razón 12/2 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 103
60 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 5 razón 12/2 ($ZnSO_4.7H_2O/K_2HPO_4$)..... 104
61 Gráfica del comportamiento del pH de las reacciones de sulfato de zinc y fosfato dibásico de potasio, (a) exceso de fosfato dibásico de potasio, (b) exceso de sulfato de zinc, comparados con la relación estequiométrica..... 105
62 Imágenes de la prueba No. 1 razón 10/6 ($CaCl_2/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 107
63 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 1 razón 10/6 ($CaCl_2/K_2HPO_4$)..... 108
64 Imágenes de la prueba No. 2 razón 10/12 ($CaCl_2/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 110
65 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 2 razón 10/12 ($CaCl_2/K_2HPO_4$)..... 111
66 Imágenes de la prueba No. 3 razón 10/24 ($CaCl_2/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 113
67 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 3 razón 10/24 ($CaCl_2/K_2HPO_4$)..... 114
68 Difractograma de Rayos X del material obtenido en la prueba No. 3 razón 10/24 ($CaCl_2/K_2HPO_4$) y de carbón de hueso..... 115

69 Imágenes de la prueba No. 4 razón 20/6 ($CaCl_2/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 117

70 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No.4 razón 20/6 ($CaCl_2/K_2HPO_4$)..... 118

71 Imágenes de la prueba no. 5 razón 40/6 ($CaCl_2/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 120

72 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 5 razón 40/6 ($CaCl_2/K_2HPO_4$)..... 121

73 Gráfica del comportamiento del pH de las reacciones de cloruro de calcio y fosfato dibásico de potasio, (a) exceso de fosfato dibásico de potasio,(b) exceso de cloruro de calcio, comparados con la relación estequiométrica.... 122

74 Imágenes de la prueba no. 1 razón 1/1 ($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 124

75 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No.1 razón 1/1 ($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$)..... 124

76 Imágenes de la prueba no. 2 razón 1/2 ($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 125

77 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 2 razón 1/2 ($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$)..... 126

78 Imágenes de la prueba No. 3 razón 1/4 ($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X, (c) el precipitado filtrado y secado a temperatura ambiente, (d) imagen del mismo obtenida del microscopio estereoscópico a 35X..... 127

79 Difractograma de rayos X del material obtenido en la prueba No. 3 razón 1/4 ($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$)..... 128
80 Imagen de la prueba No. 4 razón 2/1 ($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$), (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X..... 129
81 Imagen de la prueba no. 5 razón 4/1 ($FeCl_3.6H_2O/K_2HPO_4$) (a) después de 6 horas de agitación a 300 RPM, (b) imagen de la prueba observada a través del microscopio estereoscópico a 35X..... 129
82 Diagrama de Eh vs pH para el fosfato férrico..... 130
83 Gráfica del comportamiento del pH de las reacciones de cloruro férrico y fosfato dibásico de potasio, (a) exceso de fosfato dibásico de potasio, (b) exceso de cloruro férrico, comparados con la relación estequiométrica..... 131
84 Gráfica de la concentración de flúor para las pruebas de adsorción de los precipitados obtenidos de la reacción de sulfato ferroso y fosfato dibásico de potasio..... 132
85 Gráfica del pH al término de las pruebas de adsorción de los precipitados obtenidos de la reacción de sulfato ferroso y fosfato dibásico de potasio..... 133
86 Gráfica de la concentración de flúor para las pruebas de adsorción de los precipitados obtenidos de la reacción de sulfato de magnesio y fosfato dibásico de potasio..... 134
87 Gráfica del pH al término de las pruebas de adsorción de los precipitados obtenidos de la reacción de sulfato de magnesio y fosfato dibásico de potasio..... 135
88 Gráfica de la concentración de flúor para las pruebas de adsorción de los precipitados obtenidos de la reacción de sulfato de zinc y fosfato dibásico de potasio..... 136
89 Gráfica del pH al término de las pruebas de adsorción de los precipitados obtenidos de la reacción de sulfato de zinc y fosfato dibásico de potasio..... 136
90 Gráfica de la concentración de flúor para las pruebas de adsorción de los precipitados obtenidos de la reacción de cloruro de calcio y fosfato dibásico de potasio..... 137
91 Gráfica del pH al término de las pruebas de adsorción de los precipitados obtenidos de la reacción de cloruro de calcio y fosfato dibásico de potasio.. 138
92 Gráfica de la concentración de flúor para las pruebas de adsorción de los precipitados obtenidos de la reacción de cloruro férrico y fosfato dibásico de potasio..... 139

93 Gráfica del pH al término de las pruebas de adsorción de los precipitados obtenidos de la reacción de cloruro férrico y fosfato dibásico de potasio..... 140
94 Gráfica de la concentración de flúor para las pruebas de adsorción con carbón de hueso micromizado e hidroxiapatita obtenida experimentalmente..... 141
95 Gráfica de la capacidad de adsorción de flúor de carbón de hueso micromizado e hidroxiapatita obtenida experimentalmente..... 142
96 Imagen de la RF_{TTQ} observada a través del microscopio a 35X sin tratamiento..... 143
97 Imagen de la RF_{TTQ} tratada con HAP mediante el método uno observada a través microscopio a 35X..... 143
98 Imagen de la RF_{TTQ} tratada con HAP obtenida mediante el método dos, tamaño de partícula +0.106 observada a través del microscopio a 35X..... 144
99 Imagen de la RF_{TTQ} tratada con HAP obtenida por el método dos, tamaño de partícula +0.315 observada a través del microscopio a 35X..... 144
100 Imagen de CH_g sin tratamiento observado a través del microscopio a 35X... 145
101 Imagen del CH_g tratado con HAP obtenida por el método uno observada a través del microscopio a 35X..... 145
102 Imagen del CH_g tratado con HAP en su superficie obtenido por el método dos observado a través del microscopio a 35X..... 146
103 Imagen del CA sin tratamiento observado a través del microscopio a 35X.... 146
104 Imagen del CA tratado con HAP obtenido por el método uno observado a través del microscopio a 35X..... 147
105 Imagen del CA +1.6 tratado con HAP obtenido por el método dos observado a traes del microscopio a 35X..... 147
106 Imagen de HAP desprendida con partículas de CA obtenido por el método dos observado a través del microscopio a 35X..... 148
107 Imagen de la AS sin tratamiento observada a través del microscopio a 35X..... 148
108 Imagen de la AS tratada con HAP obtenido por el método uno observada a través del microscopio a 35X..... 149
109 Imagen de la AS tratada con HAP obtenido por el método dos observada a través del microscopio a 35X..... 149

110 Gráfica de la comparación de las capacidades de adsorción de los materiales desarrollados para la RF_{TTQ}..... 151
111 Gráfica de la comparación de las capacidades de adsorción de los materiales desarrollados para CH_g..... 152
112 Gráfica de la comparación de las capacidades de adsorción de los materiales desarrollados para CA..... 153
113 Gráfica de la comparación de las capacidades de adsorción de los materiales desarrollados para AS..... 154
114 Gráfica de comparación de las pruebas con mejor capacidad de adsorción de flúor de cada uno de los materiales desarrollados..... 155
115 Curva de adsorción del material formado por RF_{TTQ} tratado con HAP (◆) y ajuste exponencial realizado mediante software Origin8(·····)..... 156
116 Gráfica de (a) efectos principalesy de (b) interacción para la capacidad de adsorción de flúor desarrollado para el material de RF_{TTQ}/HAP Met.2 +0.315..... 158
117 Gráfica de superficie para los factores de temperatura y RPM con variable de respuesta en capacidad de adsorción de flúor desarrollado para el material de RF_{TTQ}/HAP Met.2 +0.315..... 159

I.INTRODUCCIÓN

El flúor es un componente importante para el desarrollo del ser humano, se ha podido comprobar, por medio de investigaciones científicas, que el flúor es un elemento muy eficaz para disminuir el ataque de la caries dental[1], Sin embargo, cuando es ingerido en proporciones excesivas puede causar fluorosis ósea, esto quiere decir, que el flúor se acumula en los huesos debido a la afinidad química que tienen y produce lesiones semejantes a la osteoporosis. Otro problema que puede causar es la fluorosis dental, el cual, se refleja con un daño que va de ligeras manchas a la destrucción permanente de los dientes[2].

En diversas regiones las aguas subterráneas presentan elevadas concentraciones de flúor, este elemento se encuentra contenido en rocas como la fluorita, apatita, criolita y otros minerales abundantemente distribuidos en los suelos[1].

El agua al ponerse en contacto con dichas rocas las va disolviendo en mayor o menor grado encontrándose por dicha razón, en algunos casos aguas con concentraciones de flúor que sobrepasan los límites máximos permisibles para aguas de consumo [1].

Los estados de la república con mayor problema de concentración de flúor en sus aguas subterráneas son Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Jalisco, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas[2]. Ver Figura 1.

Esta problemática ha generado diversas tecnologías e investigaciones para remover el flúor de las aguas para consumo humano extraídas de los pozos.

En la actualidad existen varias técnicas para remover el flúor, de las cuales se puede mencionar, ablandamiento con cal, coagulación con aluminio, alúmina activada, resinas de intercambio iónico, ósmosis inversa, hueso molido, etc[3].

En esta investigación se pretende estudiar la adsorción o intercambio iónico del flúor por medio de un material formado por roca fosfórica con un precipitado de hidroxiapatita en su superficie.

Figura 1. Acuíferos con concentraciones de fluoruros por encima de la NOM127-SSA-1994[4].

1.1. Antecedentes.

Hoy en día existen diversas tecnologías e investigaciones en relación a la remoción de flúor de las aguas para consumo humano.

En el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica SC, lugar donde se desarrolla este proyecto, se han llevado a cabo investigaciones relacionadas con el tratamiento de aguas contaminadas con iones, algunos de ellos han sentado antecedentes para el desarrollo del presente proyecto, como es el caso de la roca fosfórica la cual fue tratada térmica, química y termoquímicamente para estudiar sus propiedades de adsorción de flúor[5].

En la Figura 2 se muestra la caracterización de la roca fosfórica que se utilizó en esa investigación y que también fue utilizada en este proyecto.

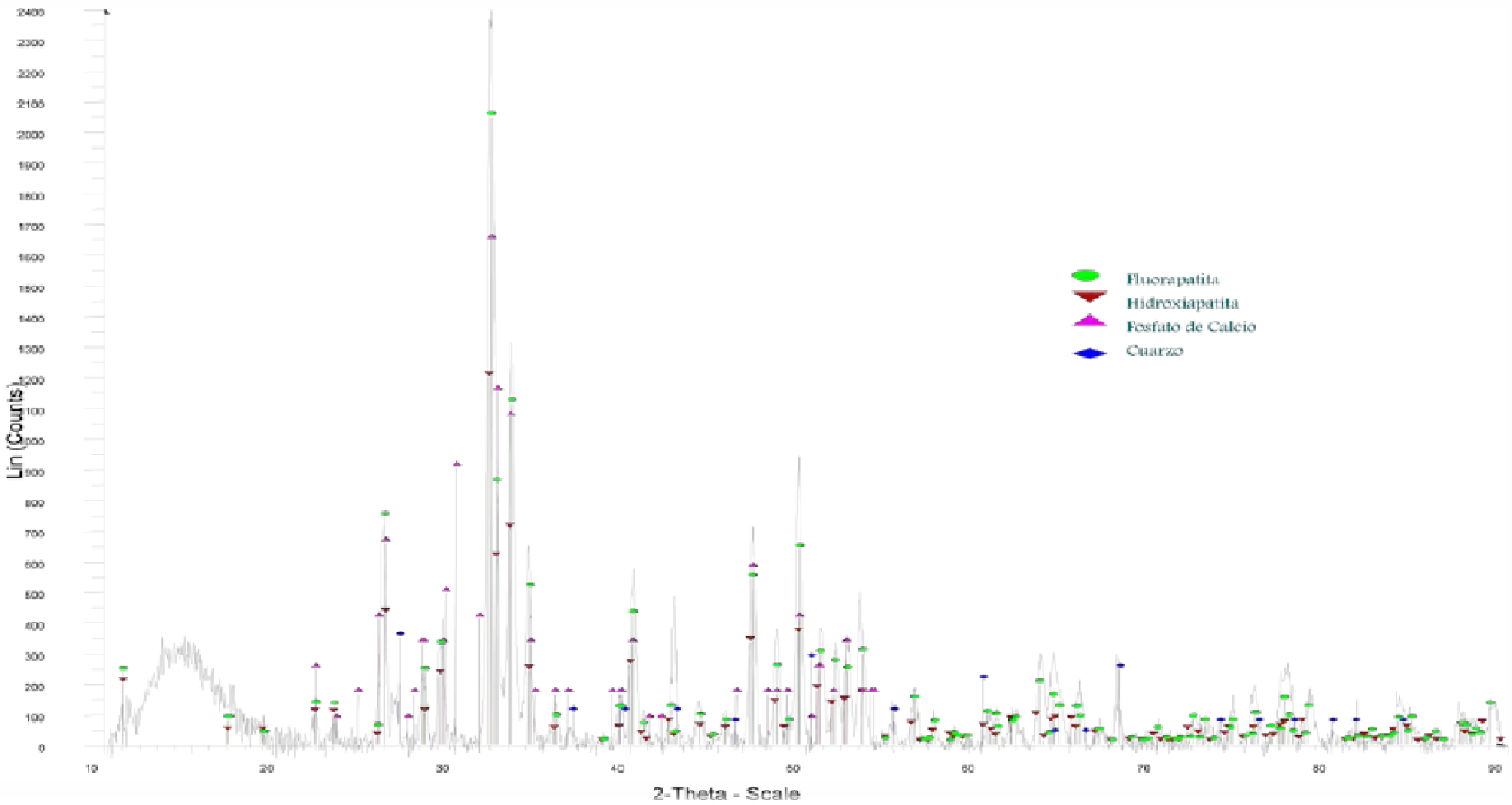

Figura 2. Difractograma de rayos X de la roca fosfórica, mostrando incidencia en picos para las especies de fluorapatita, hidroxiapatita, fosfato de calcio y cuarzo, principales especies buscadas[5].

En este difractograma se puede ver la presencia de varias especies propias de los sedimentos, como el cuarzo. En este caso, se puede observar que en la roca se tiene la presencia de fluorapatita e hidroxiapatita que son las especies de interés.

En la Figura 3 se muestra la incidencia de los picos de fluorapatita e hidroxiapatita, en la cual se puede observar que tienen una ligera coincidencia, esto debido a que su estructura cristalina es muy similar.

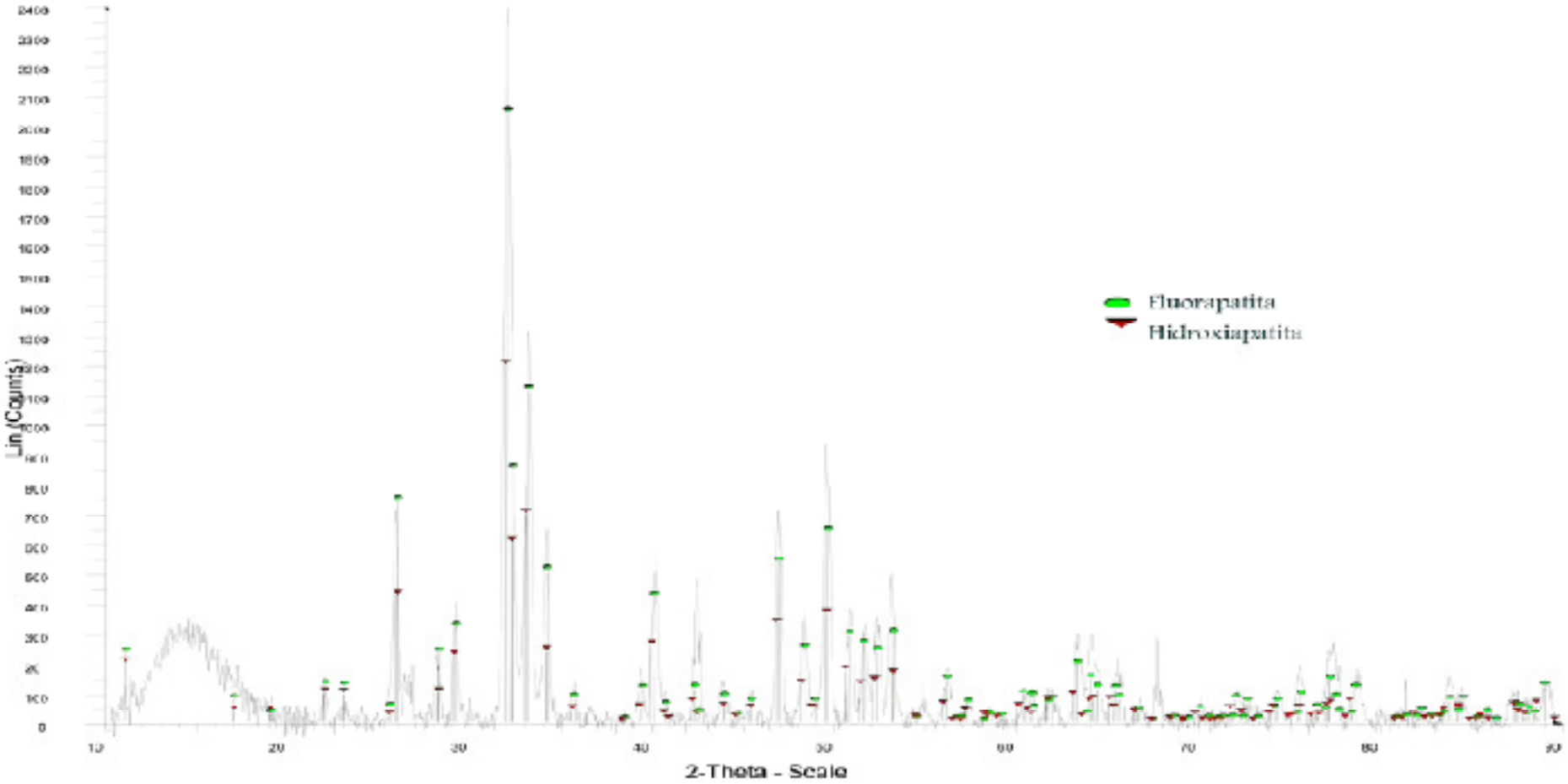

Figura 3. Difractograma de rayos X de la roca fosfórica, mostrando incidencia en picos para las especies de fluorapatita e hidroxiapatita[5].

En el microanálisis de la roca fosfórica mostrado en la Figura 4, puede advertirse la presencia de los elementos encontrados hasta ahora por otras técnicas analíticas, como P, Ca y Si principalmente. La morfología es considerada como una superficie poco rugosa tendiendo a lisa, sin embargo, puede apreciarse la presencia de poros.

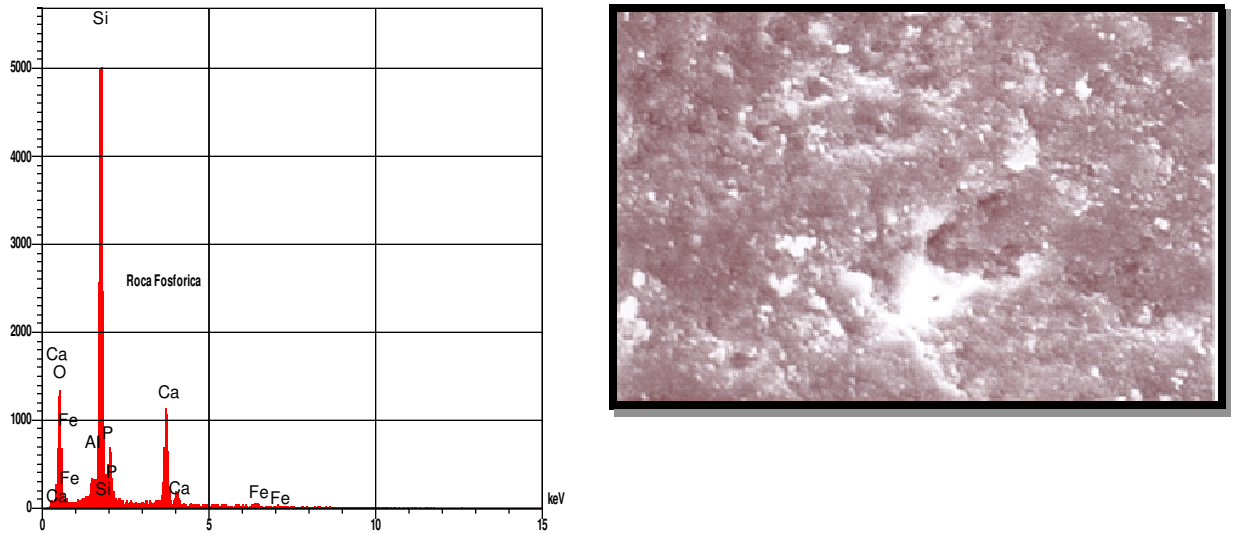

Figura 4. Microanálisis y micrografía SEM a 3500X de la RF[5].

Se llevó a cabo un estudio de la adsorción de flúor con el material virgen para conocer si la roca fosfórica puede adsorber flúor por si misma obteniéndose que el material no absorbe flúor, si no que se lleva a cabo un proceso de desorción como se puede ver en la gráfica de la Figura 5.

Esto puede explicarse con los difractogramas de rayos X, como se vio, el material tiene fluorapatita, por lo que el flúor que contiene se disuelve en el agua como sucede naturalmente y provoca que la concentración de flúor vaya en aumento.

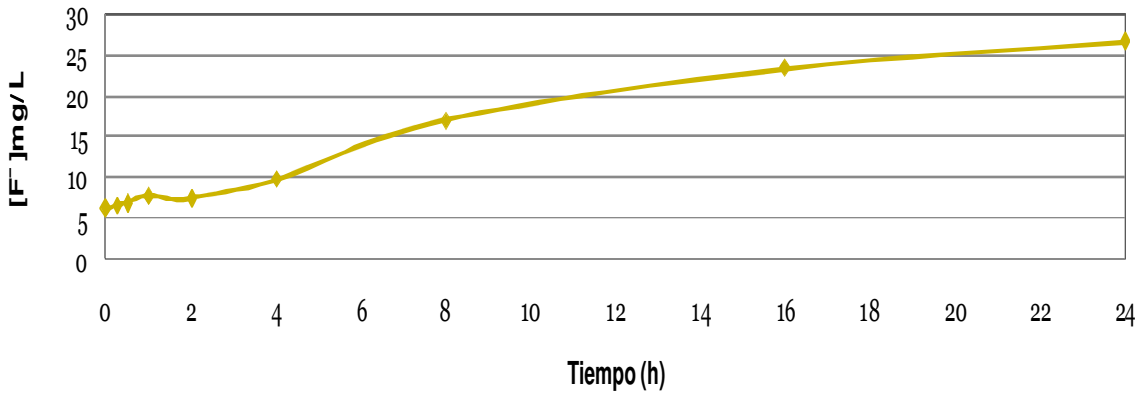

Figura 5. Gráfica de la concentración de F^- con respecto al tiempo en agua de pozo después de la adsorción con RF sin tratamiento a 25 °C y 300 rpm[5].

Por tal motivo se llevaron a cabo tratamientos químicos y térmicos a la roca fosfórica con el fin de lograr la adsorción de flúor, los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de los tratamiento químicos y térmicos aplicados a la roca fosfórica[5].

Tratamiento Químico NaOH (%)	Tratamiento Térmico °C	Capacidad de Adsorción de Flúor [mg F/Kg RF]
0.5	500	83.33
1	500	52.1
1	1200	16.7
4	500	98.5
4	1200	32.1

Con la gráfica de la Figura 6 y con los datos mostrados en la Tabla 1 es posible observar que el mejor tratamiento es el termoquímico a 500 °C a 4% de concentración de NaOH; obteniéndose una capacidad de adsorción de 98.5 mg F/KgRF[5]. Con este resultado se puede concluir que la roca fosfórica tiene la capacidad de adsorción de flúor.

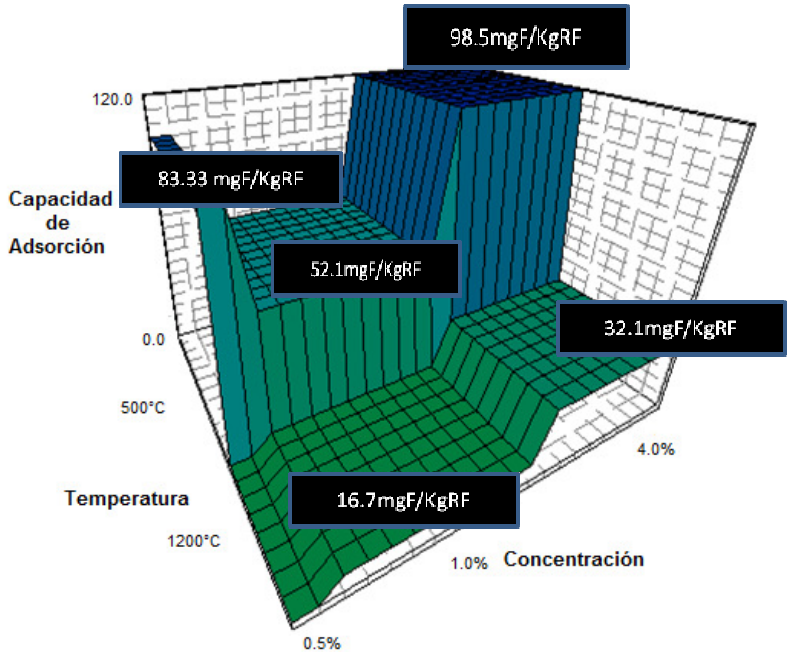

Figura 6. Gráfico de superficie para los factores temperatura y concentración con variable de respuesta en capacidades de adsorción y optimización de esta última para el rango de 500 °C[5].

Con respecto a la hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) se sabe que es un compuesto activo para adsorber flúor. Se pueden obtener variaciones en su estructura sustituyendo el calcio por otros elementos como pueden ser el hierro, magnesio, estroncio, zinc, bario, entre otros (Ver capítulo II. Fundamentación). Hasta ahora no se han estudiado otros fosfatos en su interacción con aguas de pozo con flúor.

Por tal motivo en este trabajo se eligen los iones calcio, hierro II, hierro III, magnesio y zinc para precipitar sus fosfatos y estudiar sus propiedades de adsorción de flúor contenido en agua de pozo

1.2. Justificación.

Las altas concentraciones de flúor presentes en las aguas subterráneas provocan que ésta no sea aprovechable para consumo humano, por lo que se buscan tratamientos adecuados para disminuir su concentración y se encuentre dentro de los límites permisibles que indica la NOM-127-SSA1-1994.

Dentro de la adsorción de iones de flúor existen materiales como el carbón de hueso, la alúmina activada y las resinas, mientras que la roca fosfórica se ha empezado a estudiar y hasta el momento no se ha visto la misma con precipitados de hidroxiapatita sintética en su superficie, esto con el fin de mejorar las propiedades de adsorción de la roca y darle soporte a la hidroxiapatita, lo cual es el punto de estudio en este trabajo.

1.3. Hipótesis.

Es posible la formación de diferentes materiales fosfatados, usando soluciones de hidróxido de calcio con ácido fosfórico y soluciones de sulfato ferroso, férrico, de magnesio y zinc con fosfato de potasio, los cuales, al estar en presencia de roca fosfórica precipitarán sobre ella. Esto es representado mediante las ecuaciones [1] a la [10].

Hidroxiapatita.

$$10Ca(OH)_{2\,(Aq)} + 6H_3PO_{4\,(Aq)} \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\,(S)} + 18H_2O \qquad [1]$$

En presencia de RF

$$10Ca(OH)_{2\,(Aq)} + 6H_3PO_{4\,(Aq)} + RF \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\,(S)}\,RF + 18H_2O. \qquad [2]$$

Fosfato Ferroso.

$$3FeSO_{4\,(Aq)} + 2K_3PO_{4\,(Aq)} + H_2O \longrightarrow Fe_3(PO_4)_{2(S)} + 3K_2SO_4 + H_2O \qquad [3]$$

En presencia de RF

$$3FeSO_{4\,(Aq)} + 2K_3PO_{4(Aq)} + RF + H_2O \longrightarrow Fe_3(PO_4)_{2\,(S)}\,RF + 3K_2SO_4 + H_2O \qquad [4]$$

Fosfato Férrico.

$Fe_2(SO_4)_{3(Aq)} + 2K_3PO_{4\,(Aq)} + H_2O \longrightarrow 2FePO_{4(S)} + 3K_2SO_4 + H_2O$ [5]

En presencia de RF

$Fe_2(SO_4)_{3(Aq)} + 2K_3PO_{4\,(Aq)} + RF + H_2O \longrightarrow 2FePO_{4(S)}\,RF + 3K_2SO_4 + H_2O$ [6]

Fosfato de Magnesio

$3MgSO_{4\,(Aq)} + 2K_3PO_{4\,(Aq)} + H_2O \longrightarrow Mg_3(PO_4)_{2(S)} + 3K_2SO_4 + H_2O$ [7]

En presencia de RF

$3MgSO_{4\,(Aq)} + 2K_3PO_{4\,(Aq)} + RF + H_2O \longrightarrow Mg_3(PO_4)_{2(S)}\,RF + 3K_2SO_4 + H_2O$ [8]

Fosfato de Zinc

$3ZnSO_{4\,(Aq)} + 2K_3PO_{4\,(Aq)} + H_2O \longrightarrow Zn_3(PO_4)_{2(S)} + 3K_2SO_4 + H_2O$ [9]

En presencia de RF

$3ZnSO_{4\,(Aq)} + 2K_3PO_{4\,(Aq)} + RF + H_2O \longrightarrow Zn_3(PO_4)_{2(S)}\,RF + 3K_2SO_4 + H_2O$ [10]

Cada uno de los materiales obtenidos al entrar en contacto con agua de pozo con flúor absorberá el mismo. Esta frase es representada con las ecuaciones [11] a la [16]

Hidroxiapatita

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\,(S)}\,RF + 2F^- \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_{2\,(S)}\,RF + 2(OH)^-$ [11]

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\,(S)}\,RF + F^- \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F(OH)_{(S)}\,RF + (OH)^-$ [12]

Fosfato Ferroso

$Fe_3(PO_4)_2(OH)_{(S)}\,RF + F^- \longrightarrow Fe_3(PO_4)_2F_{(S)}\,RF + (OH)^-$ [13]

Fosfato Férrico

$2FePO_4(OH)_{(S)}\,RF + 2F^- \longrightarrow 2FePO_4F_{(S)}\,RF + 2(OH)^-$ [14]

Fosfato de Magnesio.

$Mg_3(PO_4)_2(OH)_{(S)}\,RF + F^- \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2F_{(S)}\,RF + (OH)^-$ [15]

Fosfato de Zinc

$Zn_3(PO_4)_2(OH)_{(S)}$ RF + F^- ⟶ $Zn_3(PO_4)_2F_{(S)}$ RF + $(OH)^-$ [16]

1.4. Objetivos.

1.4.1. Objetivo general.

Estudio de la capacidad de adsorción de flúor en un material compuesto de roca fosfórica con precipitado de hidroxiapatita sintética, fosfato ferroso, férrico, de magnesio y zinc en su superficie.

1.4.2. Objetivos específicos.

- Sintetizar la hidroxiapatita, fosfato ferroso, férrico, de magnesio y de zinc individualmente.
- Estudiar la adsorción de flúor, presente en agua de pozo, sobre los materiales sintetizados.
  - Seleccionar el material sintetizado con mejor capacidad de adsorción de flúor.
- Desarrollar un material compuesto, con base en el material previamente seleccionado
  - Precipitar el material seleccionado sobre roca fosfórica, carbón de hueso, carbón activado y arena silica.
  - Estudiar la adsorción de flúor de los materiales compuestos.

II.FUNDAMENTACIÓN

2.1. Flúor, características generales.

El flúor, F_2, es un gas de color amarillo pálido a temperatura ambiente formado por moléculas diatómicas que se condensa en un líquido de color naranja amarillento a -188°C. A -220°C solidifica dando un sólido de color amarillo que se vuelve blanco en una transición de fase a -225°C. La temperatura de fusión es de -219.61°C; la temperatura crítica es de -129.1°C.

Es el elemento más electronegativo y el no metal más reactivo; su extrema reactividad química se explica por la tendencia a completar los ocho electrones de la capa externa; se combina con la mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos a la temperatura ambiente y menores a ésta.

El flúor tiene un potencial normal de -2.85V. Tiene una gran capacidad de oxidación debido a su electronegatividad extrema. El tamaño pequeño del átomo permite el acomodo de un gran número de átomos de flúor alrededor de otro elemento.

Los compuestos orgánicos y, especialmente, los que contienen hidrógeno pueden quemarse o explotar cuando se exponen al flúor; este elemento forma compuestos con todos los elementos excepto con helio, neón y argón[6].

El flúor elemental es prácticamente desconocido en la naturaleza; pero los compuestos que tienen fluoruros se encuentran en casi todas partes. La corteza de la tierra contiene 0.08% de flúor y, como tal, se clasifica como el decimotercero entre los elementos por orden de abundancia. El agua del mar contiene aproximadamente 1.4 mg/l, lo cual hace que el flúor sea el duodécimo elemento por orden de concentración[7].

2.1.1. Presencia en aguas subterráneas.

Aunque el agua subterránea contribuye únicamente con el 0.6% del total de los recursos de agua en la tierra, es la mayor fuente de agua en áreas rurales y urbanas[8].

En las aguas subterráneas se pueden encontrar contenidos de fluoruros desde 0 hasta 67.5mg/l[9]. Este se presenta en una forma combinada en rocas y suelos en una amplia variedad de minerales, tales como, fluorspar (fluorita) (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6), apatita ($Ca_5(PO_4)_3F$) y topacio $Al_2SiO_4(F,OH)_2$. Durante la formación y en la presencia de iones flúor, el fluoruro puede sustituir a los iones hidroxilo (OH^-) en ciertos minerales tales como moscovita $(K_2Al_4)(Si_6Al_2O_{20})(OH,F)_4$, amosita $(FeMg)_7$ $(Si_4O_{11})_2$-$(OH)_4$ y también en hornblende $(Ca, Na)_{2-3}(MG,Fe,Al)_5$ $(Si,Al)_8$ $O_{22}(OH)_2$[10].

Después de la lluvia, el agua se infiltra hacia abajo por el suelo y se convierte en lo que se llama “agua subterránea”. Al pasar a través de la tierra, el agua subterránea disuelve cantidades variables de los minerales con los que entra en contacto. Es por eso que se encuentran aguas en muy variadas cualidades, por ejemplo, reciben el nombre de “duras” o “sulfurosas” o “ácidas” o “amargas”. Estos términos describen el tipo de mineral disuelto o gases en el agua.

De esta manera se encuentran fluoruros formando parte natural de muchas aguas. Estos se disuelven de minerales que los contienen, que se encuentran al paso del agua cuando esta fluye a través del suelo. En casi todos los abastecimientos de agua se encuentran fluoruros; algunas fuentes contienen un exceso, otras demasiado poco y unas cuantas tienen a cantidad necesaria[11].

Investigadores mencionan que en los suelos minerales, el flúor tiene un promedio de 200 a 300 ppm[12]. Otras investigaciones reportan al fluoruro como un elemento reactivo y combina con algunos elementos en forma iónica o covalente presentándose principalmente en rocas ígneas y suelos alcalinos siendo la fluorita el principal compuesto y es encontrado en granito, gneiss y pegmatita.

Además mencionan que la concentración de fluoruro en el agua de los acuíferos depende de varios factores, entre los que destacan: la concentración de flúor en el mineral, su descomposición, disociación, disolución, el tiempo de residencia y la cinética de la reacción química, e indican que la solubilidad del fluoruro en el agua

difiere según el tipo de roca. En general el fluoruro mineral es moderadamente soluble en condiciones de presión y temperatura atmosféricas. En ciertas condiciones fisicoquímicas la disolución puede aumentar; por ejemplo en un medio ácido, el fluoruro es absorbido por las arcillas; sin embargo en medio alcalino, éste es desorbido; en condiciones de pH alcalinos es más favorable la disolución de este[13].

Los acuíferos con altos contenidos de fluoruro, generalmente contienen bajas cantidades de calcio y altas cantidades de bicarbonato. Las bajas cantidades de calcio comparadas con sodio pueden indicar la ausencia de minerales de calcio solubles y un proceso de intercambio donde el calcio puede ser intercambiado por sodio, lo que puede ser característica significativa de la presencia de fluoruro en el acuífero. En conclusión existe una buena correlación lineal negativa entre el fluoruro y bicarbonatos, debido a que, el calcio y magnesio reaccionan con el fluoruro y los bicarbonatos compiten con el fluoruro[14].

El agua en México, es un recurso indispensable pero escaso y desigualmente distribuido. Este ha sido afectado por una creciente explotación, en la mayoría de los casos de manera descontrolada, incluso con la posibilidad de disminuir los niveles de las aguas subterráneas. La extensión y la diversidad geográfica de México causan una restrictiva e irregular distribución del agua[15].

La compleja geología de México con rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas y un activo escenario tectónico predispone el ambiente para la contaminación “natural” del agua subterránea. Dos elementos han sido identificados claramente, arsénico y flúor, que causan efectos adversos a la salud a través de la ingestión del agua contaminada.

La abundancia de arsénico y flúor en los subsuelos, le ha permitido a México convertirse en uno de los mayores productores en el mundo de arsénico y fluorita. La fluorita es uno de los minerales no metálicos explotados en México, principalmente en Coahuila, Durango y San Luis Potosi[16]. En 2009 México ocupó el segundo lugar en la producción mundial de fluorita. Ver figura 7[17].

Figura 7. Posición mundial de México en la producción minera[17].

En 1973 fueron reportadas al menos 19 comunidades en México en los estados de Aguascalientes, Baja California Norte, Chihuahua, Durango, Jalisco, Sonora y Tamaulipas que tenían concentraciones naturales de flúor en el agua de consumo humanos por encima del nivel permitido. Después fueron reportadas otras comunidades en los estados de Guanajuato, San Luis Potosi y Zacatecas[18].

2.1.2. Efectos en la salud.

La principal fuente de flúor es el agua de consumo humano y otras fuentes que provienen de la dieta (incluyendo te, comida y alimentos preparados con agua fluorada).

Cuando un compuesto de flúor es ingerido, algunos iones flúor son retenidos en la boca e incorporados en los dientes por intercambio iónico; pero mucho del flúor es absorbido

rápidamente desde el estomago y los intestinos. Diversas variables influyen en la cantidad de flúor adsorbido, incluyendo la edad, tipo de compuesto de flúor, condiciones de pH y la concentración de magnesio, calcio y otros iones. Únicamente a altas concentraciones de iones calcio, magnesio y aluminio se ve efectivamente reducida la adsorción de flúor debido a la formación de complejos menos solubles.

El flúor es eficaz para prevenir la caries dental, debido a que mejora la estructura química del esmalte durante su desarrollo, haciéndolo más resistente al ataque ácido; promueve la remineralización con una mejor calidad de los cristales del esmalte y reduce la habilidad de la placa bacteriana para producir ácido, sin embargo existen potenciales riesgos a la salud que tienen que ser considerados, incluyendo fluorosis dental y esquelética, además de otros efectos perjudiciales incluyendo inmunotoxicidad, carcinogenicidad, genotoxicidad, reprotoxicidad, efectos renales y del tracto digestivo[19].

La fluorosis, asociada con las elevadas concentraciones en el agua de consumo, ha sido reportada en varias ciudades alrededor del mundo como son India, China, Tanzania, México, Argentina y Sur África, entre otros[20].

La concentración óptima para evitar las caries en la población infantil es de 0.7 a 1.2 mg/L; pero concentraciones superiores a 4 mg/L provocan fluorosis dental severa, un consumo de 8 a 20 mg/L de fluoruro durante un periodo largo afecta el sistema óseo. Con base en un consumo de 2 litros de agua por día, se considera que una dosis de 2,000 mg/l es letal[21]. En la Tabla 2 se muestran las consecuencias a la salud que se pueden presentar dependiendo de la concentración de fluoruros en el agua de consumo humano.

Tabla 2 Efecto del uso prolongado del agua de consumo humano sobre la salud[22]

F^{-1} concentración, mg/L	Consecuencia a la salud
<0.5	Caries Dental
0.5-1.5	Salud dental optima
1.5 – 4.0	Fluorosis dental
4.0 -10	Fluorosis dental y esqueletica
>10	Fluorosis incapacitante

La fluorosis dental en su forma más benigna, está caracterizada por puntos pequeños, opacos y blancuzcos que aparecen en algunos dientes posteriores; conforme el defecto crece, el moteado se extiende y cambia de color, que va del gris al negro. Además en los casos más severos, se registran defectos de calcificación grave, que tiene como resultado el desgaste del esmalte, en algunos casos los dientes se deterioran a tal grado que se desgastan al nivel de la encía y las personas deben obtener dentaduras artificiales completas[23].

La fluorosis esquelética, por otro lado, es causada por una compleja acción del flúor sobre los huesos. El flúor incrementa la formación de huesos y simultáneamente decrece la resorción de hueso; como resultado de este efecto, se observan cambios, los cuales van desde osteosclerosis a formación de exostosis de varios grados. En la Figura 8 puede apreciarse los efectos físicos provocados por la ingesta excesiva de fluoruro.

En muchos lugares de México, se acostumbra hervir el agua lo que provoca que la concentración de flúor se duplique, incrementando de esta manera los riesgos de fluorosis dental[24].

Figura 8. Niños con fluorosis debido a ingesta excesiva de fluoruro.[25]

2.1.3. Normas reguladoras.

En 1975 la Agencia para la Protección del Medio ambiente de los Estados Unidos de Norteamérica, en base al Acta de Agua Segura para Consumo Humano (PL 93-523), estableció los niveles máximos de contaminación para 10 químicos inorgánicos, incluyendo a los fluoruros, estableciendo concentraciones de 0.8 a 2.4 mg/L, como niveles recomendados y máximos permisibles para una comunidad dependiendo de las condiciones climáticas, debido a que la cantidad de agua consumida, y en consecuencia la calidad del flúor ingerido, está influenciada principalmente por la temperatura del aire .

En México, de acuerdo a lo publicado por el Diario Oficial de la Federación el 16 de Diciembre de 1999, el límite permisible de fluoruro lo reglamenta la Secretaría de Salud, con la aplicación de la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, la cual establece una concentración óptima de 1.5 mg/L como lon fluoruro, en los sistemas de abastecimiento público o privados, de agua potable para consumo humano.

Las guías Internacionales sobre el agua potable de la Organización Mundial de la Salud (OMS), recomienda un límite máximo permisible para flúor de 1.5 mg/L.[26]

2.2. Roca fosfórica.

Las rocas se clasifican en tres categorías: *ígneas, sedimentarias y metamórficas.* Las primeras provienen directamente del material magmático que subyace la corteza terrestre. Estas rocas se meteorizan dando lugar a las rocas sedimentarias que constituyen el 80% de la litosfera continental. Las rocas metamórficas, por su parte, provienen de cambios de presión o temperatura que soportan las dos anteriores.

Las rocas ígneas presentan dos grandes grupos, las negras o *basaltos*, de carácter básico, y las grises o *graníticas*, de carácter ácido, ambas con una muy vasta diversidad en función de cristalización, contenido en diferentes metales, etc.

Las rocas sedimentarias comprenden *arenas, arcillas* (que constituyen la mitad de todo el grupo), *limos* y *evaporitas*, que son rocas que se depositan mediante fenómenos de evaporación a partir de los depósitos salinos procedentes de las aguas marinas o salobres.

La mayor parte de las rocas son poco solubles, como los óxidos de aluminio e hierro, cuyas concentraciones tanto en agua como en los silicatos son bajas, por otro lado, la meteorización de las rocas conduce a la emigración de los cuatro cationes mayoritarios hacia las aguas, la proporción de las cuales desciende drásticamente en las rocas en proceso de meteorización frente al aluminio y silicio[27].

Las rocas fosfatadas, también llamadas fosfatos , están formadas por fluorofosfato de calcio - $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ - más o menos puro. Ellas se presentan como rocas duras, hasta masas granulares débilmente consolidadas.

Dentro de los minerales del grupo de los fosfatos presentes en las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, el más importante es el apatito – [$Ca_5(F,Cl,OH)\cdot(PO_4)_3$], que representa una mezcla entre el fluorapatito [$Ca_5(F)\cdot(PO_4)_3$], clorapatito [$Ca_5(Cl)\cdot(PO_4)_3$] e hidroxiapatito [$Ca_5(OH)(PO_4)_3$]. La composición química de los primeros dos minerales es la siguiente: 55,5% CaO, 42,3% P_2O_5, 3,9% F y 53,8% CaO, 41% P_2O_5 y 6,8% Cl, respectivamente. El apatito con flúor es el más difundido en la naturaleza.

El apatito ígneo se encuentra frecuentemente tanto en forma de cristales bien desarrollados, como también en masas granulares, compactas, finamente cristalizadas. En las rocas sedimentarias se encuentran concreciones de apatito con diferentes inclusiones de minerales extraños (cuarzo, glauconita, calcita), las que portan la denominación general de fosforitas.

El apatito con flúor se encuentra en las rocas ácidas, mientras que el apatito con cloro aparece en las rocas básicas. Contiene en su estructura cristalina pequeñas cantidades de Mg, Fe, Mn y en ocasiones elementos del grupo del Cerio.

El fosfato natural siempre contiene una pequeña cantidad de flúor. Este puede ser recuperado por el paso de los gases que resultan de la preparación del superfosfato en una instalación de fluorosilicato de sodio, donde el tetrafluoruro de silicio (SiF_4) resultante de la fabricación del superfosfato, se transforma en hexafluorosilicato de sodio[28].

La roca fosfórica es mayormente usada para la manufactura de fertilizantes, aunque también es usado para la producción de suplementos alimenticios para animales, agentes anticorrosivos, cosméticos, fungicidas, cerámicos, tratamiento de aguas y metalurgia[29].

Las rocas fosfóricas nacionales tienen un contenido de fósforo (P) muy variable, siendo algunas de baja calidad. Se ha informado que el 50% de diversas muestras analizadas

tuvieron un contenido de P inferior al 12%. También se ha señalado que este mineral contiene cantidades de flúor superiores al 0.5%[30].

En México el estado con mayor producción de roca fosfórica o fosforita es el estado de Baja California Sur, con únicamente una mina activa en el distrito minero de San Juan de la Costa, existen otras zonas mineralizadas que no están activas las cuales son San Hilario-Santa Rita, Tembabiche, Santo Domingo y la Bocana, (ver Figura 9[31]); otros estados que también producen fosforita, con una participación menor son Nuevo León y San Luis Potosí. En 2008 Baja California Sur tuvo el 100% de producción de fosforita en el país[32].

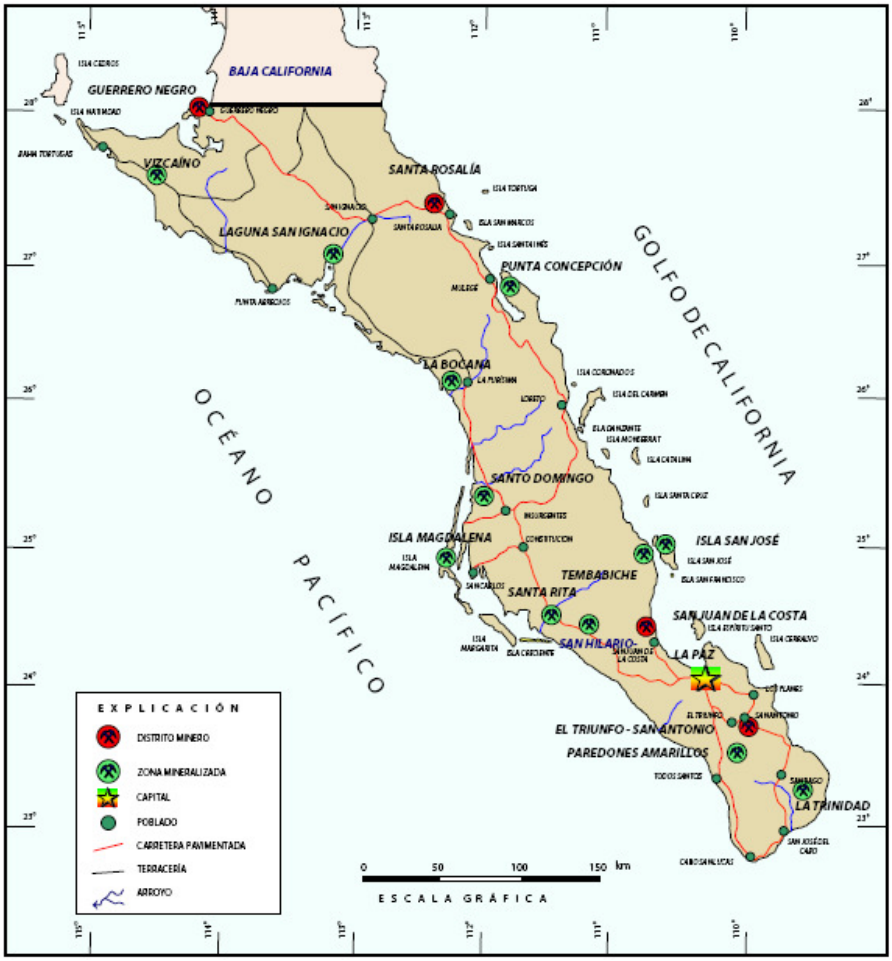

Figura 9. Distritos y zonas mineras del estado de Baja California Sur, donde puede verse la mina activa de RF en el distrito minero de San Juan de la Costa[31].

2.3. Hidroxiapatita.

Los minerales del grupo de la apatita son un grupo de fosfatos, arseniatos y vanadatos que tienen estructuras hexagonales o monoclínicas pseudohexagonales muy similares. Apatita es el nombre general para los minerales cloroapatita ($Ca_5(PO_4)_3Cl$), fluoroapatita ($Ca_5(PO_4)_3$ F) e hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3OH$)[33].

La hidroxiapatita (HAP) es el principal componente inorgánico del hueso de los vertebrados; también se encuentra en la dentina y el esmalte dental. Este fosfato de calcio, que se puede obtener de forma sintética, presenta características de biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, osteoconducción y bioactividad; tales propiedades hacen al material muy práctico para usos médicos.

Este fosfato cristaliza en el sistema hexagonal, (ver Figura 10) grupo de simetría P63/m; el carácter iónico de la HAP la hace una cerámica dura, refractaria con punto de fusión mayor que 1500 ℃[34].

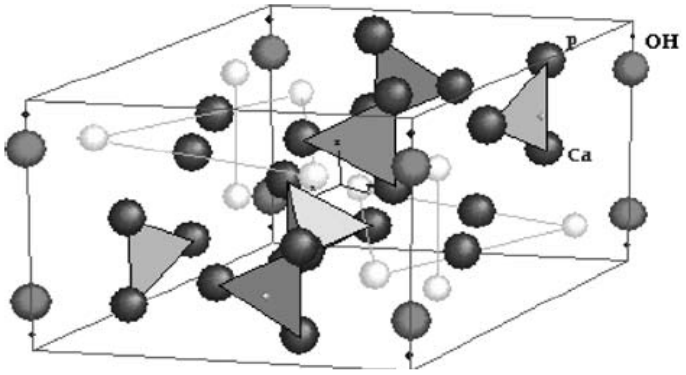

Figura 10. Estructura de una hidroxiapatita[35].

En la Figura 11 se muestra el difractograma de una hidroxiapatita sintética del sistema cristalino hexagonal mostrando los planos de difracción de los picos principales.

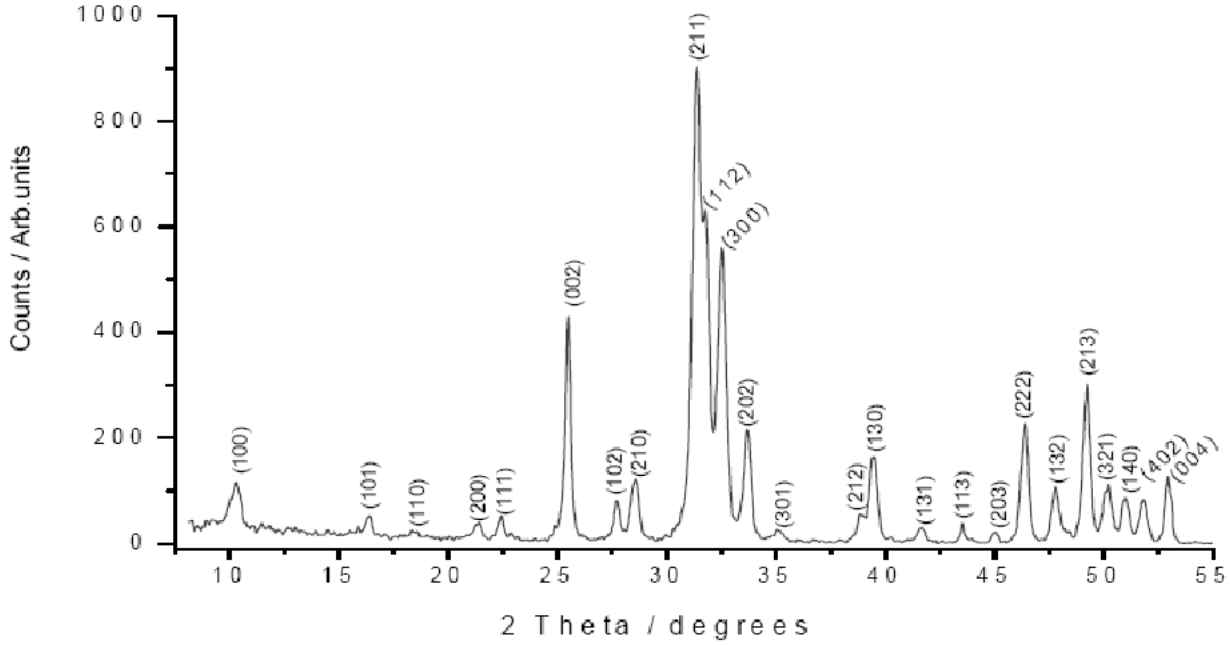

Figura 11. Difractograma de rayos X de HAP mostrando planos de difracción[36].

La tabla 3 muestra las características de la estructura cristalina de la hidroxiapatita[37].

Tabla 3. Características de la estructura cristalina de la hidroxiapatita según Hughes et.al.

Celda	a = 9.36Å,	b = 9.36Å,	c = 6.86Å;
	α = 90°	β = 90°	γ = 120°
SGR	P 63 / m		
Clase	6 / m		
Átomo	Coordenada*		
	X	Y	Z
Ca	2/3	1/3	0.0016
Ca	-0.0070	0.2416	1/4
P	0.3694	0.3984	1/4
O	0.4859	0.3273	1/4
O	21/45	0.5882	1/4
O	0.2575	0.3414	0.0707
OH	0	0	1/4

*Las coordenadas son coordenadas reducidas.

Las apatitas son sólidos cristalinos y pueden adaptarse a una gran variedad de sustituciones catiónicas y aniónicas que dejan sin cambios la estructura cristalográfica

(ver Tabla 4). Esta capacidad de intercambio iónico de las apatitas ha tenido en los últimos años diferentes aplicaciones, entre ellas destacan el uso de la hidroxiapatita para revestimiento de prótesis óseas, absorbente en cromatografía líquida y agente de intercambio iónico[38].

En la Tabla 4, se ilustran algunos ejemplos de posibles sustituciones con base en la siguiente fórmula química general:

$$\mathbf{Me_{10}(XO_4)_6(Y)_2} \qquad [17]$$

La existencia de túneles, donde se sitúan los iones Y^-, confieren a las apatitas ciertas propiedades parecidas a las pertenecientes a las zeolitas. Es así como las apatitas presentan propiedades de intercambiador de iones (hidróxido – fluoruro- cloruro,…). Los túneles pueden también recibir pequeñas moléculas como H_2O o glicina[39].

Tabla 4. Ejemplos de posibles sustituciones en la estructura apatítica[33, 39, 40]

Me			XO_4			Y		
Fe^{3+}	Ca^{2+}	Na^{2+}	SiO_4^{4-}	CO_3F^{3-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	OH^-	O_2^-
	Sr^{2+}	Fe^{2+}	…	AsO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	S_2^{2-}	F^-	H_2O
	Pb^{2+}	Mn^{2+}		PO_4^{3-}	CO_3^{2-}	O^{2-}	Cl^-	N_2
	Mg^{2+}	Zn^{2+}		VO_4^{3-}	…	…	I^-	
	Ba^{2+}			…			Br^-	

2.3.1 Métodos de síntesis de la hidroxiapatita.

Existen numerosos métodos para sintetizar HAP, entre los que cabe destacar la vía húmeda y seca, la hidrólisis, el proceso hidrotermal, la preparación mecanoquímica, el proceso sol-gel, la vía sonoquímica, las rutas a través de cementos de fosfatos cálcicos y la vía mediante emulsiones-microemulsiones[41].

La preparación de HAP puede realizarse a partir de distintas materias primas, las cuales se resumen en la Figura 12.

Figura 12. Materias primas más utilizadas en la síntesis de la hidroxiapatita[41].

A continuación se detallan los métodos más importantes de síntesis y se discuten sus fundamentos indicando sus aplicaciones.

2.3.1.1. Vía húmeda.

Este procedimiento es el más utilizado para producir grandes cantidades de polvo fino de HAP homogéneo desde temperatura ambiente (20°C) hasta 700°C.

La causa por la que este procedimiento puede utilizarse con relativa facilidad es la mayor insolubilidad de la HAP con respecto a los demás fosfatos de calcio, por lo que, en condiciones de pH óptimas se formará este preferentemente. Esto se puede ver en la gráfica de la Figura 13, obtenida a partir de los productos de solubilidad de las sales de fosfatos cálcicos y las constantes de acidez del H_3PO_4[41].

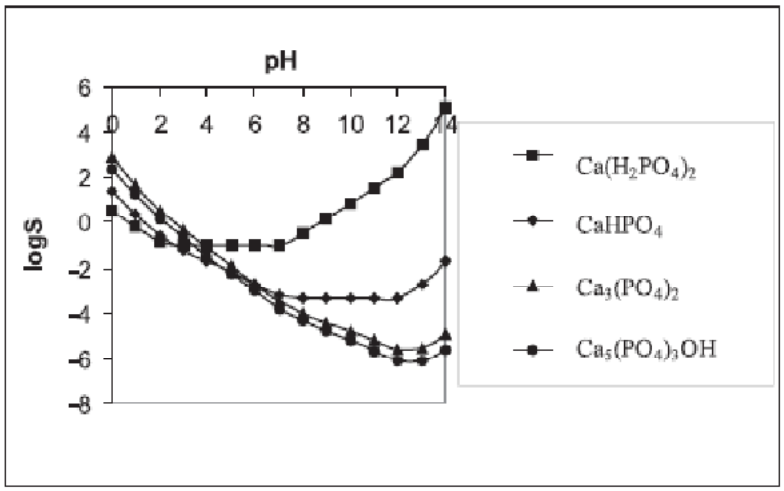

Figura 13. Solubilidad de los distintos fosfatos de calcio en todo el rango de pH[41].

Los métodos de la vía húmeda están basados fundamentalmente en dos de las reacciones de precipitación que dan, en ambos casos, HAP como producto final.

Reacción 1

$$10Ca(OH)_2 + 6\ H_3PO_4 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18\ H_2O \qquad [18]$$

En esta reacción el parámetro más importante a controlar es el pH.

Generalmente se parte de una solución 0.5M de $Ca(OH)_2$ a la que se añade, gota a gota y lentamente, una disolución 0.3M de H_3PO_4 con agitación constante para obtener una suspensión de nanocristales de HAP 0.05M.

La forma geométrica, tamaño y superficie específica de las nanopartículas de HAP dependen, en gran medida de la temperatura a la cual transcurre la reacción y de la velocidad de adición de los reactivos.

Cuando se realiza la síntesis en condiciones de presión atmosférica y a temperaturas menores de 60°C se obtienen nanocristales de forma acicular y orientadas según el eje c de la estructura hexagonal de la HAP. Por encima de esta temperatura, las partículas se convierten en sólidos policristalinos[41].

Reacción 2

$$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_3PO_4 + 2NH_3.H_2O \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3. \quad [19]$$

En este caso, la preparación incluye varios pasos:

- Preparación de las disoluciones de $Ca(NO_3)_2$ y $(NH_4)_3PO_4$ en concentraciones adecuadas.
- Adición de la disolución de $Ca(NO_3)_2$ gota a gota sobre la solución de $(NH_4)_3PO_4$ en proporción estequiométrica, bajo agitación constante y calentamiento a 90°C.
- Adición de amoniaco $NH_3.H_2O$ con el fin de mantener el pH superior a 9.
- Filtración y lavado repetidas veces del precipitado gelatinoso formado hasta que el pH del agua de lavado sea neutro.
- Secado del precipitado a 110°C durante 3 horas y calcinación a 700°C tambien durante 3 horas.
- Dispersión del precipitado calcinado en etanol y posterior sedimentación durante 24 horas con el fin de desaglomerar el polvo.
- Secado del polvo al aire.

También es posible a partir de disoluciones acuosas de $CaCl_2$ y Na_2HPO_4 en cantidades equimolares que se añaden lenta y simultáneamente a agua hirviendo con agitación constante, de esta manera se forma un precipitado de agujas de $CaHPO_4$; posteriormente, tras la adición de una solución KOH se forma la HAP. Este precipitado debe ser filtrado con succión y lavado hasta que no tenga iones residuales, se seca a temperatura ambiente.

Dentro de este apartado se propone la reacción *sólido-líquido* como una alternativa de obtención de HAP de forma más económica. Se puede partir, en este caso, de residuos de yeso ($CaSO_4{\cdot}2H_2O$) tratándolos con una disolución 0.5M de $(NH_4)_2HPO_4$. La reacción es lenta y debe aportarse calor. Dicha reacción se lleva a cabo de la siguiente forma[41]:

$$10CaSO_42H_2O+6(NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+6(NH_4)_2SO_4+4H_2SO_4+18H_2O \quad [20]$$

2.3.1.2. Vía seca o proceso cerámico (reacción en estado sólido).

Las reacciones en estado sólido requieren elevadas temperaturas debido a la alta energía de activación que necesitan y la preparación de los reactivos en forma de polvo fino de manera que permita un íntimo contacto entre ellos. En el caso de la HAP se sintetiza entre polvos que contengan iones Ca^{2+}y PO_4^{3-} y la obtención de cuerpos densos policristalinos se consigue mediante posterior tratamiento térmico.

Los reactivos de partida para la síntesis del HAP estequiométrico son $CaCO_3$ y $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$ o su forma anhidra $CaHPO_4$ de acuerdo a las siguientes reacciones:

$$6CaHPO_4{\cdot}2H_2O + 4CaCO_3 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4CO_2 + 14H_2O \qquad [21]$$

$$6CaHPO_4 + 4CaCO_3 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4CO_2 + 2H_2O \qquad [22]$$

Otros autores proponen la utilización de $Ca(OH)_2$ en lugar de $CaCO_3$ para llevar a cabo la síntesis:

$$6CaHPO_4 + 4Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 6H_2O \qquad [23]$$

$$3Ca_3(PO_4)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \qquad [24]$$

También puede obtenerse HAP en bajo estado de pureza a partir de *huesos de animales;* los de menor contenido en hierro son los de ganado vacuno, y por lo tanto los preferidos para la síntesis. La materia prima, ceniza de huesos, se obtiene lavando a fondo los huesos al vapor de agua para eliminar la grasa y transformar la cola de huesos en una forma soluble, calcinando posteriormente a 1000℃ con abundante corriente de aire para asegurar la completa oxidación de la materia orgánica residual y moliendo por vía húmeda. Cuando está suficientemente fino se somete a un imán para eliminar el hierro, y se deja envejecer durante 3 ó 4 semanas, durante cuyo transcurso tienen lugar reacciones físicas y químicas que dan a la ceniza de huesos una cierta plasticidad[41].

2.3.1.3 Hidrólisis.

Esta vía se basa en la hidrólisis de distintas sales de fosfato de calcio. Puede emplearse el fosfato tetracálcico $Ca_4(PO_4)_2O$ (TTCP), que es el único fosfato de calcio más básico que la HAP. Como subproducto de la reacción, cuando ésta es total, se obtiene $Ca(OH)_2$.

$$3Ca_4(PO_4)_2O + 3H_2O \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2Ca(OH)_2 \qquad [25]$$

Para formar HAP estequiométrico como única fase se debe hacer reaccionar este TTCP con otros fosfatos más ácidos que la HAP, como H_3PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$, $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$, $CaHPO_4$ y $Ca8(HPO_4)_2(PO_4)_4{\cdot}5H_2O$. La reactividad de estos cementos de fosfato de calcio está en función del tamaño de partícula de los reactivos y del contenido en impurezas.

2.3.1.4. Proceso hidrotermal.

El proceso hidrotermal cuenta con la presencia de fase acuosa en el sistema y su principal ventaja es que el agua puede participar activamente en la reacción mediante la aceleración de las velocidades de disolución, difusión, adsorción, reacción y cristalización (nucleación y crecimiento). El tratamiento hidrotermal es útil para obtener recubrimientos de HAP. Los precursores de la formación del HAP, en este caso, pueden ser $Ca(NO_3)_2$ y $(NH_4)_2HPO_4$. Se utilizan temperaturas de 350-400°C durante 4-10 horas en presencia de agua a un pH de 7,3 y es necesario el empleo de una autoclave. La presión se controla mediante el volumen de llenado de la autoclave.

La llamada “hidroxiapatita coralina” se sintetiza a partir de la transformación hidrotérmica del coral natural ($CaCO_3$) en contacto con una disolución acuosa de iones fosfato (PO_4^{3-}) a un pH, temperatura y presión controlada siguiendo la reacción:

$$5CaCO_3 + 3H_3PO_4 + H_2O \longrightarrow Ca_5(PO_4)_3OH + 5H_2CO_3 \qquad [26]$$

En este proceso hidrotermal, o su combinación con el mecanoquímico que se expone en el apartado siguiente, puede emplearse como precursor suspensiones de polvo de

hidróxido de calcio a las que se añade lentamente $(NH_4)_2HPO_4$ sólido, con agitación constante y vigorosa[41].

$$10Ca(OH)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 12NH_3 + 18H_2O \qquad [27]$$

2.3.1.5. Proceso sol-gel.

Las ventajas inherentes a este método son la alta homogeneidad y pureza de los productos obtenidos debido a que los reactivos de partida contienen impurezas mínimas así como las menores temperaturas de síntesis comparadas con las del proceso cerámico. Las aplicaciones de este método incluyen la preparación de recubrimientos, fibras y piezas de vidrio. Si no se eligen apropiadamente los precursores, la formación de la fase de HAP requiere alta temperatura (~1000°C). Esto hace que la técnica sol-gel sea difícil de aplicar en la obtención de algunos tipos de recubrimientos. El sol se prepara poniendo a reflujo disoluciones de P_2O_5 y $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ en etanol:

$$10Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O + 3P_2O_5 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20HNO_3 + 29H_2O \qquad [28]$$

Este procedimiento permite a los dos precursores pre reaccionar debido a la reactividad que presentan las especies de fósforo en disolución etanólica. La temperatura de secado suele ser 150°C y los tratamientos térmicos se llevan a cabo en atmósfera de aire a 500°C. La presencia de los grupos nitrato puede garantizar la casi total descomposición de los residuos orgánicos del precursor a 500°C mediante oxidación. La descomposición también contribuye a la formación de la fase carbonato-hidroxiapatito[41].

2.3.1.6. Síntesis sonoquímica.

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. Los reactivos que se utilizan son una suspensión de $Ca(OH)_2$ y una disolución de H_3PO_4, con irradiación ultrasónica que produce ondas acústicas a 20 kHz con una potencia máxima de 600 W. Se debe controlar el pH y la temperatura ya que la radiación de ultrasonidos causa calentamiento. La reacción transcurre a través de un intermedio, el $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$:

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \longrightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O$$

$$3CaHPO_4 \cdot 2H_2O + 2Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca_5(PO_4)_3(OH) + 9H_2O \qquad [29]$$

Para comprobar la eficacia de la radiación ultrasónica se siguió el mismo procedimiento incluso con calentamiento a la temperatura alcanzada por el ultrasonido ya que estos producen un polvo de mayor superficie específica y con una distribución granulométrica más estrecha y de menor tamaño medio de partícula.

En la Figura 14 se muestra, a modo de conclusión, una clasificación de éstos métodos en función del costo y la pureza de los productos obtenido[41].

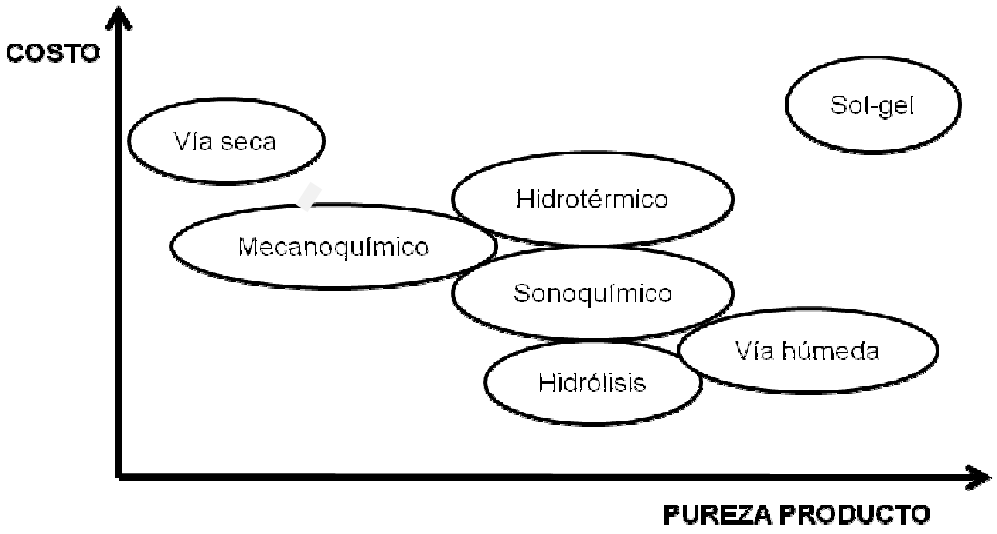

Figura 14. Clasificación de los métodos de síntesis de hidroxiapatita en función del costo y la pureza de los productos obtenidos[41].

En el diagrama de la Figura 14 se puede ver que el método de obtención de la hidroxiapatita por la vía húmeda es un proceso de bajo costo y alta pureza, por lo que se considera para utilizarlo en este proyecto.

2.4. Cinética de los procesos de disolución y precipitación.

En general se ha observado que la precipitación ocurre en tres etapas (1) nucleación, (2) crecimiento del cristal, (3) aglomeración y maduración de los sólidos. Es posible que una solución que sólo está ligeramente sobresaturada respecto a la fase sólida sea estable en forma indefinida. Cuando el grado de sobresaturación aumenta o cuando se mezclan partículas finas de una sustancia con esta solución, se produce la precipitación.

2.4.1.Nucleación.

Un núcleo es una partícula fina sobre la cual puede llevarse a cabo la formación espontánea o la precipitación de una fase sólida. Pueden formarse núcleos de aglomerados de unas cuantas moléculas o pares iónicos de iones componentes del precipitado, o bien, pueden ser partículas finas que no tengan relación química con el precipitado sino cierta similitud en estructura reticular cristalina.

La precipitación en soluciones homogéneas (o sea, una solución en que no hay fase sólida presente) requiere que se formen núcleos de los iones en solución. Si los núcleos se forman de los iones componentes del precipitado, la fase inicial de la precipitación se conoce como nucleación homogénea; si las partículas extrañas son los núcleos, la nucleación será heterogénea.

La formación de núcleos a partir de iones de precipitado es un proceso que consume energía porque se crea una estructura organizada con superficies definidas a partir de una distribución aleatoria de los constituyentes de la solución. A causa de este requisito de energía es necesario que las soluciones estén sobresaturadas, o que tengan concentraciones superiores a las que predice el equilibrio del precipitado, antes de que

éste se forme a partir de una solución homogénea. Esta fuerza motriz, o grado necesario de sobresaturación, tiende a ser más grande para nucleación homogénea que para nucleación heterogénea porque los iones de precipitado se pueden depositar sobre la superficie de las partículas extrañas y porque la energía libre para formar un cristalito sobre una superficie similar es menor. En esencia la superficie extraña cumple con la misma función que la superficie de las partículas de precipitado; el único requisito es que la superficie extraña sea similar al precipitado en estructura cristalina.

2.4.2. Crecimiento de cristales.

Los cristales se forman por el depósito de los iones constituyentes del precipitado sobre los núcleos. Como en los procesos de tratamiento de aguas (para consumo humano, uso agrícola o industrial) y aguas residuales en que interviene la precipitación con frecuencia no se llega al equilibrio, la velocidad del crecimiento de los cristales es de importancia crítica. Se puede expresar esta velocidad como:

$$\frac{dC}{dt} = -kS(C - C^*)^n \qquad [30]$$

Donde:

C*=Concentración de saturación, mol/litro.

C=Concentración real del ión limitante. mol/litro.

k= Constante de velocidad, litro^n tiempo^{-1}mg^{-1}, mol$^{(1-n)}$.

S= Área superficial disponible para precipitación, mg/litro de un determinado tamaño de partícula.

n = Constante.

Cuando la velocidad de difusión de los iones a la superficie del cristal controla la velocidad de crecimiento de los cristales de éste, el exponente n tiene el valor de la unidad; cuando son otros los procesos limitantes de la velocidad, como sería la velocidad de reacción en la superficie del cristal, el exponente puede tener valores distintos a la unidad. El valor de k depende de las condiciones de la solución y de la naturaleza del sólido que se precipita.

2.4.3. Aglomeración y maduración.

El sólido inicial formado por precipitación puede no ser el más estable (en la fase termodinámicamente estable) para las condiciones de reacción. Si este es el caso, entonces a lo largo de un periodo la estructura cristalina del precipitado puede cambiar a la de la fase estable. Este cambio puede estar acompañado por precipitación adicional y, en consecuencia, por una reducción en la concentración de la solución porque la fase más estable casi siempre tiene una solubilidad inferior a la de la fase inicialmente formada.

A los cambios en la estructura cristalina que tienen lugar a lo largo del tiempo a menudo se le llama envejecimiento. También tiene lugar un fenómeno llamado maduración, por el cual aumenta el tamaño del cristal en el precipitado. Como las partículas muy pequeñas tienen una energía superficial más alta que las mayores, la concentración de la solución en equilibrio de las pequeñas es más alta que la que se encuentra en equilibrio con partículas de mayor tamaño. A medida que la concentración en la solución disminuye por el crecimiento de las partículas grandes, las más pequeñas se disuelven porque la concentración de la solución está ahora por debajo de su valor de saturación. La conversión de partículas pequeñas en otras más grandes se ve favorecida por la aglomeración de partículas para formas otras de tamaño mayor[42].

2.5 Precipitación de fosfatos.

La forma más sencilla de los fosfatos son los ortofosfatos, el cual se ilustra en la Figura 15, cuya base es el PO_4^{3-}.

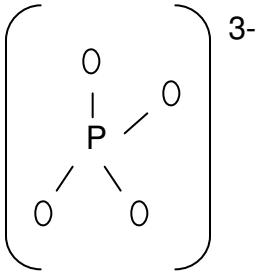

Figura 15 .Estructura del ortofosfato.

La precipitación es el método más sencillo para la obtención de fosfatos utilizando agentes precipitantes, algunos de estos se presentan en la tabla 5[43].

Tabla 5. Compuestos empleados para precipitar fósforo.

PRECIPITADOR	PRECIPITADO
$Ca(OH)_2$	$Ca_5OH(PO_4)_3$ Hidroxiapatita
$Ca(OH)_2$ + NaF	$Ca_5F(PO_4)_3$ Fluoroapatita
$Al_2(SO_4)_3$	$AlPO_4$
$FeCl_3$	$FePO_4$
$MgSO_4$	$MgNH_4PO_4$

2.5.1 Diagramas de predominio de especies

Se obtuvieron los diagramas de predominio de especies y de logaritmo de la concentración, los cuales se muestran de la Figura 16 a la 25 para los compuestos de hidroxiapatita, fosfato ferroso, fosfato férrico, fosfato de magnesio y fosfato de zinc, mediante Medusa-Hydra software[44] a una concentración de 0.01M.

En la Figura 16 se puede observar que se verá favorecida la formación de hidroxiapatita en un rango de pH que va de 5 a 14, sin embargo a pHs de 5 a 6 tendrá competencia con otra especie, por lo que es conveniente mantener el pH arriba de 6 para favorecer la obtención de hidroxiapatita.

Hidroxiapatita

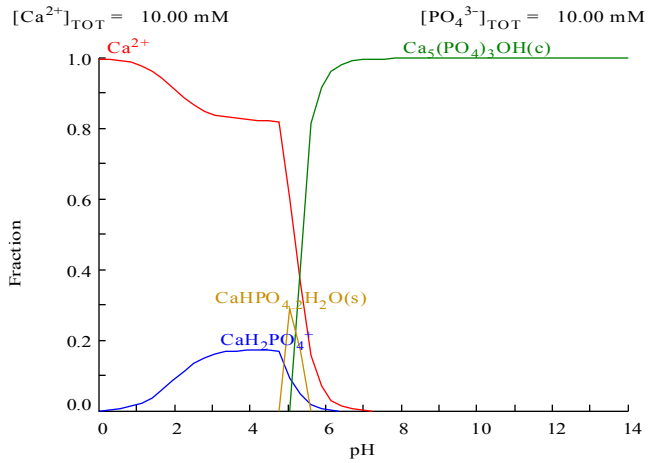

Figura 16. Diagrama de fracción vs pH para hidroxiapatita.

En el caso de la Figura 17 se puede ver que al igual que el diagrama anterior indica que el pH al cual se ve favorecida la formación de hidroxiapatita va de 7 a 14, en valores inferiores a estos pH se tendrá competencia con otras especies.

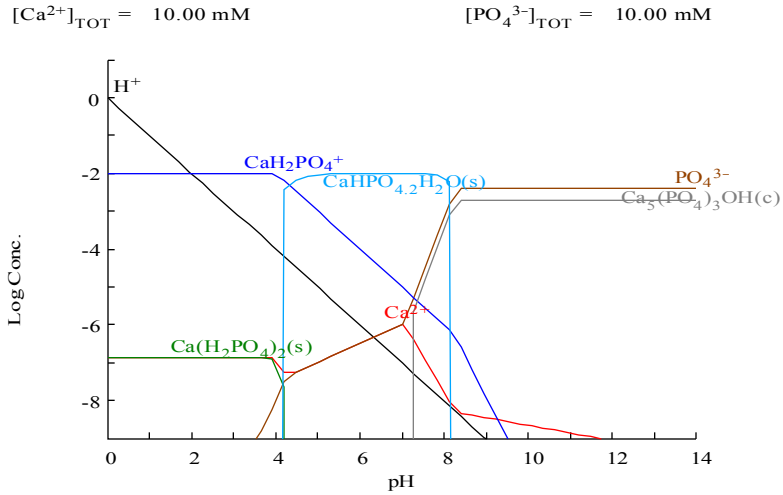

Figura 17. Diagrama de Log. de la concentración vs pH para hidroxiapatita.

En la Figura 18 se puede observar que el rango de pH para favorecer la formación del fosfato ferroso esta de 4 a 12 aproximadamente, por lo que se cuenta con un amplio rango de trabajo.

Fosfato ferroso.

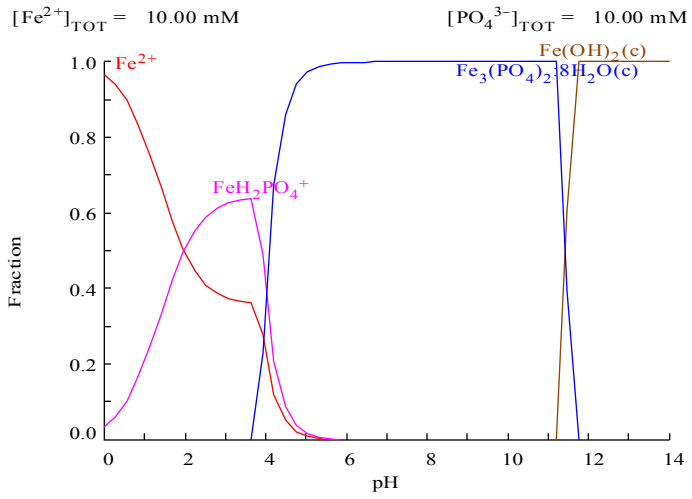

Figura 18. Diagrama de fracción vs pH para fosfato ferroso.

En la Figura 19 se puede ver que el pH para la formación del fosfato ferroso esta en el rango de 5 hasta 12, en este se puede ver una fuerte competencia con el fosfato ferroso hidrogenado.

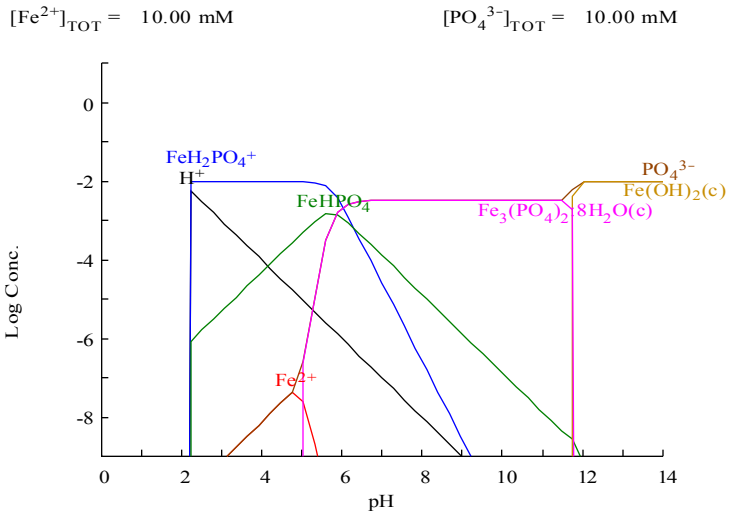

Figura 19. Diagrama de Log. de la concentración vs pH para fosfato ferroso.

En la Figura 20 se puede observar que la especie de fosfato férrico se formará a pH de 0 hasta 5 aproximadamente, por lo que conviene trabajar en medio ácido.

Fosfato férrico

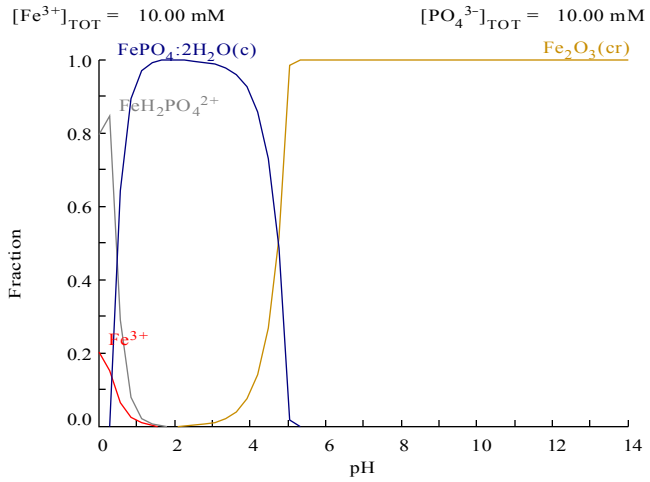

Figura 20. Diagrama fracción vs pH para fosfato férrico.

En la Figura 21 se puede ver que la formación del fosfato férrico se ve favorecida a pHs de 0 a 6 aproximadamente, sin embargo, es necesario controlar la reacción a un pH alrededor de 3 para obtener mayormente el fosfato férrico.

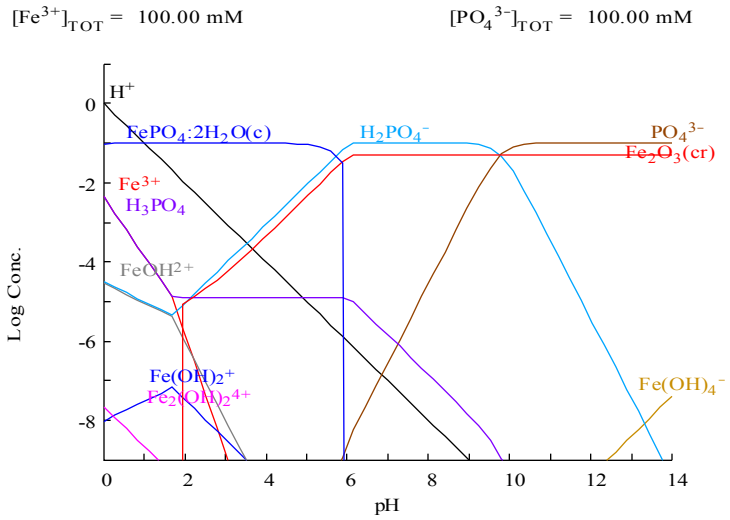

Figura 21. Diagrama de Log. de la concentración vs pH para fosfato férrico.

En la Figura 22 puede apreciarse que el rango que favorece la formación del fosfato de magnesio se encuentra más reducido en comparación con los anteriores, el cual va de 7.8 a 11 aproximadamente.

Fosfato de magnesio

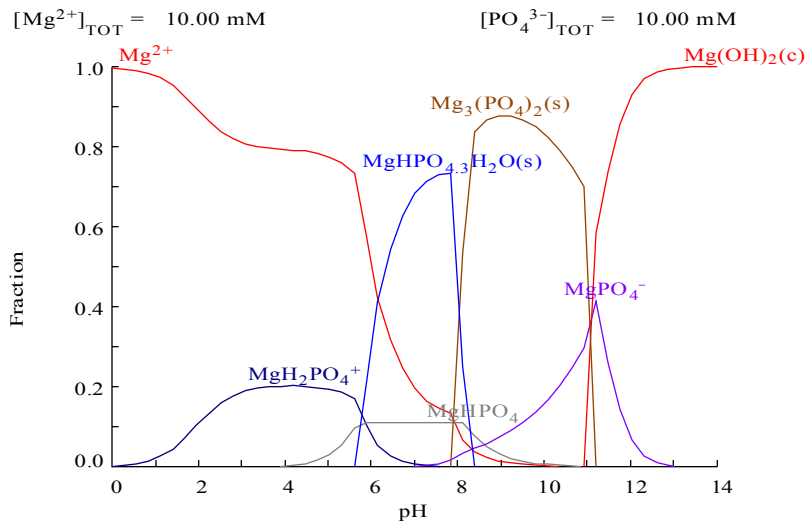

Figura 22. Diagrama fracción vs pH para fosfato de magnesio.

En la Figura 23 se ve que el rango de pH es más estrecho el cual va de 9 a 11 y que será necesario controlar el pH alrededor de 10 y 11 para favorecer la formación del fosfato de magnesio.

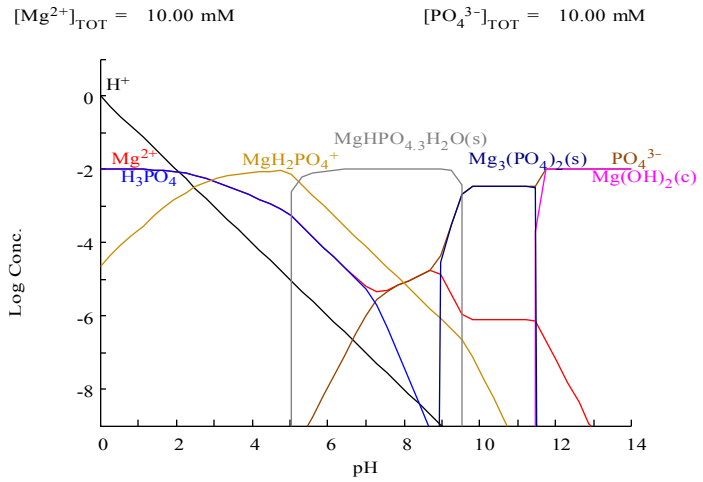

Figura 23. Diagrama de Log. de la concentración vs pH para fosfato de magnesio.

En la Figura 24 se puede ver que el rango de pH va de 4 a 9 aproximadamente, como puede observarse, en este caso, puede trabajarse en medio ácido y básico.

Fosfato de zinc

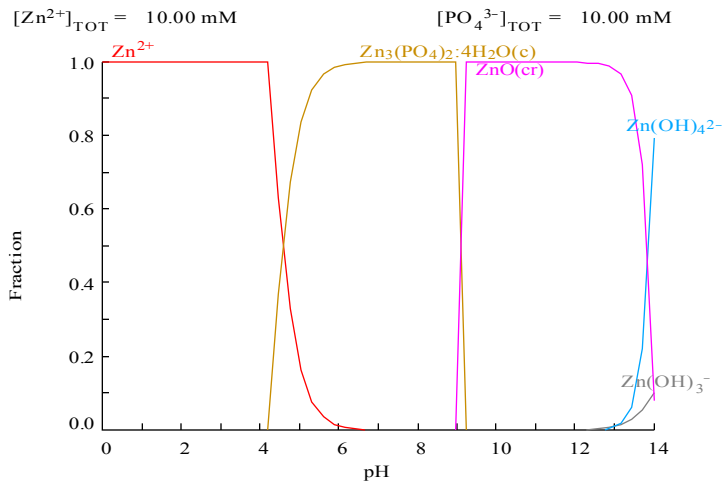

Figura 24. Diagrama de fracción vs pH para fosfato de zinc.

En el caso de la Figura 25 puede apreciarse que el rango de pH va de 5 a10 y que el pH optimo para la formación del fosfato de zinc va de 6 a 8 aproximadamente.

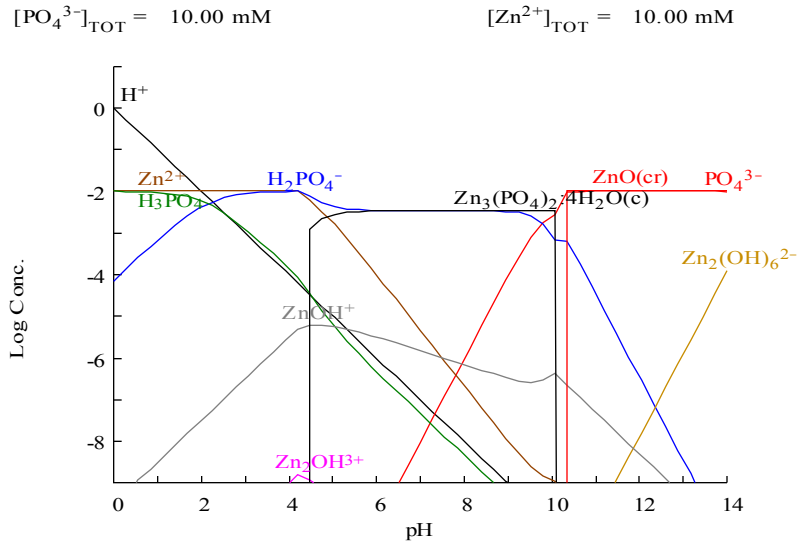

Figura 25. Diagrama de Log. de la concentración vs pH para fosfato de zinc.

2.6 Técnicas aplicadas a remoción de Flúor.

Debido a la creciente necesidad de agua y a las altas concentraciones de flúor que presentan algunos pozos, se ve obligado el uso de métodos de remoción de este elemento, con el objetivo de abastecer a las poblaciones de este recurso vital de manera segura.

Actualmente se utilizan para la remoción del flúor del agua los métodos de precipitación, membranas, adsorción, intercambio iónico.

2.6.1 Coagulación y precipitación

Existen dos procesos principales bajo este principio. El proceso Nalgonda y el proceso de Contacto. El proceso Nalgonda envuelve la adición secuencial de una cal, sulfato de aluminio y cloro o cloruro de aluminio o ambos. Esta técnica es relativamente barata y muy artesanal, ya que la operación se realiza manualmente sin necesidad de aparatos y se aplica a nivel domestico. En el proceso por contacto se emplea cal y fosfato monosódico como floculantes, la precipitación es ayudada mediante la adición de carbó animal al agua. Como en ambos procesos la operación es manual, existe la desventaja que el operador tenga errores u omisiones en el proceso o mal manejo de los reactivos[45, 46].

2.6.2 Técnicas de Membranas

Estas técnicas son la ósmosis inversa, nanofiltración, diálisis y electrodiálisis, las cuales usan membranas para remover contaminantes.

2.6.2.1 Ósmosis inversa y nanofiltración

En años recientes la ósmosis inversa ha emergido como una alternativa preferida para proveer de agua segura. La ósmosis inversa es un proceso físico en el cuál los

contaminantes son removidos por la aplicación de presión sobre el agua de alimentación para dirigirla a través de una membrana semipermeable. El proceso es inverso a la ósmosis natural como resultado de la aplicación de presión, el cual sobrepasa la presión osmótica natural.

Las membranas de ósmosis inversa rechazan los iones en base a tamaño y carga eléctrica. Los factores que influyen en la selección de membranas son el costo, recuperación, rechazo, dureza del agua y pretratamientos.

La nanofiltración utiliza el mismo principio que la ósmosis inversa, solo que, requiere de bajas presiones para remover sólidos disueltos grandes, en el caso de la ósmosis inversa, ésta opera a altas presiones con gran rechazo a todos los sólidos disueltos. Las eficiencias de remoción de flúor son mayores al 98% estas han sido reportadas por varias investigaciones.

Las ventajas de este proceso es que tiene una eficiente remoción de flúor, permite el tratamiento y la desinfección en un solo paso, no se requieren reactivos, no tiene interferencias, sin embargo, el proceso remueve todos los iones presentes en el agua , por lo que, después del proceso es necesario remineralizar, es un proceso caro, el agua se acidifica por lo que se tiene que corregir el pH[47].

2.6.2.2 Diálisis y electro diálisis.

La diálisis separa solutos por transporte de la solución a través de una membrana selectiva que retiene los solutos y deja pasar el agua como la ósmosis inversa y la nonafiltración.

Los procesos de separación basados en la electrodiálisis utilizan membranas donde se han incorporado grupos con cargas eléctricas, con el fin de restringir el paso de los iones presentes en una solución acuosa. En estos procesos la “fuerza impulsora”

responsable del flujo de los iones, a través de la membrana, es una diferencia de potencial eléctrico[48].

2.6.3 Intercambio iónico

Puede ser removido el flúor del agua mediante resinas de intercambio iónico que contienen grupos funcionales de amonio cuaternario. La remoción se lleva a cabo de acuerdo a la siguiente reacción:

$$\text{Matriz-}NR_3^+Cl^- + F^- \longrightarrow \text{Matriz-}NR_3^+F^- + Cl^- \qquad [31]$$

Los iones de flúor reemplazan a los iones de cloro de la resina. Este proceso continua hasta que todos los sitios de la resina son ocupados. Después la resina es bañada con agua sobresaturada de cloruro de sodio, de esta manera los iones de cloro reemplazan a los iones flúor permitiendo la recarga de la resina y utilizarla de nuevo[49]. Otro material utilizado con esta técnica son las zeolitas.

2.6.4 Adsorción

Aunque los métodos de membrana tienen una excelente remoción de fluoruros, la adsorción ocupa una preferencia en las investigaciones y en la práctica de la desfluorización, debido a que tiene una mayor accesibilidad y menor costo.

Hasta el momento muchas investigaciones se han dedicado a estudiar y desarrollar nuevos adsorbentes más eficiente y de menor costo, así como la mejora de la eficiencia de los adsorbentes ya existentes.

Teóricamente, la adsorción de flúor sobre partículas sólidas normalmente toma tres pasos esenciales.

i. Difusión o transporte de iones flúor hacia la superficie externa del adsorbente desde la solución cruzando la capa fronteriza que envuelve a la partícula adsorbente, llamada masa externa de transferencia.
ii. Adsorción de iones flúor sobre la superficie de la partícula.
iii. Los iones flúor adsorbidos probablemente intercambien con elementos estructurales dentro del adsorbente dependiendo de la química de los sólidos o de los iones que son transferidos a la superficie interna por materiales porosos (difusión intrapartícular).

Algunas consideraciones requieren ser tomadas en cuenta en la capacidad de adsorción, pH, tempo de remoción, estabilidad del adsorbente, regeneración y capacidad de carga en presencia de otros aniones y cationes y finalmente el costo.

Una gran variedad de adsorbentes han sido usados para la remoción de flúor en agua. Estos incluyen alúmina activada y alúmina recubierta, óxidos de tierra rara, silica recubierta, materiales de carbón, sólidos de desecho industrial como lodo rojo y catalizadores usados, biosorbentes, arcilla y suelos[50].

2.6.4.1 Adsorción de flúor utilizando hidroxiapatita.

La hidroxiapatita, según los resultados obtenidos de algunas investigaciones revelan que es un material adsorbente adecuado para eliminar los iones F^- del agua[51].

La gradual asimilación del flúor en la hidroxiapatita puede deberse más al intercambio iónico que a la difusión intrapartícula. El intercambio del flúor con algunos elementos de la hidroxiapatita le da a ésta una gran capacidad de adsorción.

En solución, el flúor primero es adsorbido sobre la superficie de la hidroxiapatita y el flúor adsorbido tiene un intercambio con los grupos OH^- más cercanos a la superficie de la hidroxiapatita y luego tiene un intercambio con los grupos OH^- móviles dentro de las

partículas de la hidroxiapatita, motivo por el cual tiene una alta asimilación para el flúor. La hidroxiapatita puede adsorber más del 90% del flúor a pH natural[52].

Shan Gao y colaboradores afirman que la cantidad de flúor adsorbido sobre la hidroxiapatita depende de la dosis del adsorbente, la concentración de flúor inicial, pH, tiempo de contacto y temperatura. En sus investigaciones encontraron que un incremento en la concentración inicial de flúor o tiempo de contacto puede resultar en un incremento en la capacidad de adsorción, por otro lado una alta dosis de adsorbente podría conducir a un decremento en la capacidad de adsorción. Una adsorción óptima se obtiene en un rango de pH inicial de 5 a 6 y la reacción de adsorción es espontánea y endotérmica. La capacidad de adsorción máxima calculada es de 2311 mgF^-/Kg HAP[53].

Otras investigaciones dicen que la máxima adsorción de la hidroxiapatita sintética esta en 4700 mgF^-/Kg HAP a un rango de pH entre 5 y 7.3. Además encontraron que una solución alcalina de pH=10 podría remover parcialmente los iones flúor de la hidroxiapatita[54].

Existe un estudio donde se formó un composito precipitando hidroxiapatita sobre quitina (n-HApCh), esto con la finalidad de mejorar las propiedades físicas y mecánicas de la hidroxiapatita la cual suele ser quebradiza. Este composito logró una capacidad de adsorción de 2840 mgF^-/Kg n-HApCh. La remoción de flúor está influenciada por el pH del medio, adsorbe selectivamente iones flúor en la presencia de aniones coexistentes excepto bicarbonato. Las ventajas de este composito son; su biocompatibilidad, bajo costo y puede ser utilizado efectivamente como agente removedor de iones flúor[55].

Para las condiciones socioeconómicas de México los métodos de alto costo no son factibles. Los métodos basados en coagulación- precipitación implican la adición de químicos al agua, los cuales podrían dejar residuos en ella, por lo que tampoco son recomendables para el medio mexicano[56]. Por tal, la adsorción se muestra como una alternativa adecuada para la remoción de flúor.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

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.

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.

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.