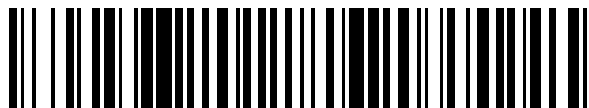


19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11) Número de publicación: **2 500 042**

21) Número de solicitud: 201330262

51) Int. Cl.:

B01J 20/16 (2006.01)**B01J 20/30** (2006.01)**C02F 1/28** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22) Fecha de presentación:

26.02.2013

43) Fecha de publicación de la solicitud:

29.09.2014

Fecha de la concesión:

29.06.2015

45) Fecha de publicación de la concesión:

06.07.2015

56) Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070141

73) Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (75.0%)****C/ Serrano, nº 117****28006 MADRID (Madrid) ES y****ADDIS ABABA UNIVERSITY (25.0%)**

72) Inventor/es:

GÓMEZ-HORTIGÜELA SAINZ, Luis;**PÉREZ PARIENTE, Jaquín;****DÍAZ CARRETERO, Isabel y****CHEBUDE, Yonas**

74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier54) Título: **Material compuesto de estilbita-nanohidroxiapatita, procedimiento de preparación y utilización para la eliminación de fluoruro del agua**

57) Resumen:

La presente invención se refiere a un material compuesto basado en una zeolita natural rica en Calcio, estilbita, en cuya superficie se hace crecer de manera controlada hidroxiapatita de tamaño nanométrico, al procedimiento mediante el cual se obtiene dicho material compuesto, así como a su aplicación en la eliminación de fluoruro del agua con fines de potabilización.

Como consecuencia de las citadas características particulares de los cristales de hidroxiapatita, ésta posee una capacidad intrínseca (en base a peso de hidroxiapatita) de eliminación de fluoruro extremadamente elevada lo cual, unido al bajo coste y fácil accesibilidad de los materiales empleados en su preparación, así como a la facilidad del procedimiento, convierte estos materiales en candidatos idóneos para su empleo en la eliminación de fluoruro de aguas ricas en este contaminante.

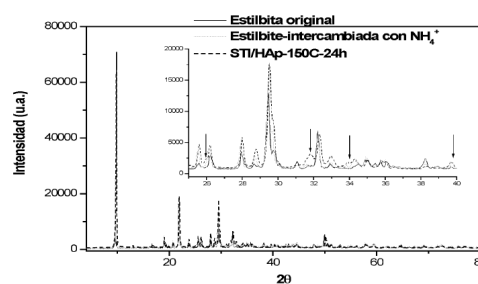


FIG. 1

ES 2 500 042 B1

DESCRIPCIÓN

Material compuesto de estilbita-nanohidroxiapatita, procedimiento de preparación y utilización para la eliminación de fluoruro del agua

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se sitúa principalmente en el sector de los productos minerales no metálicos y en el sector de la química, ya que se refiere a un material compuesto formado por cristales de nanohidroxiapatita crecidos sobre la superficie de la zeolita natural estilbita, que presenta una alta capacidad de eliminación de fluoruro, y a su procedimiento de obtención.

Adicionalmente, se sitúa también en el sector del tratamiento de aguas, dentro de un marco medioambiental benigno al emplear materiales naturales y no perjudiciales para el medio ambiente, ya que las características del material compuesto y su preparación, lo convierten en una alternativa idónea para el tratamiento de eliminación de fluoruro en aguas.

ESTADO DE LA TÉCNICA

20

El agua representa una materia prima esencial para el desarrollo de la vida. La composición química del agua procedente de diversas fuentes naturales constituye el principal factor que determina su finalidad: en industria, en agricultura, o para uso doméstico (incluyendo agua para beber). A pesar de que el agua procedente del subsuelo implica únicamente un 0,6% del total de agua disponible en la corteza terrestre, ésta supone el principal suministro de agua para beber.

El ión fluoruro (F^-) constituye uno de los aniones más abundantes en aguas del subsuelo de todo el mundo. El fluoruro está presente en rocas y suelos de la corteza terrestre. En este contexto, la presencia de fluoruro en aguas del subsuelo procede fundamentalmente de la disolución parcial de minerales que contienen fluoruro, principalmente fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlFPO_6) y fluoroapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$), presentes en las rocas del subsuelo.

La presencia de fluoruro en agua para beber puede ser beneficiosa o perjudicial para la salud en función de su concentración. En concentraciones en agua entre 0,4 y 1,0 mg/L, el fluoruro es beneficioso, especialmente en niños de menos de 8 años, para la calcificación

del esmalte dental. Por el contrario, una ingesta elevada de fluoruro puede dar lugar a fluorosis dental y/o esquelética. Así pues, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció el valor límite máximo de concentración de fluoruro en aguas para consumo humano en 1,5 mg/L (WHO, Guidelines for drinking water quality, 1985, Vol. 3, 1-2, World Health Organization, Geneva).

Elevadas concentraciones de fluoruro están frecuentemente presentes en aguas del subsuelo donde el tiempo de contacto entre el agua y los minerales ricos en F es mayor, especialmente en Norteamérica, África, sobre todo en la zona del Valle del Rift, y Asia. En España, en concreto en la zona norte de Tenerife, también se han observado elevadas concentraciones de fluoruro en aguas y casos asociados de fluorosis. Por tanto, el desarrollo de tecnologías, preferiblemente de bajo coste y no perjudiciales para el medio ambiente, para la eliminación de fluoruro de agua por debajo del límite establecido por la OMS representa hoy en día un objetivo vital a nivel mundial.

En la actualidad existen diversas tecnologías para la eliminación de fluoruro de agua; sin embargo, no existe un acuerdo ampliamente aceptado sobre la más conveniente. Las tecnologías existentes incluyen precipitación-coagulación, procesos basados en membranas, métodos de intercambio iónico, y métodos de adsorción (S. Jagtap, M. K. Yenkie, N. Labhsetwar, S. Rayalu, Chem. Rev. 112 (2012) 2454-2466).

En los métodos de adsorción el fluoruro se elimina por adsorción en diversos tipos de materiales (adsorbentes). Estos métodos son los más prometedores debido a su bajo coste y facilidad de operación, elevada eficacia, fácil accesibilidad, respeto al medioambiente, y reciclado de los adsorbentes.

La principal cuestión en la implantación de los métodos de adsorción es la selección del material adsorbente adecuado. La evaluación de un adsorbente implica la consideración de su capacidad de adsorción en disoluciones diluidas, pH, tiempo de eliminación, estabilidad del adsorbente, capacidad de regeneración, posibles interferencias con otros iones, y por supuesto, su coste y accesibilidad. Se ha estudiado una gran variedad de materiales sintéticos y naturales, incluyendo alúminas activadas e impregnadas, óxidos de tierras raras, arcillas y otros materiales derivados de suelos, sílices impregnadas, materiales carbonosos, materiales basados en Calcio, materiales de desechos industriales, zeolitas o biopolímeros naturales. Sin embargo, al disminuir la concentración de fluoruro en el agua (a concentraciones reales presentes en aguas del subsuelo, en general menor de 10 mg/L),

muchos de estos materiales pierden parcialmente su capacidad de eliminar fluoruro, y frecuentemente no son capaces de reducir la concentración de fluoruro por debajo del límite de 1,5 mg/L. Además, en ocasiones, liberan especies al agua que pueden resultar perjudiciales.

5

Uno de los adsorbentes más ampliamente usados es la hidroxiapatita (HAp, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), debido a su capacidad para intercambiar iones hidróxido por fluoruro, que ha sido ampliamente discutido en la bibliografía, especialmente debido a su bajo coste y elevada eficacia. Estudios iniciales demostraron la capacidad de la HAp de reducir la concentración de fluoruro por debajo de 1,5 mg/L. Se observó además que la capacidad de eliminación de fluoruro de la HAp depende del tamaño de partícula: la capacidad de eliminación aumentaba con la reducción del tamaño de partícula. El principal mecanismo de eliminación de fluoruro por parte de la HAp transcurre a través de la sustitución isomórfica del hidróxido por fluoruro en la red cristalina debido a su misma carga eléctrica y similar radio iónico, unido a la mayor estabilidad de la fluoroapatita. Asumiendo este mecanismo, la capacidad teórica máxima de eliminación de fluoruro sería de 37,8 mg de F^- /g de HAp. No obstante, en la red cristalina de la HAp, los iones hidróxido se encuentran en el centro de canales de 6 miembros, y por tanto la difusión a través de estos canales y la consiguiente sustitución isomórfica por fluoruro está parcialmente restringida, lo que explica la mayor capacidad intrínseca de eliminación observada a menores tamaños de partícula. En este sentido, la disminución del tamaño de partícula de la HAp a la escala nanométrica debería conllevar una notable mejora de la capacidad de eliminación. De hecho, se han observado elevadas capacidades de eliminación para nanohidroxiapatitas (nHAp), con capacidades en general entre 1 y 2 mg de F^- /g de HAp. En todo caso, estos valores de capacidad son sensiblemente inferiores al máximo teórico de 37,8 mg(F^-)/g, suponiendo menos de un 10% de sustitución del hidróxido presente en la HAp, poniendo de manifiesto de nuevo los problemas difusionales.

No obstante, el tamaño nanométrico de estas HAp implica que su empleo en aplicaciones reales puede dar lugar a caídas de presión significativas durante los procesos de filtración, lo cual resulta un inconveniente importante. Para evitar esto, Sundaram y colaboradores prepararon materiales compuestos de HAp y biopolímeros como quitosano o quitina (C. Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, *BioresourceTechn.* 99 (2008) 8226-8230. 2. C. Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, *J. Haz. Mater.* 172 (2009) 147-151), los cuales pueden ser preparados en cualquier forma deseada, dando lugar a razonables capacidades de eliminación.

35

Todos estos estudios demuestran que la nHAp es capaz de eliminar fluoruro por debajo del límite establecido por la OMS, si bien la capacidad es baja comparada con la máxima teórica, debido a las restricciones difusionales. Una reducción del tamaño de partícula supondrá una mejora de la capacidad intrínseca de eliminación de la HAp. En este contexto se centra la presente invención, que supone un método de preparación de nanohidroxiapatita de muy elevada capacidad de eliminación, empleando una zeolita natural, estilbita, como fuente de Calcio y agente modulante del crecimiento de la HAp, dando lugar así a un material compuesto zeolita-HAp.

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos con una estructura tridimensional definida formada por tetraedros de Si y Al. El ordenamiento tridimensional de estas unidades da lugar a la formación de muy diversas estructuras microporosas. La incorporación de Al^{+3} en la red inorgánica zeolítica genera una carga negativa en la red que es compensada por la presencia de cationes en los poros y/o cavidades. Estas especies (cationes extrarreticulares) no forman enlace con la red, y por tanto pueden ser intercambiadas por otros cationes.

Las zeolitas pueden tener origen natural, se encuentran frecuentemente en zonas volcánicas de todo el mundo, o pueden ser sintetizadas en el laboratorio. Una de las zeolitas naturales más comunes es la estilbita, que posee una estructura tipo STI. Etiopía es un país rico en zeolitas naturales, entre ellas del mineral de estilbita. En el curso de diversas investigaciones con este mineral, llevados a cabo por los inventores de esta solicitud de patente, se observó que esta zeolita libera el Ca^{2+} presente en sus cavidades por intercambio catiónico de manera muy lenta y controlada. Esto se debe a la topología particular de esta estructura, con canales de relativamente pequeño tamaño que hacen la difusión de los cationes de Ca hacia el exterior del cristal muy difícil. Por tanto, esta zeolita se puede emplear como liberador de iones Ca^{2+} de manera lenta y controlada, lo que podría dar lugar a una cristalización de HAp, en presencia de iones PO_4^{3-} y en las condiciones adecuadas, con tamaño de partícula muy pequeño y controlable, lo que supondría un aumento en su capacidad de eliminación de fluoruro. Existe en la bibliografía un precedente de cristalización de HAp sobre la superficie de una zeolita sintética, en este caso en la zeolita A (LTA), empleando el Ca^{2+} procedente del interior de la zeolita extraído por intercambio con iones NH_4^+ (Y.Watanabe, Y.Moriyoshi, Y.Suetsugu, T.Ikoma, T.Kasama, T. Hashimoto, H.Yamada, J.Tanaka, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 1395-1397; Y.Watanabe, T.Ikoma, Y.Suetsugu, H.Yamada, K.Tamura, Y.Komatsu, J. Tanaka, Y.Moriyoshi, J. Eur. Cer. Soc. 26 (2006) 469-474). La principal aplicación de este procedimiento de preparación

de HAp sobre la superficie de la zeolita es conseguir un recubrimiento total de la superficie con el objetivo de que iones radiactivos u otros contaminantes queden retenidos en su interior sin riesgo de ser liberados (Y.Watanabe, T.Ikoma, Y.Suetsugu, H.Yamada, K.Tamura, Y.Komatsu, J. Tanaka, Y.Moriyoshi, J. Eur. Cer. Soc. 26 (2006) 481-486; 5 Y.Watanabe, T.Ikoma, H.Yamada, Y.Suetsugu, Y.Komatsu, G. W. Stevens, Y.Moriyoshi, J.Tanaka, ACS Appl.Mater.Inter. 1 (2009) 1579-1584).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10 La invención se refiere en un primer aspecto a un material compuesto de estilbita-nanohidroxiapatita, en adelante material de la invención, que comprende:

-una zeolita estilbita con una topología formada por canales de pequeño tamaño con diámetros de 0,50 x 0,47 nm y 0,27 x 0,56 nm, y

-cristales de HAp con un porcentaje de hidróxidos intercambiables de al menos un 10%.

15

Un segundo objeto de la invención lo constituye el procedimiento para la obtención del material de la invención, en adelante procedimiento de la invención, que comprende un intercambio catiónico controlado del Ca^{2+} de la zeolita estilbita, y posterior precipitación de HAp en presencia de una fuente de fósforo sobre la superficie de la zeolita.

20

Un tercer objeto de la invención lo constituye el empleo del material de la invención para la eliminación de fluoruro en agua.

Descripción detallada de la invención

25

La presente invención se basa en la observación de que la formación de cristales de HAp de tamaño nanométrico, con muy elevada capacidad de eliminación de fluoruro, es particular de una zeolita natural estilbita procedente de Etiopía, si ésta se utiliza como fuente de Calcio y agente modulante del crecimiento de la HAp en presencia de iones PO_4^{3-} y en unas 30 condiciones de preparación específicas (ver Ejemplos 2 a 10), que permiten obtener un material compuesto estilbita-HAp con utilidad para la eliminación de fluoruro de aguas (ver Ejemplos 11 a 21) y que presenta, adicionalmente, capacidad de regeneración (ver Ejemplos 21 y 22).

35

Las ventajas técnicas del material compuesto descrito en la presente invención como adsorbente de fluoruro son:

a) Emplea un recurso natural mineral de muy bajo coste como fuente de Ca.

b) Maximiza la efectividad de eliminación de fluoruro en base al contenido en P, que supone el elemento de mayor coste económico de los empleados, gracias a la optimización de la capacidad intrínseca (en base a peso en P o HAp) de la HAp preparada, que implica que la proporción de HAp efectiva en el intercambio aniónico (parte externa) con respecto a la inerte (parte interna) es alta.

c) Evita los problemas de caídas de presión durante el filtrado en aplicaciones reales mencionados anteriormente, asociados al tamaño de partícula de HAp, debido a que los cristales de HAp están adheridos a la superficie de la zeolita.

d) Presenta una elevada capacidad de eliminación de fluoruro a bajas concentraciones (en torno a 5 mg/L) y en valores de pHs naturales del agua, gracias al control del tamaño de la HAp debido a la topología particular de la estilbita, con canales donde el intercambio del Ca está restringido.

Tal como se utiliza en la presente invención, el término zeolita estilbita se refiere a un aluminosilicato microporoso cristalino con una estructura tridimensional definida, formada por tetraedros de Si y Al que comparten vértices de oxígeno y que comprende una mezcla de sodio y calcio, con grupo espacial monoclinico $C2/m$ y fórmula $\text{NaCa}_4\text{Al}_9\text{Si}_{28}\text{O}_{72}$. La topología estructural de la estilbita está compuesta por dos sistemas de canales perpendiculares de 10 (en la dirección [100], con diámetro de 0,50 x 0,47 nm) y 8 (en la dirección [001], con diámetro de 0,27 x 0,56 nm) miembros.

Constituye el primer objeto de la presente invención un material compuesto de estilbita-nanohidroxiapatita, con alta capacidad de adsorción de fluoruro, y capacidad de regeneración, que comprende:

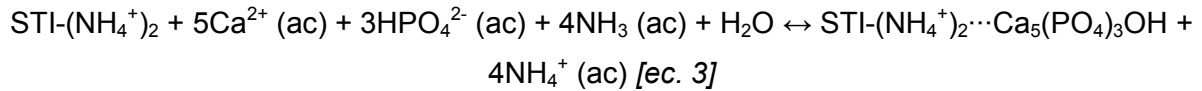
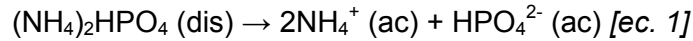
-una zeolita estilbita con una topología formada por canales de pequeño tamaño con diámetros de 0,50 x 0,47 nm y 0,27 x 0,56 nm, y

-cristales de HAp con un porcentaje de hidróxidos intercambiables de al menos un10%.

Un ejemplo concreto de una zeolita estilbita es la zeolita estilbita natural obtenida de minas de Etiopía, que posee un contenido en Ca^{2+} de 5,23% en peso, y una composición molar de la celda unidad de la zeolita $(\text{Na}_{0.94} \text{K}_{0.06}) (\text{Ca}_{3.5} \text{Mg}_{0.18}) \text{Al}_{8.6} \text{Si}_{27.4} \text{O}_{72}$.

Un segundo objeto de la invención lo constituye el procedimiento para la obtención del material de la invención, que comprende un intercambio catiónico controlado del Ca^{2+} de la zeolita estilbita, y posterior precipitación de HAp en presencia de una fuente de fósforo sobre

la superficie de la zeolita, según ecuaciones 1 a 3 (ac. se refiere a en disolución acuosa):



5

En un aspecto de la invención, el procedimiento de la invención comprende los siguientes pasos:

- a) molido de la zeolita estilbita, tamizado a través de tamices con mallas de 200 y 120 y selección de la fracción con tamaño de partícula menor de 0,125 mm,
- b) mezclado de la zeolita estilbita con una fuente de fósforo en una relación comprendida entre 10 g (zeolita)/30 ml (disolución) y 1 g (zeolita)/30 ml (disolución) y agitado durante un período de tiempo comprendido entre 5 y 15 minutos,
- c) ajuste del pH de la mezcla hasta valores comprendidos entre 8,5 y 10,0, incluidos ambos límites, empleando una disolución acuosa de NH_3 al 25%,
- d) aplicación de un tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 15°C y 170°C, incluidos ambos límites, y durante tiempos que abarcan desde las 0,5 hasta las 120 horas, incluidos ambos límites,
- e) separación del sólido de la disolución por filtración y lavado con agua destilada empleando una relación 1 litro de agua/2 g de sólido, y
- f) secado del sólido.

10

15

20

25

Se entiende por mezcla de síntesis el producto mezcla de zeolita estilbita molida y tamizada junto con la fuente de fosforo y en el que se ha ajustado el pH utilizando una disolución acuosa de NH_3 al 25%.

En un aspecto de la invención, la temperatura que se le aplica a la mezcla de síntesis durante el tratamiento térmico del paso d) es igual o superior a 60°C.

30

En otro aspecto de la invención, la temperatura que se le aplica a la mezcla de síntesis durante el tratamiento térmico del paso d) es inferior a 60°C e igual o superior a 40°C.

En otro aspecto de la invención, la temperatura que se le aplica a la mezcla de síntesis durante el tratamiento térmico del paso d) es inferior a 40°C e igual o superior a 15°C.

35

En una realización preferida:

- a) una zeolita natural estilbita procedente de minas de Etiopía se muele con un molino de discos, y se tamiza hasta alcanzar partículas comprendidas en el rango entre 0,074 y 0,125 mm,
- b) la fuente de fósforo es fosfato amónico dibásico $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ con una concentración 1M, que se mezcla en una relación 2 g (zeolita)/30 mL (disolución), y se mantiene con agitación durante un período de 10 minutos en un bote de polipropileno,
- c) el ajuste del pH del medio de preparación del material compuesto se realiza a un valor de 9,0, utilizando una disolución acuosa de NH_3 al 25%,
- d) la aplicación del tratamiento térmico se realiza durante 19 horas a una temperatura de 23°C,
- e) la separación del sólido de la disolución se realiza por filtración a vacío, y el lavado con agua destilada en una relación de 1 L por cada 2 g de sólido obtenido, y
- f) el secado del sólido es al aire.

En otra realización preferida:

- a) una zeolita natural estilbita procedente de minas de Etiopía se muele con un molino de discos, y se tamiza hasta alcanzar partículas comprendidas en el rango entre 0,074 y 0,125 mm,
- b) la fuente de fósforo es fosfato amónico dibásico $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ con una concentración 1M, que se mezcla en una relación 2 g (zeolita)/30 mL (disolución), y se mantiene con agitación durante un período de 10 minutos en un bote de polipropileno,
- c) el ajuste del pH del medio de preparación del material compuesto se realiza a un valor de 9,02, utilizando una disolución acuosa de NH_3 al 25%,
- d) la aplicación del tratamiento térmico se realiza durante 6 horas a una temperatura de 23°C,
- e) la separación del sólido de la disolución se realiza por filtración a vacío, y el lavado con agua destilada en una relación de 1 L por cada 2 g de sólido obtenido, y
- f) el secado del sólido es al aire.

El tercer objeto de la presente invención lo constituye el empleo del material de la invención para la eliminación de fluoruro en agua.

En un aspecto de la invención, el empleo del material de la invención para la eliminación de fluoruro en agua comprende las siguientes etapas:

- i) preparación del material compuesto según el procedimiento de la invención,
- ii) contacto en agitación del material de la invención con aguas que tienen una concentración inicial de fluoruro comprendida entre 4 y 20 mg/L y pH entre 6 y 8,5, a una

relación comprendida entre 2 y 50 g de material por litro de agua a tratar, durante un periodo de tiempo comprendido entre 0,5 y 20 horas, y

iii) regeneración del material de la invención mediante tratamiento con una disolución de NaOH a pH=11 en agitación, durante un período de tiempo comprendido entre 0,5 y 24 horas.

En una realización particular del empleo del material de la invención para la eliminación de fluoruro en agua, en la etapa ii) el contacto en agitación del material de la invención se realiza con aguas que comprenden una concentración inicial de fluoruro de 10,8 mg/L, y pH 8 a una relación de 10 g de material por litro de agua a tratar, durante un periodo de tiempo de 19 horas; y en la etapa iii) de regeneración del material de la invención, se utiliza una disolución de NaOH a pH=11 en agitación, durante un período de tiempo de 3 horas. (ver Ejemplos 21 y 22).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Patrones de difracción de Rayos X de la zeolita natural estilbita inicial (línea continua negra), de la estilbita intercambiada con NH_4^+ (línea continua gris) (condiciones de intercambio: disolución 1 M de NH_4Cl a 90°C durante 16 h) y del material compuesto STI/HAp obtenido por cristalización a 150°C durante 24 horas según el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 (línea punteada negra). Las flechas negras indican las difracciones asignadas a hidroxiapatita.

Figura 2. Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de Ángulo Mágico de ^{31}P del material compuesto STI/HAp obtenido con estilbita a 150°C durante 24 horas según el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 (línea negra) y a temperatura ambiente durante 19 horas según el procedimiento descrito en el Ejemplo 7 (línea gris), y del composite LTA/HAp obtenido con zeolita A a temperatura ambiente durante 8 horas según el procedimiento descrito en el Ejemplo 10 (línea negra punteada).

Figura 3. Mapeo de los diferentes elementos (por EDX-TEM) e imágenes de microscopio electrónico de transmisión del material compuesto STI/HAp preparado por cristalización a temperatura ambiente durante 19 horas según el procedimiento descrito en el Ejemplo 7.

Figura 4. Concentración de fluoruro en equilibrio (en mg/L) en función de la dosis de adsorbente (del total del material compuesto, en g/L) (calculada según ecuación 5) del

material obtenido a temperatura ambiente durante 19 horas según el procedimiento descrito en el Ejemplo 7. Condiciones de defluoración según Ejemplo 17: $[F]_0 = 5 \text{ mg/L}$; Tiempo = 19 h; pH (autógeno) = 7.5-8.5). La línea punteada negra indica el límite de 1,5 mg/L establecido por la OMS.

5

Figura 5. Capacidad intrínseca de defluoración de hidroxiapatita (en mg de (F^-) /g de HAp) (calculada según ecuación 6) en función de la dosis de adsorbente total (incluyendo todo el material compuesto, en g/L) (arriba) y en función de la dosis intrínseca de HAp (incluyendo sólo la cantidad de HAp, en g/L) del material STI/HAp obtenido a temperatura ambiente durante 19 horas (Ejemplo 7). Condiciones de defluoración según Ejemplo 17: $[F]_0 = 5 \text{ mg/L}$; Tiempo = 19 h; pH (autógeno) = 7.5-8.5).

Figura 6. Concentración de fluoruro en equilibrio (en mg/L) en función de la dosis intrínseca de HAp (incluyendo sólo la cantidad de HAp, en g/L) del material compuesto obtenido a partir de la estilbita (cristalizado a temperatura ambiente durante 19 horas según el procedimiento descrito en el Ejemplo 7). Condiciones de defluoración según Ejemplo 17: $[F]_0 = 5 \text{ mg/L}$; Tiempo = 19 h; pH (autógeno) = 7.5-8.5). La línea punteada negra indica el límite de 1,5 mg/L establecido por la OMS.

Figura 7. Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de Ángulo Mágico de ^{31}P del material adsorbente obtenido a temperatura ambiente durante 19 horas según el procedimiento descrito en el Ejemplo 7, tras el proceso de eliminación de fluoruro. Condiciones de defluoración según Ejemplo 17: $[F]_0 = 5 \text{ mg/L}$; Tiempo = 19 h; pH (autógeno) = 7.5-8.5).

25

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

A continuación se describen varios ejemplos que ilustran los detalles de la preparación de varios materiales objeto de la presente patente, de los tratamientos de eliminación de fluoruro del agua de los mismos en diversas condiciones, y de regeneración de materiales, que no limitan sin embargo la presente invención.

Ejemplo 1: Caracterización de la zeolita natural estilbita procedente de Etiopía.

La zeolita natural estilbita procedente de Etiopía posee la composición indicada en la Tabla

1, donde cabe resaltar el elevado contenido en Ca^{2+} de 5,23% en peso. La composición molar de la celda unidad de la zeolita, incluyendo únicamente los elementos más abundantes y asumiendo que forman parte de la red zeolítica STI, es $(\text{Na}_{0.94} \text{K}_{0.06}) (\text{Ca}_{3.5} \text{Mg}_{0.18}) \text{Al}_{8.6} \text{Si}_{27.4} \text{O}_{72}$. El difractograma de rayos X (Figura 1, línea negra) indica que se trata del mineral estilbita con una elevada pureza.

Tabla 1. Composición de la zeolita natural estilbita (medida por ICP, en % en peso) procedente de Etiopía empleada como fuente de Ca^{2+} .

Al	B	Ba	Ca	Mg	Fe	K	Li
8,6690	0,8119	0,0025	5,2300	0,1565	0,4251	0,0952	0,5091
Mn	Na	Nb	Si	Sr	Ti	V	Zr
0,0110	0,7988	0,0113	29,5000	0,0034	0,1125	0,0005	0,0015

Ejemplo 2: Preparación del material compuesto STI/HAp por cristalización a 150°C durante 24 horas.

Se añaden 2,00 g de zeolita estilbita tamizada (tamaño de partícula entre 0,074 y 0,125 mm) a 30 mL de disolución 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y se agita (agitación magnética) durante 10 minutos. A continuación se mide el pH, que da un valor de 8,00. Seguidamente se añade una disolución acuosa de NH_3 al 25% hasta alcanzar un pH de 9,04. Se extrae el agitador magnético, y la mezcla se introduce en una funda de vidrio, y ésta en un autoclave de 100 mL.

Se coloca el autoclave en una estufa a 150°C en régimen estático durante 24 horas. El producto resultante se filtra y se lava con abundante agua destilada, obteniendo 1,88 g de un sólido blanco.

Los materiales obtenidos en los Ejemplos 2 a 10, se analizan por Difracción de Rayos X (DRX), Resonancia Magnética Nuclear de Ángulo Mágico de Fósforo (MAS-RMN), Microscopía Electrónica de Transmisión con analizador por Energía Dispersiva de Rayos X (TEM-EDX) y Análisis Químico Elemental por Acoplamiento Inductivo de Plasma (ICP). El contenido (en porcentaje en peso) de HAp de los materiales se calcula a partir del contenido en P obtenido del Análisis Elemental (% peso P (ICP)), siguiendo la ecuación 4:

$$(\% \text{ peso HAp}) = (\% \text{ peso P (ICP)}) \cdot \frac{502}{93} \quad [\text{Ec. 4}]$$

donde 502 es el peso molecular total de la HAp, y 93 es el peso molecular del P en la HAp ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$).

El difractograma del sólido obtenido (línea punteada negra) se presenta en la Figura 1 junto con el de la zeolita estilbita inicial (línea continua negra) y ésta intercambiada con NH_4^+ (línea continua gris). Se observa claramente que la estructura de la zeolita se preserva durante el tratamiento térmico. Además, se observan picos adicionales en torno a ángulos 2θ de 26, 32, 34 y 40 grados que se asignan a la formación de cristales de HAp, demostrando la formación de ésta con la presente metodología de preparación.

En la Figura 2 se muestra el espectro de MAS-RMN de estado sólido de ^{31}P de este material (línea negra), donde se observa una señal simétrica a 2,7 ppm que es característica del P en la HAp, demostrando la formación de la misma en el material.

Ejemplo 3: Preparación del material compuesto STI/HAp por cristalización a 150°C durante 6 horas.

Se añaden 2,00 g de zeolita estilbita tamizada (tamaño de partícula entre 0,074 y 0,125 mm) a 30 mL de disolución 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y se agita (agitación magnética) durante 10 minutos. A continuación se mide el pH, que da un valor de 8,05. Seguidamente se añade una disolución acuosa de NH_3 al 25% hasta alcanzar un pH de 9,02. Se extrae el agitador magnético, y la mezcla se introduce en una funda de vidrio, y ésta en un autoclave de 100 mL. Se coloca el autoclave en una estufa a 150°C en régimen estático durante 6 horas. El producto resultante se filtra y se lava con abundante agua destilada, obteniendo 1,90 g de un sólido blanco.

El difractograma de Rayos X demuestra la resistencia de la estructura zeolítica al proceso de cristalización de la HAp. No obstante, no es posible observar claramente distinguidos los picos asociados a la HAp, posiblemente debido a su menor concentración en el sólido y su solapamiento con las difracciones de la zeolita.

Ejemplo 4: Preparación del material compuesto STI/HAp por cristalización a 60°C durante 2 horas.

Se añaden 2,00 g de zeolita estilbita tamizada (tamaño de partícula entre 0,074 y 0,125 mm) a 30 mL de disolución 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y se agita (agitación magnética) durante 10

minutos. A continuación se mide el pH, que da un valor de 7,92. Seguidamente se añade NH_3 al 25% hasta alcanzar un pH de 9,01. Se extrae el agitador magnético, y la mezcla se introduce en una funda de vidrio, y ésta en un autoclave de 100 mL.

- 5 Se coloca el autoclave en una estufa a 60°C en régimen estático durante 2 horas. El producto resultante se filtra y se lava con abundante agua destilada, obteniendo 1,92 g de un sólido blanco.

10 El difractograma de Rayos X demuestra la resistencia de la estructura zeolítica al proceso de cristalización de la HAp. No obstante, no es posible observar claramente distinguidos los picos asociados a la HAp, posiblemente debido a su menor concentración en el sólido y su solapamiento con las difracciones de la zeolita.

15 **Ejemplo 5: Preparación del material compuesto STI/HAp por cristalización a 60°C durante 6 horas.**

Se añaden 2,00 g de zeolita estilbita tamizada (tamaño de partícula entre 0,074 y 0,125 mm) a 30 mL de disolución 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y se agita (agitación magnética) durante 10 minutos. A continuación se mide el pH, que da un valor de 7,93. Seguidamente se añade
20 una disolución acuosa de NH_3 al 25% hasta alcanzar un pH de 9,00. Se extrae el agitador magnético, y la mezcla se introduce en una funda de vidrio, y ésta en un autoclave de 100 mL.

Se coloca el autoclave en una estufa a 60°C en régimen estático durante 6 horas. El
25 producto resultante se filtra y se lava con abundante agua destilada, obteniendo 1,94 g de un sólido blanco.

El difractograma de Rayos X demuestra la resistencia de la estructura zeolítica al proceso de cristalización de la HAp. No obstante, no es posible observar claramente distinguidos los
30 picos asociados a la HAp, posiblemente debido a su menor concentración en el sólido y su solapamiento con las difracciones de la zeolita.

35 **Ejemplo 6: Preparación del material compuesto STI/HAp por cristalización a temperatura ambiente (23°C) durante 6 horas.**

Se añaden 2,00 g de zeolita estilbita tamizada (tamaño de partícula entre 0,074 y 0,125 mm)

a 30 mL de disolución 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y se agita (agitación magnética) durante 10 minutos. A continuación se mide el pH, que da un valor de 8,02. Seguidamente se añade una disolución acuosa de NH_3 al 25% hasta alcanzar un pH de 9,02. Se extrae el agitador magnético.

5

Se coloca el bote de polipropileno en un baño de agua para termostatar a temperatura ambiente en régimen estático durante 6 horas. El producto resultante se filtra y se lava con abundante agua destilada, obteniendo 1,90 g de un sólido blanco.

10 El difractograma de Rayos X demuestra la resistencia de la estructura zeolítica al proceso de cristalización de la HAp. No obstante, no es posible observar claramente distinguidos los picos asociados a la HAp, posiblemente debido a su menor concentración en el sólido y su solapamiento con las difracciones de la zeolita.

15 **Ejemplo 7: Preparación del material compuesto STI/HAp por cristalización a temperatura ambiente (23°C) durante 19 horas.**

Se añaden 2,00 g de zeolita estilbita tamizada (tamaño de partícula entre 0,074 y 0,125 mm) a 30 mL de disolución 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y se agita (agitación magnética) durante 10 minutos. A continuación se mide el pH, que da un valor de 8,03. Seguidamente se añade una disolución acuosa de NH_3 al 25% hasta alcanzar un pH de 9,02. Se extrae el agitador magnético.

25 Se coloca el bote de polipropileno en un baño de agua para termostatar a temperatura ambiente en régimen estático durante 19 horas. El producto resultante se filtra y se lava con abundante agua destilada, obteniendo 1,96 g de un sólido blanco.

Los difractogramas de Rayos X de este material confirman de nuevo la resistencia de la estructura zeolítica al tratamiento. No obstante, no es posible observar claramente distinguidos los picos asociados a la HAp, posiblemente debido a su menor concentración en el sólido y su solapamiento con las difracciones de la zeolita.

35 En la Figura 2 se muestra el espectro de MAS-RMN de estado sólido de ^{31}P de este material (línea gris). Se observa la misma señal que en el Ejemplo 2 (obtenido a 150°C, línea negra), a 2,7 ppm, característica del P en la HAp, demostrando la formación de la misma en el material. No obstante, en este caso se observa una mayor anchura de la banda (comparado

con el material preparado en el Ejemplo 2) y un hombro en torno a 0 ppm; ambas características se asocian a la naturaleza nanométrica de la HAp [C. Jäger, T. Welzel, W. Meyer-Zaika, and M. Epple, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 44 (2006) 573-580], lo que sugiere un menor tamaño de partícula de la HAp obtenida a menores temperaturas.

5

La Figura 3 presenta una imagen del microscopio electrónico de transmisión (arriba-izquierda) así como un mapeo por elementos (EDX) de la misma zona. Esta Figura demuestra claramente la cristalización de la HAp, cuyo elemento inequívocamente distinguible es el P (abajo-izquierda), adherida sobre la superficie de los cristales de la zeolita estilbita, cuyos elementos distinguibles son Si y Al (medio, izquierda y derecha, respectivamente). Por el contrario, el Ca^{2+} puede provenir tanto de la estilbita, que haya quedado sin intercambiar, como de la HAp (abajo-derecha).

10

Ejemplo 8: Preparación del material compuesto STI/HAp por cristalización a temperatura ambiente (23°C) durante 19 horas, usando una concentración de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,5 M.

15

Se añaden 2,00 g de zeolita estilbita tamizada (tamaño de partícula entre 0,074 y 0,125 mm) a 30 mL de disolución 0,5 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y se agita (agitación magnética) durante 10 minutos. A continuación se mide el pH, que da un valor de 8,01. Seguidamente se añade una disolución acuosa de NH_3 al 25% hasta alcanzar un pH de 9,00. Se extrae el agitador magnético.

20

Se coloca el bote de polipropileno en un baño de agua para termostatar a temperatura ambiente en régimen estático durante 19 horas. El producto resultante se filtra y se lava con abundante agua destilada, obteniendo 1,87 g de un sólido blanco.

25

El difractograma de Rayos X demuestra la resistencia de la estructura zeolítica al proceso de cristalización de la HAp. No obstante, no es posible observar claramente distinguidos los picos asociados a la HAp, posiblemente debido a su menor concentración en el sólido y su solapamiento con las difracciones de la zeolita.

30

Ejemplo 9: Preparación del material compuesto STI/HAp por cristalización a temperatura ambiente (23°C) durante 19 horas, usando pH de síntesis de 9,5.

35

Se añaden 2,00 g de zeolita estilbita tamizada (tamaño de partícula entre 0,074 y 0,125 mm)

a 30 mL de disolución 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y se agita (agitación magnética) durante 10 minutos. A continuación se mide el pH, que da un valor de 8,07. Seguidamente se añade una disolución acuosa de NH_3 al 25% hasta alcanzar un pH de 9,50. Se extrae el agitador magnético.

5

Se coloca el bote de polipropileno en un baño de agua para termostatar a temperatura ambiente en régimen estático durante 19 horas. El producto resultante se filtra y se lava con abundante agua destilada, obteniendo 1,98 g de un sólido blanco.

10

El difractograma de Rayos X demuestra la resistencia de la estructura zeolítica al proceso de cristalización de la HAp. No obstante, no es posible observar claramente distinguidos los picos asociados a la HAp, posiblemente debido a su menor concentración en el sólido y su solapamiento con las difracciones de la zeolita.

15

Ejemplo 10: Preparación del material compuesto LTA/HAp por cristalización a temperatura ambiente (23°C) durante 8 horas.

Se prepara un material a partir de la zeolita sintética A, siguiendo el procedimiento reportado en la bibliografía (Y.Watanabe, T.Ikoma, Y.Suetsugu, H.Yamada, K.Tamura, Y.Komatsu, J. Tanaka, Y.Moriyoshi, J. Eur. Cer. Soc. 26 (2006) 469-474). Inicialmente se intercambia la zeolita A con cationes Ca. Se añaden 5,00 g de zeolita A comercial en forma sódica sobre 1,5 L de disolución de CaCl_2 (Panreac) 0,5 M, y se agita magnéticamente durante 24 horas a temperatura ambiente. A continuación se filtra el sólido, y se lava con abundante agua destilada.

25

Se añaden 0,6 g de zeolita A intercambiada con Ca^{2+} sobre 40 mL de disolución 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y se agita (agitación magnética) durante 10 minutos. A continuación se mide el pH, que da un valor de 8,13. Seguidamente se añade una disolución acuosa de NH_3 al 25% hasta alcanzar un pH de 8,99. Se extrae el agitador magnético.

30

Se coloca el bote de polipropileno en un baño de agua para termostatar a temperatura ambiente en régimen estático durante 8 horas. El producto resultante se filtra y se lava con abundante agua destilada, obteniendo 0,57 g de un sólido blanco.

35

Los difractogramas de Rayos X demuestran la resistencia de la estructura zeolítica (LTA) al tratamiento. No obstante, no es posible observar claramente distinguidos los picos

asociados a la HAp, posiblemente debido a su menor concentración en el sólido y su solapamiento con las difracciones de la zeolita. En la Figura 2 se muestra el espectro de MAS-RMN de estado sólido de ^{31}P de este material (línea negra punteada), que es notablemente distinto al del material de invención. Se observa una señal ancha y asimétrica centrada a 2,7 ppm, característica del P en la HAp, demostrando la formación de la misma en el material. No obstante, en este caso se observa una banda ancha entre 0 y -20 ppm, que es característica del P en distintos entornos, con distintos grados de condensación. Estos resultados indican que el material compuesto preparado con la zeolita A es claramente diferente al de la presente invención obtenido con estilbita.

Ejemplo 11: Tratamiento de eliminación de fluoruro con el material del Ejemplo 2 a una dosis de 50 g/L con una concentración inicial de fluoruro de 4,3 mg/L.

De forma genérica para los Ejemplos 11 a 21, las disoluciones con concentraciones conocidas de fluoruro se prepararon a partir de una disolución patrón de NaF 0,1 M por dilución. Esta última se preparó pesando en balanza analítica (tras secado a 100°C durante la noche) la cantidad correspondiente de NaF (Aldrich, de grado analítico) y añadiendo un volumen determinado de agua (miliQ).

La concentración inicial y en el equilibrio (tras el proceso de eliminación) de fluoruro se han determinado por un electrodo selectivo de iones selectivo a fluoruro (Equipo pH&Ion-meterGLP 22 CRYSON). Este mismo equipo se empleó para analizar el pH inicial y de equilibrio de las disoluciones.

Se definen dos tipos de capacidades de eliminación de fluoruro. La capacidad total del adsorbente (C_{total}) se refiere a la masa total del material compuesto, que incluye la zeolita y la HAp, y se calcula siguiendo la ecuación 5. La capacidad intrínseca de la HAp (C_{HAp}) se refiere únicamente al porcentaje de HAp en el material compuesto, y se calcula siguiendo la ecuación 6.

$$C_{total} = \frac{[F]_0 - [F]_f}{Dosis\ total} \quad [ec.5]$$

$$C_{HAp} = \frac{[F]_0 - [F]_f}{Dosis\ total \cdot \frac{(\% \text{ peso HAp})}{100}} \quad [ec.6]$$

donde $[F]_o$ y $[F]_f$ se refieren a las concentraciones de fluoruro inicial y tras el tratamiento de eliminación, respectivamente, dadas en mg/L, la dosis total se refiere a la masa de adsorbente total (material compuesto, zeolita + HAp) por volumen de disolución a tratar, dada en g/L, y (% peso HAp) se refiere al porcentaje en peso de HAp en el material compuesto, calculado según ecuación 4. Ambas capacidades vienen dadas en mg de F^- /g (de adsorbente total o de HAp).

Se añade 1,00 g del material obtenido según el Ejemplo 2 a 20 mL de disolución de F^- de concentración conocida de 4,3 mg/L sobre un bote de polipropileno de 100 mL. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F^- de la disolución resultante en equilibrio.

Se observa así una concentración final de fluoruro en el equilibrio de 0,5 mg/L, que supone un porcentaje de eliminación del 89,4%, una capacidad de eliminación total de 0,08 mg(F^-)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de eliminación de la apatita de 0,66 mg(F^-)/g(HAp), del orden aunque ligeramente inferior a los valores reportados en la bibliografía para otras hidroxiapatitas. Este ejemplo demuestra que la HAp preparada por este procedimiento es capaz de reducir la concentración de fluoruro muy por debajo del límite establecido por la OMS (1,5 mg/L).

Ejemplo 12: Tratamiento de eliminación de fluoruro con el material del Ejemplo 3 a dosis de 25 y 50 g/L con una concentración inicial de fluoruro de 4,3 mg/L.

Se añade 0,50 ó 1,00 g (para obtener dosis de 25 y 50 g/L, respectivamente) del material obtenido según el Ejemplo 3 a 20 mL de disolución de F^- de concentración conocida de 4,3 mg/L sobre un bote de polipropileno de 100 mL. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F^- de la disolución resultante en equilibrio.

La concentración final de fluoruro en el equilibrio es de 1,3 y 0,5 mg/L para dosis de 25 y 50 g/L, respectivamente, que resultan en porcentajes de eliminación del 70,0 y 89,0%, capacidades de eliminación total de 0,12 y 0,08 mg(F^-)/g(adsorbente), y capacidades intrínsecas de eliminación de la apatita de 0,94 y 0,60 mg(F^-)/g(HAp), respectivamente. Este ejemplo demuestra claramente que la capacidad de eliminación aumenta al disminuir la dosis del adsorbente, un comportamiento ampliamente observado en anteriores estudios reportados. Una reducción de la dosis a la mitad (25 g/L) de este material aún conlleva el

cumplimiento del límite de concentración de la OMS.

Ejemplo 13: Tratamiento de eliminación de fluoruro con el material del Ejemplo 4 a una dosis de 25 g/L con una concentración inicial de fluoruro de 4,3 mg/L.

5

Se añade 0,50 g del material obtenido según el Ejemplo 4 a 20 mL de disolución de F^- de concentración conocida de 4,3 mg/L sobre un bote de polipropileno de 100 mL. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F^- de la disolución resultante en equilibrio.

10

La concentración en el equilibrio de fluoruro tras el proceso de eliminación es de 0,2 mg/L, que supone un porcentaje de eliminación del 94,3%, una capacidad de eliminación total de 0,16 mg(F^-)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de eliminación de la apatita de 3,28 mg(F^-)/g(HAp), superior a la de la mayoría de las hidroxiapatitas reportadas en la bibliografía. Este ejemplo demuestra que la HAp preparada a menores temperaturas de cristalización posee una capacidad de eliminación de fluoruro notablemente superior a la de las obtenidas a temperaturas mayores.

15

Ejemplo 14: Tratamiento de eliminación de fluoruro con el material del Ejemplo 5 a una dosis de 25 g/L con una concentración inicial de fluoruro de 4,3 mg/L.

20

Se añade 0,50 g del material obtenido según el Ejemplo 5 a 20 mL de disolución de F^- de concentración conocida de 4,3 mg/L sobre un bote de polipropileno de 100 mL. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F^- de la disolución resultante en equilibrio.

25

La concentración en el equilibrio de fluoruro tras el proceso de eliminación es de 0,5 mg/L, que supone un porcentaje de eliminación del 88,1%, una capacidad de eliminación total de 0,15 mg(F^-)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de eliminación de la apatita de 2,16 mg(F^-)/g(HAp). Estos resultados, comparados con los del Ejemplo 13, indican que mayores tiempos de cristalización de la HAp implican una reducción de su capacidad intrínseca para eliminar fluoruro, posiblemente debido a un crecimiento secundario de los cristales y así a una menor proporción de parte externa (eficiente) con respecto a parte interna (inerte). Por tanto, este ejemplo, junto con los anteriores, parece indicar que menores temperaturas y menores tiempos de cristalización dan lugar a HAp que son notablemente más eficientes para la eliminación de fluoruro.

30

35

Ejemplo 15: Tratamiento de eliminación de fluoruro con el material del Ejemplo 6 a dosis de 10 y 25 g/L con una concentración inicial de fluoruro de 5,0 ó 4,3 mg/L.

5 Se añade 0,50 g (para obtener una dosis de 25 g/L) del material obtenido según el Ejemplo 6 a 20 mL de disolución de F^- de concentración conocida de 4,3 mg/L sobre un bote de polipropileno de 100 mL. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F^- de la disolución resultante en equilibrio.

10 La concentración en el equilibrio de fluoruro tras el proceso de eliminación con esta dosis de 25 g/L es de 0,1 mg/L, que supone un porcentaje de eliminación del 98,2%, una capacidad de eliminación total de 0,17 mg(F^-)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de eliminación de la apatita de 4,64 mg(F^-)/g(HAp), demostrando de nuevo una clara mejora de la capacidad de la HAp al reducir la temperatura de cristalización a 23°C.

15

Se ensaya a continuación el mismo material a una dosis menor de 10 g/L, añadiendo 0,20 g de adsorbente (en lugar de 0,50 g) sobre 20 mL de una disolución de 5,0 mg/L (pH = 8,23). Se observa una concentración de fluoruro tras el proceso de eliminación de 1,6 mg/L, que supone un porcentaje de eliminación del 67,5%, una capacidad de eliminación total de 0,34 mg(F^-)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de eliminación de la apatita de 9,19 mg(F^-)/g(HAp), notablemente superior a las reportadas en la bibliografía para disoluciones diluidas de fluoruro (entre 5 y 10 mg/L).

20

Ejemplo 16: Tratamiento de eliminación de fluoruro con el material del Ejemplo 6 a dosis de 10 g/L con una concentración inicial de fluoruro de 5,0 mg/L, y un pH inicial ajustado a 6,06.

25 Se añade 0,20 g del material obtenido según el Ejemplo 6 a 20 mL de disolución de F^- de concentración conocida de 5,0 mg/L sobre un bote de polipropileno de 100 mL. Se añade entonces HCl 0,05 M hasta conseguir un pH final de 6,06. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F^- de la disolución resultante en equilibrio.

30

La concentración en el equilibrio de fluoruro tras el proceso de eliminación es de 0,8 mg/L, que supone un porcentaje de eliminación del 83,8%, una capacidad de eliminación total de 0,42 mg(F^-)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de eliminación de la apatita de 11,40 mg(F^-)/g(HAp). Al comparar este resultado con el del Ejemplo 15 a la misma dosis (10 g/L), se observa claramente que una disminución del pH de 8,23 (pH autógeno) a 6,06 conlleva

35

una clara mejora de la capacidad intrínseca de eliminación de la HAp, aumentando de 9,19 a 11,40 mg(F⁻)/g(HAp), respectivamente. Este comportamiento con respecto al pH se ha observado ampliamente en la bibliografía. No obstante, cabe resaltar que el pH de las aguas del subsuelo suele estar más bien en torno a 8, donde muchos adsorbentes no son efectivos, si bien los resultados de la presente invención indican que estos materiales compuestos sí lo son.

Ejemplo 17: Tratamiento de eliminación de fluoruro con el material del Ejemplo 7 a diferentes dosis con una concentración inicial de fluoruro de 5,0 mg/L.

Se añaden cantidades variables (0,0403 g, 0,0801 g, 0,1195 g, 0,1595 g, 0,1998 g) del material obtenido según el Ejemplo 7 a 20 mL de disolución de F⁻ de concentración conocida de 5,0 mg/L (para dosis de 2, 4, 6, 8 y 10 g/L, respectivamente) sobre un bote de polipropileno de 100 mL. Las mezclas se mantienen con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtran y se mide la concentración de F⁻ de las disoluciones resultantes en equilibrio.

En la Figura 4 se muestra la concentración final de F⁻ en función de la dosis total de adsorbente, donde se puede observar que la concentración final de F⁻ disminuye de manera prácticamente lineal al aumentar la dosis del adsorbente. El límite de 1,5 mg/L se supera para dosis totales de adsorbente entre 8 y 10 g/L. La Figura 5 muestra la relación entre la capacidad intrínseca de la HAp de este material, calculada según ecuación 6, en función de la dosis de adsorbente total (arriba) o en función de la dosis de HAp (abajo). Se observan valores de capacidad intrínseca de HAp muy elevados, entre 7 y 9 mg (F⁻)/g(HAp). Sorprendentemente, se observa únicamente una ligera disminución de la capacidad intrínseca de la HAp al aumentar la dosis, que varía entre 9 y 7 mg (F⁻)/g(HAp), lo que supone una disminución máxima en torno al 20%; éste es un comportamiento muy particular y característico de la HAp obtenida por este método. Por el contrario, en las HAp reportadas en la bibliografía se observa una reducción mucho más drástica de la capacidad de eliminación al aumentar la dosis de adsorbente; por ejemplo, la nanohidroxiapatita en (S. Gao, J. Cui, Z. Wei, J. Fluorine Chem. 130 (2009) 1035-104) disminuye su capacidad de ~3 mg(F⁻)/g (para dosis de HAp menores a 0,1 g/L) a ~0,5 mg/g (para dosis en torno a 0,6 g/L), que supone una reducción superior al 80% (un comportamiento similar se repite en la mayoría de las HAp reportadas en la bibliografía). En condiciones similares de dosis de HAp (Figura 5-abajo), la HAp obtenida según el Ejemplo 7 disminuye de 9,30 mg/g (dosis intrínseca de HAp de 0,11 g/L) a 8,16 mg/g (dosis intrínseca de HAp de 0,54 g/L), que

supone una reducción del 12%.

Finalmente, en la Figura 6 se representa la concentración de fluoruro en el equilibrio frente a la dosis intrínseca de HAp, donde se puede observar que una dosis intrínseca de HAp en torno a 0,5 g/L es suficiente para reducir la concentración de fluoruro de 5,0 mg/L por debajo del límite impuesto por la OMS.

Por último, el espectro de RMN de ^{31}P del material tras el tratamiento de eliminación de F^- (dosis de 10 g/L) (Figura 7) presenta la misma resonancia que el material original a 2,7 ppm, demostrando que la HAp resiste el tratamiento de defluoración.

Ejemplo 18: Tratamiento de eliminación de fluoruro con el material del Ejemplo 8 a una dosis de 10 g/L con una concentración inicial de fluoruro de 5,0 mg/L.

Se añade 0,20 g del material obtenido según el Ejemplo 8 a 20 mL de disolución de F^- de concentración conocida de 5,0 mg/L sobre un bote de polipropileno de 100 mL. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F^- de la disolución resultante en equilibrio.

La concentración en el equilibrio de fluoruro tras el proceso de eliminación es de 1,6 mg/L, que supone un porcentaje de eliminación del 68,7%, una capacidad de eliminación total de 0,35 mg(F^-)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de eliminación de la apatita de 8,82 mg(F^-)/g(HAp). Este resultado demuestra que el uso de concentraciones menores de fosfato amónico dibásico para la preparación del adsorbente también da lugar a materiales con muy elevada capacidad, lo cual puede suponer claras ventajas económicas para la implementación de un proceso de defluoración basado en estos materiales.

Ejemplo 19: Tratamiento de eliminación de fluoruro con el material del Ejemplo 9 a una dosis de 10 g/L con una concentración inicial de fluoruro de 5,0 mg/L.

Se añade 0,20 g del material obtenido según el Ejemplo 9 a 20 mL de disolución de F^- de concentración conocida de 5,0 mg/L sobre un bote de polipropileno de 100 mL. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F^- de la disolución resultante en equilibrio.

La concentración en el equilibrio de fluoruro tras el proceso de eliminación es de 1,9 mg/L,

que supone un porcentaje de eliminación del 63,0%, una capacidad de eliminación total de 0,32 mg(F⁻)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de eliminación de la apatita de 11,54 mg(F⁻)/g(HAp). En este caso, el aumento de pH supone una menor cristalización de HAp, lo cual a su vez implica una menor capacidad de eliminación total, pero una mayor capacidad intrínseca de la HAp.

Ejemplo 20: Tratamiento de eliminación de fluoruro con el material del Ejemplo 10 a una dosis de 10 g/L con una concentración inicial de fluoruro de 5,0 mg/L.

Con fines comparativos, se analiza la capacidad de eliminación de F⁻ del material obtenido empleando zeolita A según bibliografía. Se añade 0,20 g del material obtenido según el Ejemplo 10 a 20 mL de disolución de F⁻ de concentración conocida de 5,0 mg/L sobre un bote de polipropileno de 100 mL. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F⁻ de la disolución resultante en equilibrio.

La concentración en el equilibrio de fluoruro tras el proceso de eliminación es de 0,5 mg/L, que supone un porcentaje de eliminación del 90,9%, una capacidad de eliminación total de 0,46 mg(F⁻)/g(adsorbente); no obstante, la capacidad intrínseca de eliminación de la apatita resultante es de 2,61 mg(F⁻)/g(HAp) (asumiendo que todo el P pertenece a la HAp), notablemente inferior a la de las HAp de la presente invención obtenidas empleando estilbita. Este ejemplo pone claramente de manifiesto la diferencia intrínseca que existe entre la HAp obtenida a partir de la zeolita sintética A y la que se obtiene mediante los procedimientos descritos en la presente invención a partir de la zeolita natural estilbita.

Ejemplo 21: Tratamiento de eliminación de fluoruro con el material del Ejemplo 6 a dosis de 10 g/L con una concentración inicial de fluoruro de 10,8 mg/L, y análisis de su posibilidad de reutilización.

Se añade 0,70 g del material obtenido según el Ejemplo 6 a 70 mL de disolución de F⁻ de concentración conocida de 10,8 mg/L y pH 8, sobre un bote de polipropileno de 125 mL. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F⁻ de la disolución resultante en equilibrio.

La concentración en el equilibrio de fluoruro tras el proceso de eliminación es de 6,9 mg/L, que supone un porcentaje de eliminación del 36,0%, una capacidad de eliminación total de

0,39 mg(F⁻)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de eliminación de la apatita de 10,48 mg(F⁻)/g(HAp). Al comparar este resultado con el del Ejemplo 16 a la misma dosis (10 g/L) pero con una concentración inicial de fluoruro menor (5,0 mg/L), se observa un aumento de la capacidad total de eliminación de fluoruro (0,39 mg(F⁻)/L a concentración inicial de 10,8 mg/L frente a 0,34 mg(F⁻)/L a concentración inicial de 5,0 mg/L), y consecuentemente una mayor capacidad intrínseca de la HAp (10,48 mg(F⁻)/L frente a 9,19 mg(F⁻)/L, respectivamente), que supone un comportamiento típicamente observado en general en materiales adsorbentes al incrementar la concentración inicial de fluoruro del agua a tratar. Este ejemplo ilustra la mayor dificultad de eliminar el fluoruro del agua cuando la concentración del mismo disminuye.

A continuación se estudió la capacidad de reutilizar estos adsorbentes una vez sometidos al tratamiento de defluoración. Para ello, se somete al material cargado de flúor obtenido anteriormente a un nuevo proceso de eliminación de fluoruro en las mismas condiciones. Se añade 0,67 g del material anterior a 67 mL de disolución de F⁻ de concentración conocida de 10,8 mg/L sobre un bote de polipropileno de 125 mL. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F⁻ de la disolución resultante en equilibrio.

La concentración en el equilibrio de fluoruro tras el proceso de eliminación es de 10,1 mg/L, que supone un porcentaje de eliminación del 5,8%, una capacidad de eliminación total de 0,06 mg(F⁻)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de eliminación de la apatita de 1,69 mg(F⁻)/g(HAp). Estos resultados demuestran que la capacidad de eliminación de fluoruro es prácticamente agotada con el primer tratamiento, si bien mantiene una cierta capacidad remanente no despreciable. La suma de la eliminación en el primer y segundo tratamientos resulta en una capacidad total de eliminación de 0,45 mg(F⁻)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de la HAp de 12,17 mg(F⁻)/g(HAp).

Ejemplo 22: Tratamiento de regeneración del material empleado en el Ejemplo 21.

Este ejemplo ilustra la posibilidad de regeneración de estos adsorbentes una vez empleados en el tratamiento de eliminación de fluoruro. El material en el que se estudia la regeneración es el obtenido en el Ejemplo 21, sometido a dos tratamientos sucesivos de eliminación de fluoruro para asegurar el agotamiento total de su capacidad de eliminación.

Se añade 0,30 g del material obtenido según el Ejemplo 21 a 30 mL de disolución de NaOH

con pH = 11; el pH de esta mezcla inicial se reduce a 10,70 al añadir el sólido. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 3 horas, tras lo cual se filtra y se recoge el sólido y la disolución resultante (disolución 1). El sólido (sólido A) se lava con abundante agua hasta que el agua de lavado da un pH neutro.

5

La disolución resultante del proceso de regeneración (disolución 1) tiene un pH de 9,38, frente al valor inicial de 11, lo que demuestra la disminución de la concentración de hidróxido, posiblemente por intercambio del fluoruro por hidróxido durante el proceso. Esta disolución contiene una concentración de fluoruro de 1,4 mg/L, lo que supone una desorción del 30% de la cantidad total de fluoruro que poseía la muestra tras los dos tratamientos consecutivos de eliminación descritos en el Ejemplo 21. Este ejemplo demuestra que el fluoruro del adsorbente puede ser fácilmente desorbido por tratamiento con una disolución acuosa básica. En todo caso, este supone simplemente un ejemplo de la posibilidad de desorción, pero el proceso de desorción es susceptible de ser optimizado.

15

Finalmente, se somete al material adsorbente regenerado (sólido A) a un nuevo proceso de eliminación de fluoruro. Se añade 0,19 g del sólido A a 19 mL de disolución de F^- de concentración conocida de 10,8 mg/L sobre un bote de polipropileno de 50 mL. La mezcla se mantiene con agitación magnética durante 19 horas, tras lo cual se filtra y se mide la concentración de F^- de la disolución resultante en equilibrio.

20

La concentración en el equilibrio de fluoruro tras el nuevo proceso de eliminación con el material regenerado es de 9,8 mg/L, que supone un porcentaje de eliminación del 10,0%, una capacidad de eliminación total de 0,10 mg(F^-)/g(adsorbente), y una capacidad intrínseca de eliminación de la apatita de 2,62 mg(F^-)/g(HAp). Al comparar estos valores con la capacidad inicial de eliminación de este mismo material (Ejemplo 21), se observa que la capacidad de regeneración ha sido en torno al 25%, valor muy similar al porcentaje de desorción obtenido anteriormente. Este ejemplo ilustra la posibilidad de reciclar estos materiales adsorbentes. En cualquier caso, como ya se ha mencionado, este es un único ejemplo, pero el proceso de regeneración es susceptible de ser optimizado.

30

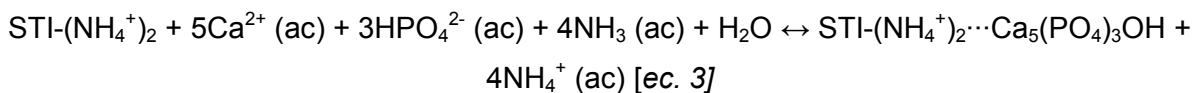
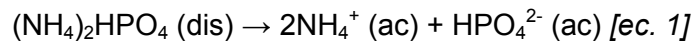
REIVINDICACIONES

1.-Material compuesto de estilbita-nanohidroxiapatita, caracterizado por que comprende:

- una zeolita estilbita con una topología formada por canales de pequeño tamaño con diámetros de 0,50 x 0,47 nm y 0,27 x 0,56 nm, y
- cristales de HAp con un porcentaje de hidróxidos intercambiables de al menos un 10%.

2.-Material compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que la zeolita estilbita es una zeolita natural estilbita que procede de minas de Etiopía y por que posee un contenido en Ca^{2+} de 5,23% en peso, y una composición molar de la celda unidad de la zeolita ($\text{Na}_{0.94} \text{K}_{0.06}$) ($\text{Ca}_{3.5} \text{Mg}_{0.18}$) $\text{Al}_{8.6} \text{Si}_{27.4} \text{O}_{72}$.

3.-Procedimiento de obtención del material compuesto según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el crecimiento de cristales de hidroxiapatita sobre la zeolita estilbita se consigue mediante un intercambio catiónico controlado del Ca^{2+} de la zeolita, y posterior precipitación de HAp en presencia de una fuente de fósforo sobre la superficie de la zeolita, según ecuaciones 1 a 3 (ac. se refiere a en disolución acuosa):



4.-Procedimiento de obtención del material compuesto según la reivindicación 3, caracterizada por que comprende los siguiente pasos:

- a) molido de la zeolita estilbita, tamizado a través de tamices con mallas de 200 y 120, y selección de la fracción con tamaño de partícula menor de 0,125 mm,
- b) mezclado de la zeolita estilbita con una fuente de fósforo en una relación comprendida entre 10 g (zeolita)/30 ml (disolución) y 1 g (zeolita)/30 ml (disolución) y agitado durante un período de tiempo comprendido entre 5 y 15 minutos,
- c) ajuste del pH de la mezcla hasta valores comprendidos entre 8,5 y 10,0, incluidos ambos límites, empleando una disolución acuosa de NH_3 al 25%,
- d) aplicación de un tratamiento térmico que comprende temperaturas desde 15 hasta 170°C, incluidos ambos límites, y durante tiempos que abarcan desde 0,5 hasta 120 horas, incluidos ambos límites,

e) separación del sólido de la disolución por filtración y lavado con agua destilada empleando una relación 1 litro de agua/2 g de sólido, y

f) secado del sólido.

5 5.-Procedimiento de obtención del material compuesto según la reivindicación 4, caracterizado por que en la aplicación del paso d) del tratamiento térmico se utilizan temperaturas iguales o superiores a 60°C.

10 6.-Procedimiento de obtención del material compuesto según la reivindicación 4, caracterizado por que en la aplicación del paso d) del tratamiento térmico se utilizan temperaturas inferiores a 60°C e iguales o superiores a 40°C.

15 7.-Procedimiento de obtención del material compuesto según la reivindicación 4, caracterizado por que en la aplicación del tratamiento térmico del paso d) se utilizan temperaturas inferiores a 40°C e iguales o superiores a 15°C.

8.-Procedimiento de obtención del material compuesto según las reivindicaciones 4 y 7 caracterizado por que:

20 a) la zeolita estilbita es una zeolita natural estilbita procedente de minas de Etiopía que se muele utilizando un molino de discos, y se tamiza hasta alcanzar partículas comprendidas en el rango entre 0,074 y 0,125 mm,

b) el mezclado de la zeolita natural estilbita, con una fuente de fósforo que es fosfato amónico dibásico $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ con una concentración 1M, en una relación 2 g (zeolita)/30 mL (disolución), se realiza en un bote de polipropileno y se agita durante un período de
25 10 minutos,

c) el ajuste del pH del medio de preparación del material compuesto, se realiza a un valor de 9,0, utilizando una disolución acuosa de NH_3 al 25%,

d) la aplicación del tratamiento térmico se realiza durante 19 horas y a una temperatura de 23°C,

30 e) la separación del sólido de la disolución se realiza por filtración a vacío, y lavado con agua destilada en una relación de 1 L por cada 2 g de sólido obtenido, y

f) el secado del sólido se realiza al aire.

35 9.-Procedimiento de obtención del material compuesto según las reivindicaciones 4 y 7, caracterizada porque:

- a) la zeolita estilbita es una zeolita natural estilbita procedente de minas de Etiopía que se muele utilizando un molino de discos, y se tamiza hasta alcanzar partículas comprendidas en el rango entre 0,074 y 0,125 mm,
- b) el mezclado de la zeolita natural estilbita, con una fuente de fósforo que es fosfato amónico dibásico $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ con una concentración 1M, en una relación 2 g (zeolita)/30 mL (disolución), se realiza en un bote de polipropileno y se agita durante un período de 10 minutos,
- c) el ajuste del pH del medio de preparación del material compuesto, se realiza a un valor de 9,02, utilizando una disolución acuosa de NH_3 al 25%,
- d) la aplicación del tratamiento térmico se realiza durante 6 horas y a una temperatura de 23°C,
- e) la separación del sólido de la disolución se realiza por filtración a vacío, y lavado con agua destilada en una relación de 1 L por cada 2 g de sólido obtenido, y
- f) el secado del sólido se realiza al aire.

15

10.-Uso del material compuesto según las reivindicaciones 1 y 2, para la eliminación de fluoruro en agua.

11.-Uso del material compuesto según la reivindicación 10, caracterizada por que comprende las siguientes etapas:

- i) preparación del material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9,
- ii) contacto en agitación del material compuesto con aguas que tienen una concentración inicial de fluoruro comprendida entre 4 y 20 mg/L y pH entre 6 y 8,5 a una relación comprendida entre 2 y 50 g de material por litro de agua a tratar durante un periodo de tiempo comprendido entre 0,5 y 20 horas, y
- iii) regeneración del material compuesto mediante tratamiento con una disolución de NaOH a pH=11 en agitación durante un período de tiempo comprendido entre 0,5 y 24 horas.

12.-Uso del material compuesto según la reivindicación 11, caracterizado por que:

- i) la preparación del material compuesto se realiza según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9,
- ii) el contacto en agitación del material de la invención se realiza con aguas que comprenden una concentración inicial de fluoruro de 10,8 mg/L, y valor de pH de 8, a una relación de 10 g de material por litro de agua a tratar, y durante un periodo de tiempo de

19 horas, y

iii) la regeneración del material compuesto, se realiza con una disolución de NaOH a pH=11 en agitación, durante un período de tiempo de 3 horas.

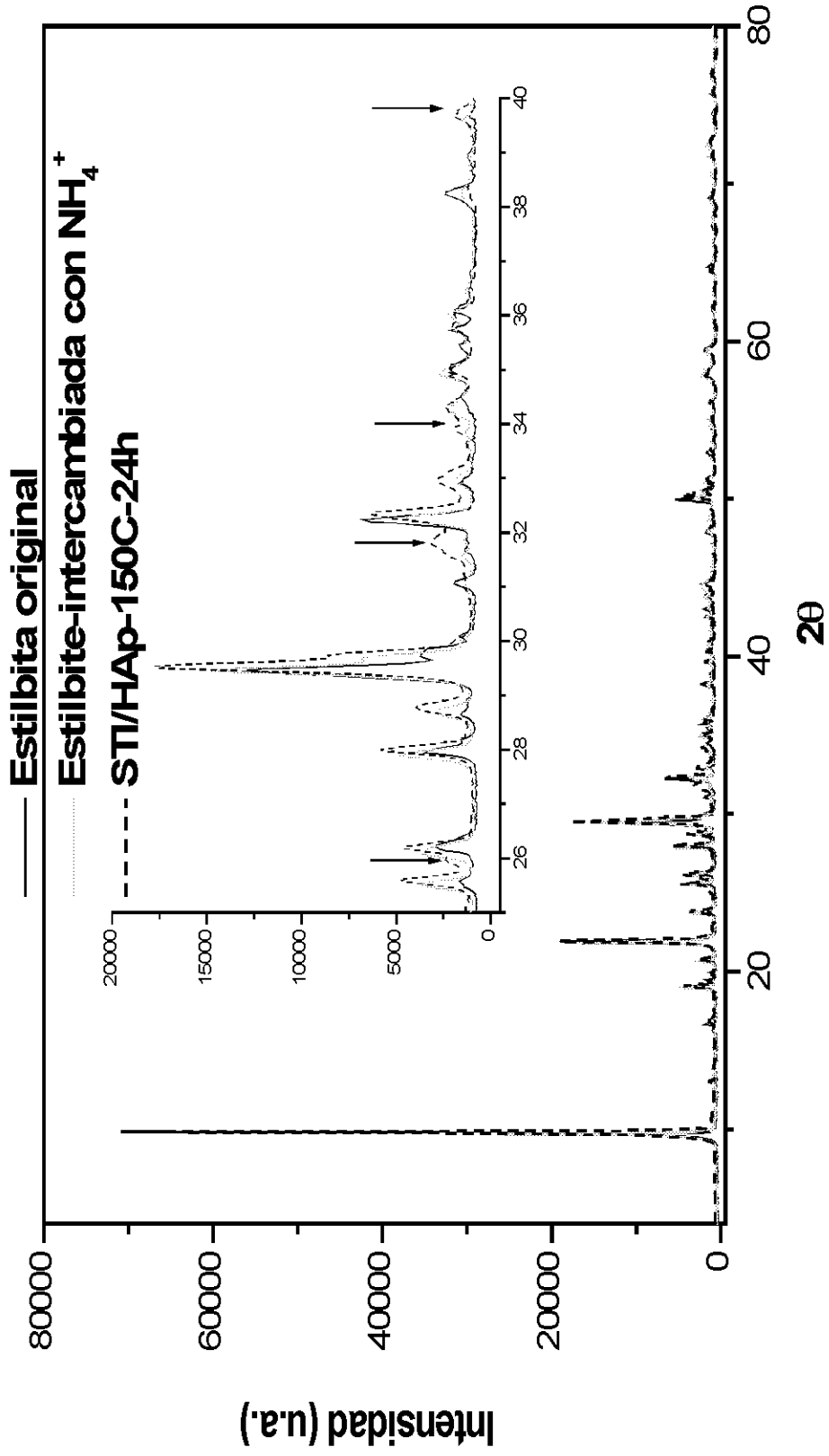


FIG. 1

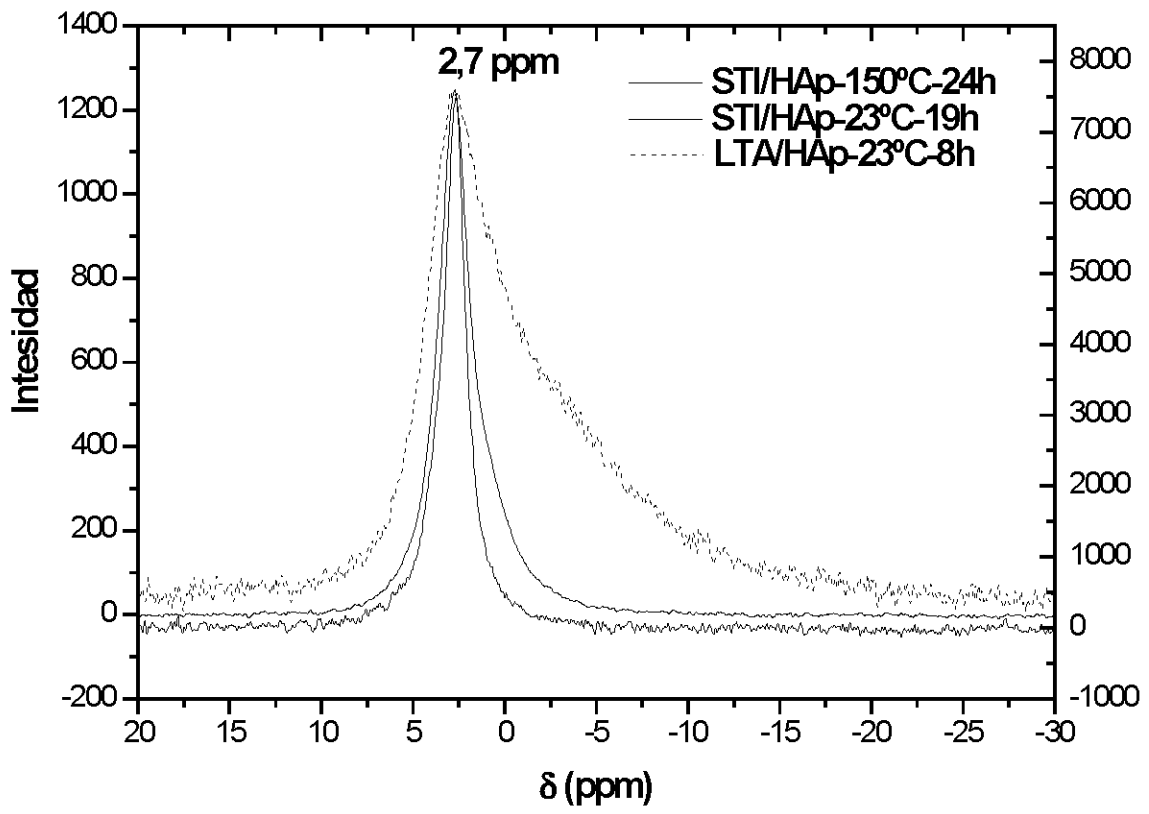


FIG. 2

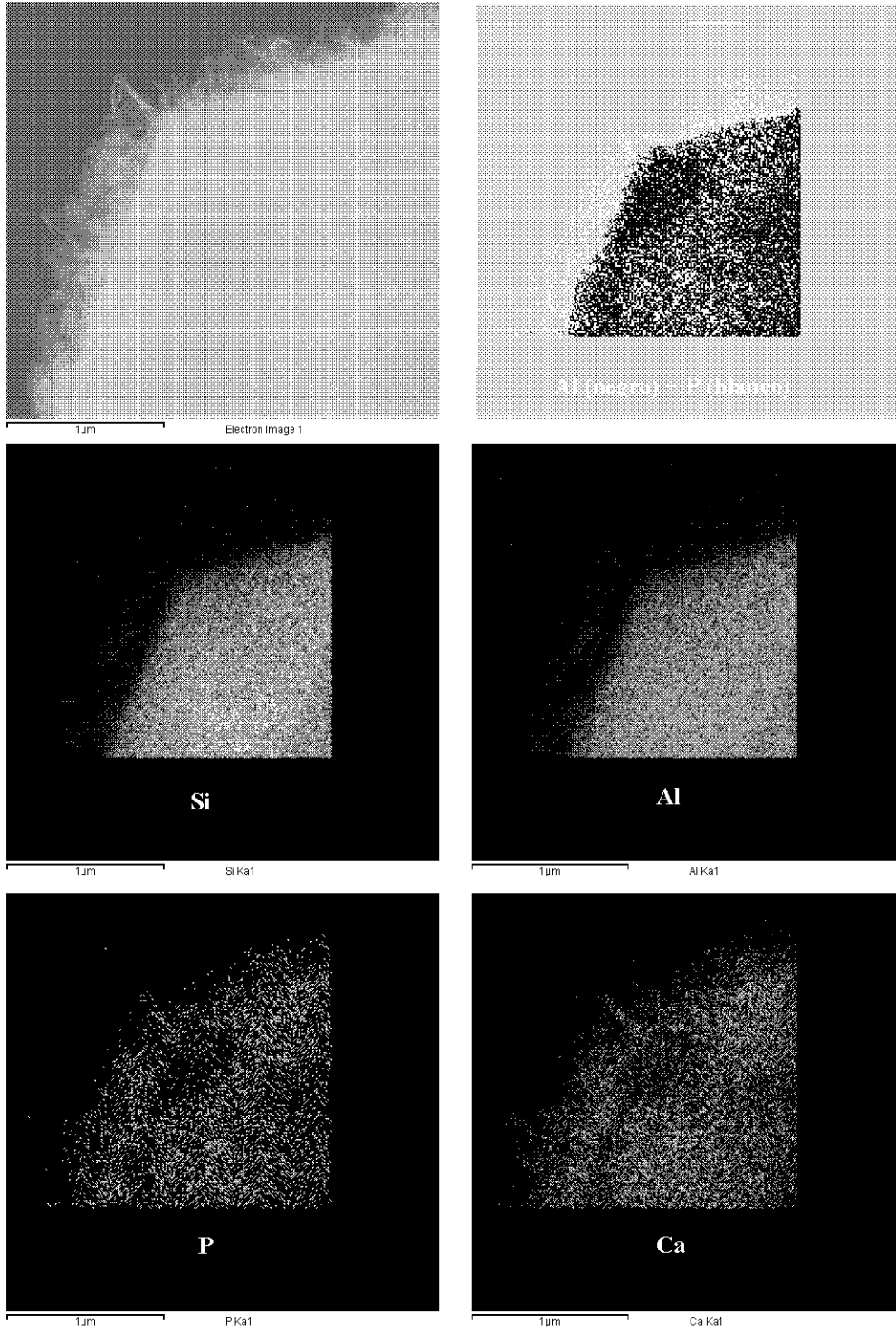


FIG. 3

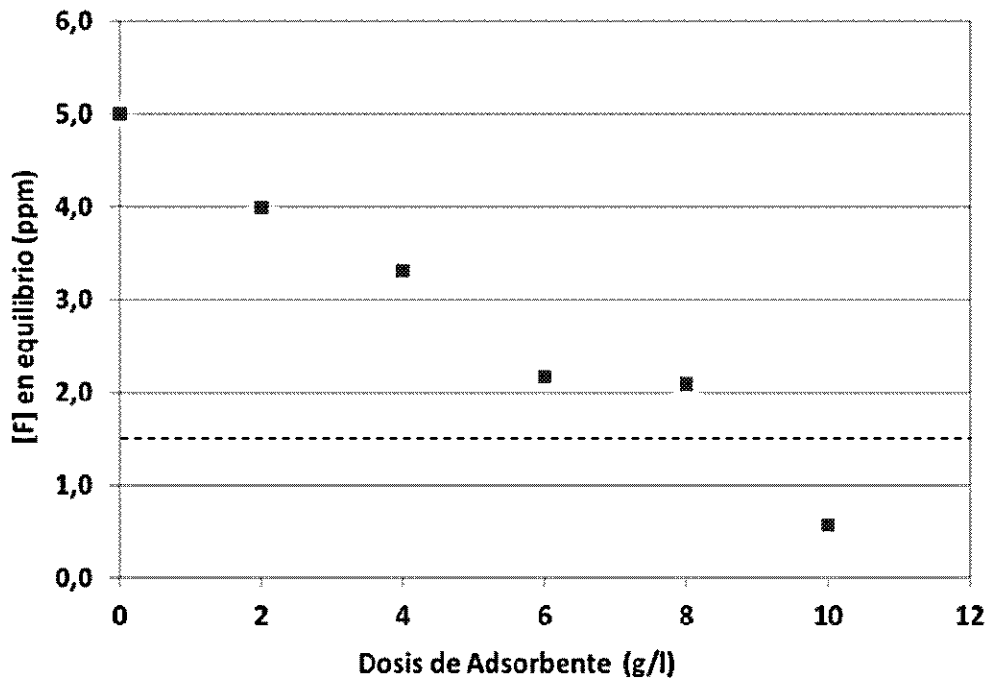


FIG. 4

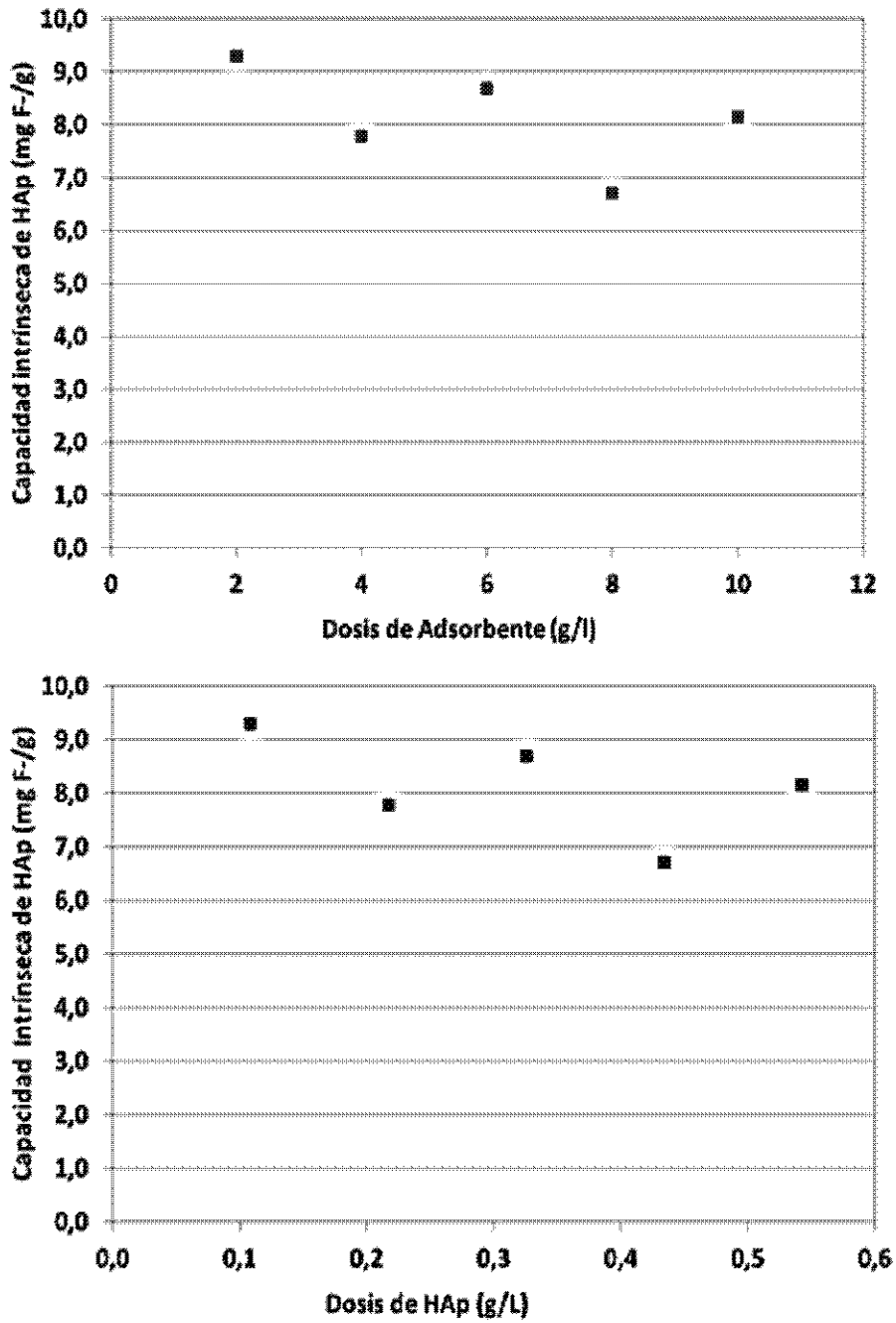


FIG. 5

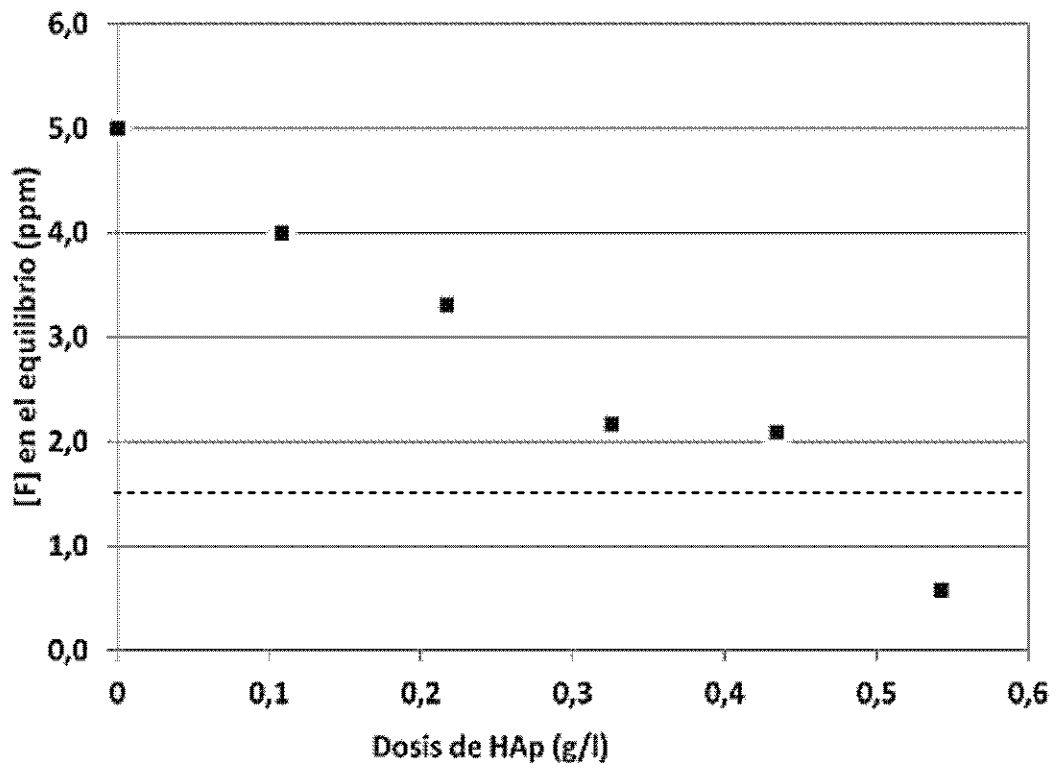


FIG. 6

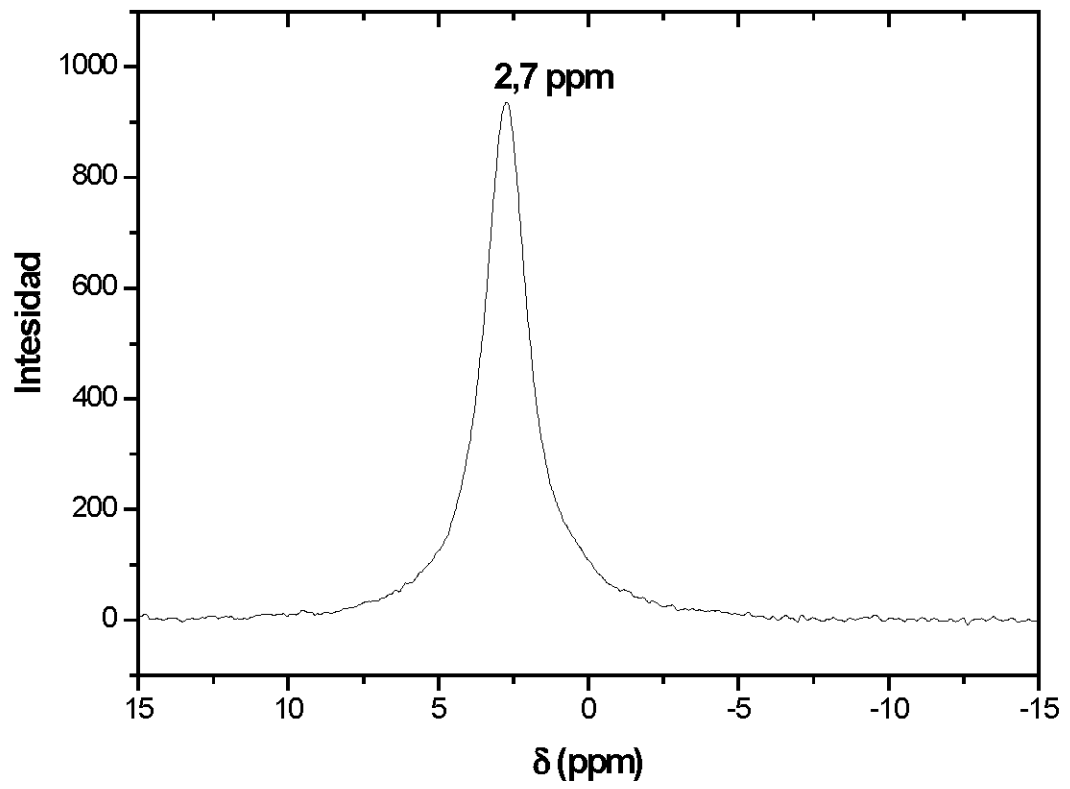


FIG. 7