



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales



**“Estudio de eliminación de iones fluoruro en agua sintética
en un sistema de columna usando como adsorbente un
material híbrido”**

PRESENTA:

I.Q. Verónica Rangel Contreras

Dirigida por:

Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz

Dra. Violeta Múgica Álvarez

CDMX A JUNIO DEL 2021

DEDICATORIAS

A mi maravillosa hija Zoe quién ha estado a mi lado en todo momento, y que con su carisma y entusiasmo me da la fortaleza para seguir adelante día a día.

A mis padres Sábás y Mari quienes me han apoyado incondicionalmente durante toda mi vida en las decisiones profesionales que he tomado y han estado para mí sin importar la situación con su amor y cariño.

A Fernando por su apoyo incondicional, por su amor, su cariño y su amistad durante esta vida juntos.

A mis hermanos Roberto, Gerardo y Brenda, quienes son mis compañeros de vida y a quienes les debo muchos recuerdos felices durante esta difícil etapa de trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Mirella Gutiérrez Arzuluz por darme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo, por su conocimiento y apoyo incondicional a lo largo de la elaboración de este proyecto. Por su paciencia, dedicación y compromiso para la realización de este trabajo.

A la Dra. Violeta Mugica Álvarez por sus conocimientos, apoyo, atención y consejos durante el desarrollo de este proyecto.

A mis profesores Dr. Luis Fernando Hoyos, Dra. Sandra Loera, Dra. Deyanira Ángeles, Dra. Teresa Merchant y al Dr. Víctor Domínguez quienes con sus conocimientos y observaciones a lo largo de mi desempeño académico me permitieron lograr los objetivos en mi formación profesional.

Al Laboratorio Divisinal de Microscopía Electrónica de Barrido de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería por el uso del microscopio Zeiss SUPRA 55VP.

Al Consejo Nacional del Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada en mis estudios de maestría.

RESUMEN

La contaminación del agua por iones fluoruro en México además de ser un problema ambiental, se ha convertido en un problema de salud pública, debido a que la ingesta de agua contaminada con altas concentraciones de iones fluoruro ocasiona fluorosis dental y esquelética. La principal fuente de contaminación es de origen natural debido a la interacción agua-roca en los acuíferos, las rocas con mayor contenido de compuestos fluorados son riolitas e ignimbritas, en México este tipo de rocas se localizan en el flanco oriental de la Sierra Madre Occidental (Mexican Tin Belt) y corresponde a la zona en donde se han encontrado acuíferos contaminados con iones fluoruro.

La técnica de adsorción utilizando materiales de fácil adquisición para la remoción de iones fluoruro del agua es un proceso factible en México, debido a su bajo costo y que no requiere ningún gasto energético.

Las zeolitas naturales tipo clinoptilolita se encuentran a lo largo del territorio nacional y la hidroxiapatita es un compuesto que se puede preparar fácilmente mediante el método SOL-GEL utilizando los principios de la química verde.

En este trabajo se preparó un material híbrido (MH2) constituido por (ZN-ZN_Fe-HApT), se caracterizó utilizando las técnicas (SEM/EDS, F-TIR, XRD) y se evaluó en una muestra de agua real recolectada de un bebedero de una Escuela Pública de la CDMX utilizando un sistema de columna de flujo descendente para remover iones fluoruro del agua, el material presentó una excelente capacidad de adsorción de 73.53 mg F⁻/g MH2, además de remover el 99.93% de iones fluoruro de la muestra de agua real.

ABSTRACT

The water pollution by fluorine ions in Mexico, in addition to being an environmental problem, has become a public health problem, because the intake of polluted water in high concentrations of fluoride ions causes dental and skeletal fluorosis. The main source of pollution is from natural origin, due to the water-rock interaction in the aquifers, the rocks with the highest content of fluorinated compounds are rhyolites and ignimbrites, in Mexico these types of rocks are located on the eastern flank of the Sierra Madre Occidental (Mexican Tin Belt) and corresponds to the area where aquifers polluted with fluorine ions have been found.

The adsorption technique using readily available materials to remove fluorine ions from water is a feasible process in Mexico, due to its low cost and does not require any energy expenditure.

Clinoptilolite-type natural zeolites are found throughout the national territory and hydroxyapatite is a compound that can be easily prepared by the SOL-GEL method following the principles of green chemistry.

In this work a hybrid material (MH2) constituted by (ZN/ZN_Fe/HapT) was prepared under the SOL-GEL method following the principles of green chemistry, it was characterized using the techniques (SEM/EDS, F-TIR, XRD) and it was evaluated in a real water sample collected from a drinking fountain of a CDMX Public School using a downward flow column system to remove fluoride ions from the water, the material presented an excellent adsorption capacity of 73.53 mg F⁻/g MH2, in addition to removing 99.93% of fluoride ions from the real water sample.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
ÍNDICE GENERAL.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ACRÓNIMOS.....	XI
1. ANTECEDENTES	2
1.1 FLÚOR Y FLUORURO.....	2
1.2 FLUORURO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS	2
1.3 FLUORURO EN LOS HUMANOS	6
1.3.1 <i>Fluorosis Dental</i>	7
1.3.2 <i>Fluorosis Esquelética</i>	8
1.4 FUENTES DE FLUORURO	10
1.4.1 <i>Fuentes de fluoruro en México</i>	11
1.5 MÉTODOS DE REMOCIÓN DE FLUORUROS	17
1.5.1 <i>Adsorción de fluoruros</i>	18
1.5.3 <i>Isotermas de Adsorción</i>	20
1.5.4 <i>Cinética de Adsorción</i>	21
1.5.3 <i>Zeolitas Naturales</i>	22
1.5.4 <i>Zeolita Natural tipo Clinoptilolita</i>	26
2.5 HIDROXIAPATITA	27
2. ESTADO DEL ARTE.....	31
3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	35

3.1 JUSTIFICACIÓN	35
3.2 HIPÓTESIS	36
3.3 OBJETIVOS.....	37
3.3.1 <i>Objetivo General</i>	37
3.3.2 <i>Objetivos Específicos</i>	37
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
4.1 OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES.....	40
4.1.1 <i>Zeolita natural tipo clinoptilolita</i>	40
4.1.2 <i>Hidroxiapatita deficiente en calcio</i>	40
4.2 PRETRATAMIENTO DE LA ZEOLITA NATURAL	41
4.3 TRATAMIENTO QUÍMICO DE LA ZEOLITA.....	41
4.3.1 <i>Acondicionamiento con Sodio</i>	41
4.3.2 <i>Acondicionamiento con Hierro</i>	42
4.4 PREPARACIÓN DEL MATERIAL HÍBRIDO	44
4.4.1 <i>Material Híbrido (MH1)</i>	44
4.4.2 <i>Material híbrido (ZN/ZN_Fe/HApT)</i>	44
4.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES.....	45
4.6 ESTUDIO DE ADSORCIÓN.....	45
4.6.1 <i>Estudio de Adsorción utilizando HAp</i>	45
4.6.2 <i>Estudio de Adsorción utilizando HApT</i>	46
4.6.3 <i>Estudio de Adsorción utilizando material híbrido (HApT/ZN)</i>	47
4.6.4 <i>Estudio de Adsorción utilizando material híbrido (ZN/HApT/ZN_Na_Fe)</i>	47
4.7 VIDA ÚTIL DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	48
4.8 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	48
4.9 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	49
4.10 ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE UNA MUESTRA DE AGUA REAL	49

5. RESULTADOS	52
5.1 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE ADSORCIÓN.....	52
5.1.1 HAp y HApT	52
5.1.2 MH1 (HAp/ZN).....	54
5.1.3 MH2 (ZN/HApT/ZN_Fe).....	55
5.2 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	56
5.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	57
5.4 CINÉTICA DE ADSORCIÓN	59
5.5 ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE UNA MUESTRA DE AGUA REAL	61
5.6 ALTERNATIVAS DE DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS.....	61
5.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES.....	62
5.7.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS)	62
5.7.1.1 HAp y HAp_T.....	62
5.7.1.2 Zeolita Natural tipo clinoptilolita	64
5.7.1.3 Material Híbrido (HAp/ZN)	65
5.7.1.4 MH2 después del estudio de las isotermas	67
5.7.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	68
5.7.3 Difracción de Rayos X (XRD).....	69
6. CONCLUSIONES.....	73
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
ANEXO	85

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. CRITERIOS DE DEAN (ORELLANA-CENTENO Y MORALES-CASTILLO, 2019).....	8
TABLA 2. RELACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE F- EN EL AGUA DE CONSUMO HUMANO CON RESPECTO A LOS PROBLEMAS DE SALUD	10
TABLA 3. GRUPOS ESTRUCTURALES DE LAS ZEOLITAS	25
TABLA 4. PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE AGUA DE POZO.	50
TABLA 5. PARÁMETROS DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR.....	58
TABLA 6. PARÁMETROS DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH	58
TABLA 7. PARÁMETROS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN	60
TABLA 8. ANÁLISIS ELEMENTAL OBTENIDO A PARTIR DEL ANÁLISIS SEM/EDS.	64
TABLA 9. ANÁLISIS ELEMENTAL OBTENIDO A PARTIR DEL ANÁLISIS SEM/EDS PARA ZN..... ;ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.	
TABLA 10. ANÁLISIS ELEMENTAL OBTENIDO A PARTIR DEL ANÁLISIS SEM/EDS PARA MH1 Y MH2..	67
TABLA 11. ANÁLISIS ELEMENTAL OBTENIDO A PARTIR DEL ANÁLISIS SEM/EDS PARA MH2 DESPUÉS DEL ESTUDIO DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	68

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. EXTENSIÓN DE ROCA VOLCÁNICA Y UBICACIÓN DE LOS SITIOS POR ENCIMA DEL LÍMITE DE 1.5 PPM.....	12
FIGURA 2. CONTAMINACIÓN POR F-. ESTADOS DE LA REPÚBLICA MEXICANA DONDE LAS CONCENTRACIONES DE F SE ENCUENTRAN POR ENCIMA DEL LÍMITE ESTABLECIDO	12

FIGURA 3. LOCALIZACIÓN DE LOS POZOS DE AGUA DENTRO DEL ÁREA DE LA CIUDAD DE DURANGO	13
FIGURA 4. POZOS CONTAMINADOS CON F- EN AGUASCALIENTES.	14
FIGURA 5. ÁREA DE SAN LUIS POTOSÍ DONDE SE HAN RASTREADO AGUAS SUBTERRÁNEAS CONTAMINADAS CON F-	15
FIGURA 6. DISTRIBUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO Y FLUORURO EN AL ÁREA CENTRO- SUR DEL ESTADO DE CHIHUAHUA.	16
FIGURA 7. MÉTODOS DE REMOCIÓN DE FLUORUROS	17
FIGURA 8. ESQUEMA BÁSICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	19
FIGURA 9. UNIDADES BÁSICAS DE LA ESTRUCTURA DE UNA ZEOLITA	23
FIGURA 10. ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA TIPO CLINOPTILOLITA	27
FIGURA 11. UNIDAD ESTRUCTURAL DE LA HIDROXIAPATITA	28
FIGURA 12. ESQUEMA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS SOL-GEL DE LA HAP	29
FIGURA 13. ESQUEMA GENERAL DE ACTIVIDADES DEL ESTUDIO DE ADSORCIÓN	39
FIGURA 14. ESQUEMA DE SÍNTESIS DE LA HIDROXIAPATITA DEFICIENTE EN CALCIO	42
FIGURA 15. ACONDICIONAMIENTO CON SODIO DE LA ZEOLITA NATURAL	43
FIGURA 16. ACONDICIONAMIENTOS CON HIERRO DE LA ZEOLITA SÓDICA	43
FIGURA 17. PREPARACIÓN DEL MATERIAL HÍBRIDO	45
FIGURA 18. PROCEDIMIENTO DEL ESTUDIO DE ADSORCIÓN UTILIZANDO HAP	46
FIGURA 19. PROCEDIMIENTO DEL ESTUDIO DE ADSORCIÓN UTILIZANDO MATERIAL HÍBRIDO	48
FIGURA 20. FOTOGRAFÍAS DEL PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE	49
FIGURA 21. UBICACIÓN MUESTRA DE AGUA REAL	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 22. RESULTADOS DEL ESTUDIO DE ELIMINACIÓN DE F UTILIZANDO HAP. A.....	53
FIGURA 23. RESULTADOS DEL ESTUDIO DE ELIMINACIÓN DE F- EN AGUA UTILIZANDO HAPT	53
FIGURA 24. RESULTADOS DEL ESTUDIO DE ELIMINACIÓN DE F- EN AGUA UTILIZANDO MH1	54
FIGURA 25. ESTUDIO DE ELIMINACIÓN DE F- EN AGUA UTILIZANDO MH2.....	55
FIGURA 26. CAPACIDADES DE ADSORCIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES.....	56
FIGURA 27. COMPORTAMIENTO DEL PH Y DEL PORCENTAJE DE ADSORCIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE F- EN AGUA UTILIZANDO MH2	57
FIGURA 28. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN. A. LANGMUIR B. FREUNDLICH.	59
FIGURA 29. ESTUDIO CINÉTICO DE MH2	60
FIGURA 30. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN. A. MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN B. MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN.	60
FIGURA 31. MICROGRAFÍAS POR SEM Y ANÁLISIS EDS A. HAP, B. HAPT, C. HAP_F Y D. HAPT_F.	63
FIGURA 32. A. MICROGRAFÍA POR SEM DE ZN Y B. ANÁLISIS SEM/EDS DE ZN.	65
FIGURA 33. MICROGRAFÍAS POR SEM Y ANÁLISIS EDS A. MH1 Y B. MH1-2	66
FIGURA 34. A. MICROGRAFÍA POR SEM MH2 Y B. ANÁLISIS SEM/EDS MH2.....	67
TABLA 11. ANÁLISIS ELEMENTAL OBTENIDO A PARTIR DEL ANÁLISIS SEM/EDS PARA MH2	68
FIGURA 35. ANÁLISIS FTIR	69
FIGURA 36 DIFRACTOGRAMAS XRD.....	71

ACRÓNIMOS

F ⁻	Iones fluoruro
HEU	Zeolita tipo heulandita
SBU	Unidades secundarias de construcción
HAp	Hidroxiapatita
HApT	Hidroxiapatita tamizada
ZN	Zeolita Natural
ZN_Na	Zeolita sódica
ZN_Na_Fe	Zeolita sódica acondicionada con hierro
MH1	Material híbrido (HApT/ZN)
MH1-2	Material Híbrido (HApT/ZN_Fe)
MH2	Material híbrido (ZN/HApT/ZN_Na_Fe)
Ppm	Partes por millón
SEM	(Scanning Electron Microscopy) Microscopía Electrónica de Barrido
EDS	(Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) Análisis Químico Elemental
FTIR	(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
XRD	(X-ray diffraction análisis) Difracción de Rayos-X
HApF	Hidroxiapatita después del estudio de adsorción
HApTF	Hidroxiapatita tamizada después del estudio de adsorción

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

1.1 Flúor y fluoruro

El flúor es el elemento más electronegativo de la tabla periódica, pertenece al grupo XVII, es altamente reactivo y puede combinarse de manera iónica o covalente con varios elementos. El flúor se encuentra presente en las rocas del subsuelo que contienen compuestos fluorados como: la fluorita, criolita, maladrita, topacio, itrio fluorita, villaumita, entre otros (Bailey, 1980). Los compuestos fluorados en las rocas del subsuelo están distribuidos aproximadamente en 0.3 g/Kg en la corteza terrestre y particularmente se encuentran en las rocas ígneas y suelos alcalinos (Galicia et al., 2011).

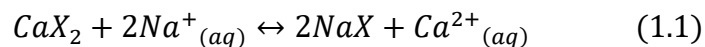
El flúor en forma iónica se presenta como fluoruro. Los fluoruros los podemos encontrar en los alimentos, en los productos dentales como las pastas de dientes y enjuagues bucales para prevenir la caries dental y también se agregan regularmente a los suministros de agua potable con una concentración no mayor a 1 ppm establecida por la Organización Mundial de la Salud (ATSDR, 2003)

1.2 Fluoruro en las aguas subterráneas

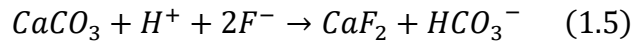
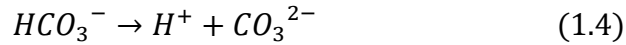
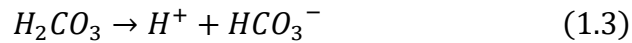
La presencia del ion fluoruro en las aguas subterráneas se debe principalmente a la interacción que se lleva a cabo entre el agua subterránea y las rocas del subsuelo que contienen minerales ricos en fluoruro (fluorita, criolita, maladrita, fluorapatita, etc.). El proceso de interacción agua-roca da como resultado la descomposición de las rocas y, por lo tanto, la lixiviación de fluoruro en el agua. En las regiones del planeta en donde las rocas del subsuelo contienen un alto contenido de estos minerales, da como

resultado una concentración alta de fluoruros en las aguas subterráneas que se utilizan para abastecer de agua potable a la población (Saxena y Ahmed, 2001).

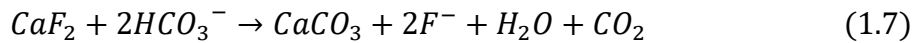
Debido a la contaminación derivada de la interacción agua-roca, es importante conocer la geoquímica del fluoruro en las aguas subterráneas. El procedimiento se da inicialmente cuando el agua de lluvia cae sobre la tierra. El agua de lluvia está cargada con CO₂ debido a diferentes fuentes que regularmente son fuentes antropogénicas (quema de combustibles fósiles en su mayoría), adicional a esto, se llevan a cabo reacciones bioquímicas entre bacterias y materia orgánica durante su descenso y estos procesos dan como resultado que el agua de lluvia pueda volverse ligeramente ácida por la formación de ácido carbónico (H₂CO₃). Después se lleva a cabo el proceso de filtración, el suelo está constituido por diferentes sales (NaHCO₃, NaCl y Na₂SO₄) que pueden ser lixiviadas durante el proceso, aunado a esto, hay regiones que contienen diferentes proporciones de compuestos y materiales de fluoruro a las que se le aplica fertilizantes a base de fosfato, lo que da como resultado un intercambio iónico con cationes intercambiables (suelo-arcilla). Este proceso lo describe la siguiente reacción (Handa, 1975):



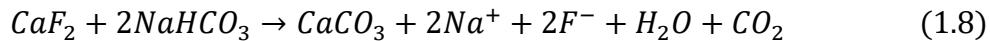
Donde X corresponde al mineral de arcilla. Como se puede observar en las ecuaciones (1.2 - 1.6) La concentración de H⁺ en el agua subterránea presenta un incremento debido a la disolución de CO₂, por lo que los minerales a base de carbonato, en particular el CaCO₃ se disuelve. El proceso lo demuestran las siguientes reacciones: (Handa, 1975, Saxena y Shakeel, 2003, Subba y John, 2003):



En las regiones donde las aguas subterráneas son alcalinas, la interacción agua-roca da como resultado un proceso en el cual el agua moviliza al F⁻ y al CaF₂ de las rocas, lo que ocasiona que el CaCO₃ precipite, el proceso lo describe la reacción 1.7 de la siguiente manera (Subba y John, 2003):



Dado que la presencia de bicarbonato de sodio en las aguas subterráneas mejora la actividad de disolución del F⁻ como lo demuestra la reacción 1.8 (Subba y John, 2003):



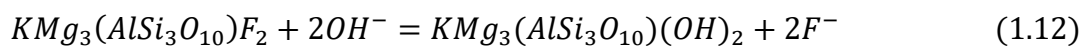
Y tomando en cuenta que el CaF₂ tiene un coeficiente de solubilidad (K_{sp}) como se muestra en la ecuación 1.9 (Butler, 1964):

$$K_{sp} = [F^-]^2[Ca^{2+}] = 4.0 \times 10^{-11} \quad (1.9)$$

Entonces, las reacciones (1.1 - 1.8) y a la ecuación 1.9, demuestran que un alto contenido de iones bicarbonato y bajo contenido de calcio aumentan la concentración de F⁻ en las aguas subterráneas (Ayoob y Gupta, 2006). Y dado que la principal fuente de F⁻ en el agua subterránea se debe a la presencia de un mayor contenido de fluorita

en las rocas del subsuelo, y que esto da como resultado que el agua subterránea en estas regiones se encuentre subsaturada con este mineral, se ha establecido que el pH es otro parámetro importante para determinar la presencia de F^- en el agua subterránea. Para que se lleve a cabo una mejor disolución del F^- es necesaria la presencia de bicarbonato en altas concentraciones, esto quiere decir, que la disolución de F^- es más eficiente en un ambiente alcalino, particularmente ($pH = 7.6 - 8.9$). Se puede concluir de este análisis que niveles bajos de calcio y la presencia de bicarbonato determinan las elevadas concentraciones de F^- y que este proceso se lleva a cabo por intercambio iónico. Además, se ha demostrado que en algunas regiones donde los suelos tienen un alto contenido de sodio también se presenta un alto contenido de F^- en el agua subterránea. Por otro lado, algunos estudios han demostrado que el clima es otro factor importante en la presencia de F^- en el agua subterránea, tal es el caso que en regiones donde los climas son secos y cálidos, el contenido de F^- en el agua subterránea es menor que en regiones donde el clima es árido o semiárido (Mamatha y Rao, 2010).

Otro proceso que se ha considerado es la hidrólisis en algunas regiones donde las rocas del subsuelo están constituidas por silicatos que contienen fluoruro como: moscovitas (reacción 1.10) y biotitas (reacción 1.11) en las cuales el agua subterránea también es alcalina y se lleva a cabo el intercambio de OH^- por F^- en el agua subterránea. El proceso se demuestra de la siguiente manera (Guo et al, 2007).



Finalmente, se puede concluir que el aumento en la concentración de F^- en las aguas subterráneas es el resultado de la interacción entre las rocas del subsuelo que contienen minerales constituidos por compuestos fluorados en mayor proporción con el agua y que el F^- presente es liberado al agua subterránea por lixiviación.

1.3 Fluoruro en los humanos

Durante varias décadas se han realizado investigaciones para saber si la fluorosis dental y fluorosis esquelética están relacionadas con la ingesta de agua contaminada con elevadas concentraciones de F^- . Se sabe que el flúor en el organismo y en pequeñas cantidades previene la caries dental y fortalece los huesos. Sin embargo, se ha comprobado que además de la fluorosis esquelética y dental, la ingesta de fluoruros afecta al cuerpo humano de manera significativa. Algunos padecimientos que se han encontrado en las personas que han ingerido agua contaminada con altas concentraciones de flúor son: fractura de huesos, cálculos renales, mala función de la tiroides e incluso en los niños se ha demostrado que presentan una menor inteligencia. También se ha demostrado que en ingestas de agua contaminada con flúor de manera prolongada puede ocasionar padecimientos aún más severos como: mutaciones genéticas, defectos de nacimiento, alergias, Alzheimer y enfermedades cardiovasculares (Ozsvath, 2009 y Limón-Pacheco et al, 2018). En México se han realizado una gran variedad de investigaciones para conocer los efectos que ocasiona la ingesta de agua contaminada con F^- en las regiones donde los pozos de suministro de agua de consumo presentan altas concentraciones, y han encontrado problemas de salud realmente graves en la población más vulnerable que son los niños. Algunas de estas enfermedades son: lesiones renales y cardíacas (Jiménez-Cordova et al, 2019,

Xiong et al., 2006), daño severo en hígado (Xiong et al, 2006), daños neurológicos (Ozsvath, 2009) y daños reproductivos, particularmente el desarrollo de la pubertad en niños (Liu et al, 2019).

Debido a que la contaminación del agua por la presencia de F^- se ha convertido en un problema de salud pública, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido un límite máximo permisible de 1 ppm en agua de consumo humano. Por otro lado, la ingesta máxima de F^- del ser humano sin presentar problemas de salud (NOAEL) es de 0.15 mg F^- /Kg/día y la ingesta mínima F^- que causa problemas de salud (LOAEL) es de 0.25 mg F^- /Kg/día (ATSDR, 2003). Uno de los países que se ha visto afectado por este tipo de contaminación en el agua es México. Por lo que ha establecido la NOM-013-SSA2-2006 para la prevención y control de enfermedades bucales, la cual establece un límite máximo permisible en los productos dentales de 0.7 ppm y la NOM-127-SSA-1994 para agua de consumo humano, que establece un límite máximo permisible de 1.5 ppm. En promedio la ingesta de fluoruro en humanos es de 0.020 – 0.048 ppm en las regiones donde la concentración de F^- en el agua es de 1 ppm. (Ayoob y Gupta, 2006).

1.3.1 Fluorosis Dental

La fluorosis dental es una enfermedad que afecta a los dientes, consiste básicamente en la desmineralización de la estructura dental y está relacionada con el consumo de fluoruros en altas concentraciones, ya sea por consumo de agua contaminada con concentraciones superiores a 1 ppm de F^- o bien por un alto consumo de sal fluorada en los alimentos. La fluorosis dental afecta principalmente a los niños en formación dentaria (6 – 12 años) y que viven en zonas donde el agua de consumo humano presenta

altas concentraciones de F⁻. La fluorosis dental se presenta inicialmente en forma de líneas y manchas blancas pequeñas en los dientes (periquimatis) cuando es una fluorosis leve, cuando las periquimatis de los dientes cambian a color amarillento y son más grandes la fluorosis es moderada, pero cuando las periquimatis cambian a color marrón y se deterioran al grado de provocar porosidad en el diente e incluso la fractura, entonces la fluorosis se considera severa (Ozsvath, 2006 y López et al., 2015). El nivel de fluorosis que desarrollan los dientes está clasificado en 5 niveles de acuerdo con los criterios de Dean presentados en la Tabla 1 (Orellana-Centeno y Morales-Castillo, 2019):

Nivel de Fluorosis	Severidad de Fluorosis
0	Dientes Sanos
1	Ligeras líneas, manchas o puntos dispersos en el esmalte dental
2	Pequeñas manchas blancas que afectan el 25% del esmalte dental
3	Pequeñas manchas blancas u opacas que afectan menos del 50% del esmalte dental
4	Existe un desgaste y las manchas de color pardo en el esmalte dental
5	Diente muy deteriorado, apariencia marrón, porosidad e incluso fractura en el diente

Tabla 1. Criterios de Dean (Orellana-Centeno y Morales-Castillo, 2019)

1.3.2 Fluorosis Esquelética

La fluorosis esquelética es una enfermedad que se desarrolla en el sistema óseo del cuerpo humano y es ocasionada por la elevada formación de osteoblastos (células fundamentales del tejido óseo, responsables del desarrollo y crecimiento de los huesos) en los huesos. La presencia de los osteoblastos ocasiona una alta rigidez en los huesos y en las articulaciones que provocan dolor y fracturas. Además, cuando la fluorosis esquelética es avanzada se observa reabsorción ósea, esto ocasiona deformación de los

huesos y pérdida del músculo y, por tanto, causan deterioro del movimiento del músculo. También se presentan enfermedades más severas como: calcificación de los ligamentos musculares, aumenta la osteoesclerosis y la estructura del hueso se hace esponjosa, estas enfermedades ocasionan limitaciones en el movimiento de las articulaciones principales del cuerpo y en algunos casos, la deformación en la columna vertebral (OMS, 2006). De manera similar que la fluorosis esquelética, esta enfermedad afecta particularmente a niños en etapa de crecimiento (6 – 12 años) y también está relacionada con la ingesta de agua contaminada con F^- de manera prolongada y al consumo de alimentos con sal fluorada. Esta enfermedad es irreversible, de manera que los niños y adultos que la desarrollan pierden de manera significativa su calidad de vida. Se han realizado investigaciones que demuestran que las personas que viven en áreas donde el agua de consumo humano tiene altas concentraciones de F^- , tienen un 18.1% más de probabilidad de desarrollar fluorosis esquelética (López et al, 2015, Zahoori and Marsland, 2017, Mohammadi et al, 2017).

Se ha comprobado que la ingesta de agua contaminada con F^- ocasiona enfermedades irreversibles en niños en etapa de crecimiento y en algunos casos en los adultos se han clasificado los problemas de salud con respecto a la concentración de F^- en el agua de consumo humano, esta relación se presenta en la tabla 2 (Orellana-Centeno y Morales-Castillo, 2019):

[F⁻] ppm	Problema de salud
< 0.5	Caries Dental
0.5 - 1.5	Salud Dental Óptima
1.5 - 4.0	Fluorosis Dental
4.0 - 10	Fluorosis Dental y Esquelética
> 10	Fluorosis Incapacitante

Tabla 2. Relación de la concentración de F⁻ en el agua de consumo humano con respecto a los problemas de salud (Orellana-Centeno y Morales-Castillo, 2019).

1.4 Fuentes de fluoruro

Las fuentes de fluoruro pueden ser antropogénicas (productos dentales, alimentos, combustión de carbón rico en flúor, productos farmacéuticos y pesticidas a base de fosfato) o naturales (composición geológica de las rocas del subsuelo constituidas por compuestos fluorados), sin embargo, la principal fuente de contaminación del agua subterránea por F⁻ es por fuente natural debido a que el fluoruro está presente en las rocas del subsuelo y se encuentra con una concentración promedio de 625 mg/Kg. Sin embargo, su presencia varía según los tipos de rocas (desde 100 mg/Kg en calizas a 2000 mg/Kg en rocas volcánicas) y aunque la presencia de F⁻ en el agua potable es principalmente por fuente natural hay estudios que demuestran que las sequías prolongadas en una región y el uso de pesticidas a base de fosfato contribuyen notablemente a la contaminación de los acuíferos y ocasionan un incremento en la concentración de F⁻ en el agua subterránea (Ozsvath, 2009, Ali et al., 2019, Navarro et al., 2017).

De los compuestos fluorados presentes en las rocas del subsuelo (apatita, fluorita, moscovita, anfíbol, pegmatita, mica, biotita, villiaumita y algunas arcillas), la fluorita se considera como la fuente principal fuente de flúor por que se encuentra en mayor

proporción en algunas regiones del planeta y particularmente se encuentra como un mineral en las rocas graníticas. La principal característica de las rocas de granito es que contienen concentraciones de fluoruro que van de 20 – 3600 ppm. La presencia de fluoruros en el agua subterránea está determinada por la disociación de compuestos fluorados presentes en las rocas del subsuelo en el agua subterránea. La disociación depende fundamentalmente de la química del suelo, el clima de la región y las tasas de deposición. Además, los suelos ácidos ($\text{pH} < 6$) tienen la capacidad de formar complejos con hierro y aluminio (ASTDR, 2003).

1.4.1 Fuentes de fluoruro en México

El agua subterránea es la principal fuente de abastecimiento de agua potable en México de aproximadamente el 39% (CONAGUA, 2017). En las regiones áridas y sub-áridas del país (Región Norte y centro de México), se han realizado varias investigaciones que demuestran que varios acuíferos están contaminados con altas concentraciones de F^- (Gleason, 2002). La composición de las rocas de los acuíferos contaminados con F^- en México, están constituidos por minerales ricos en F^- y están localizados en el “Mexican Tin Belt”. Esta región se localiza en el flanco oriental de la Sierra Madre Occidental (Fig.1) y se creó después de una sucesión de acontecimientos llamada de ignimbrita hace aproximadamente 32 millones de años. La región conocida como “Mexican Tin Belt” está constituida principalmente por riolitas e ignimbritas, las cuales presentan un gran contenido de F^- (Huspeni et al, 1984, Ferrari et al, 2002).

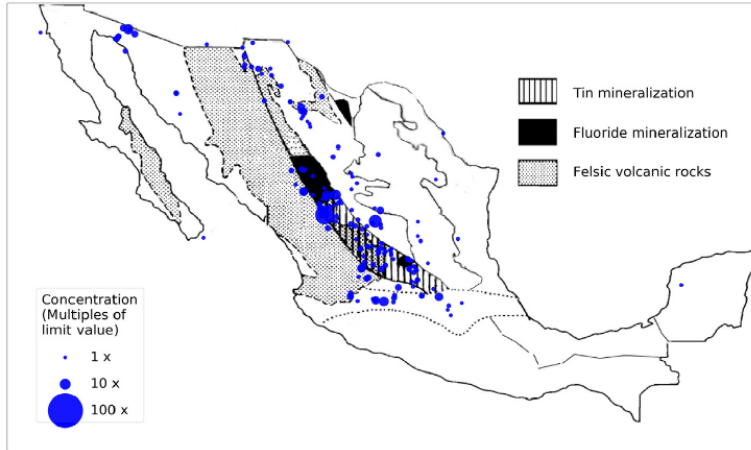


Figura 1. Extensión de roca volcánica y ubicación de los sitios por encima del límite de 1.5 ppm (Alarcón-Herrera et al, 2020).

La presencia de F^- en el agua subterránea de México se asocia con la geología de las regiones donde las rocas de subsuelo son de origen volcánico y las características de las rocas del subsuelo en estas regiones indican que las concentraciones de F^- están por encima de los estándares establecidos para agua de consumo humano. Los estados de la República Mexicana en donde se han encontrado acuíferos contaminados con altas concentraciones de F^- se encuentran localizados en la región “Mexican Tin Belt” (Fig.2) y los que están siendo más afectados por este tipo de contaminación son: Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, San Luis Potosí, Sonora, Morelos y Zacatecas (Armienta y Segovia, 2008, Gleason, 2002).



Figura 2. Contaminación por F^- . Estados de la República Mexicana donde las concentraciones de F^- se encuentran por encima del límite establecido (Alarcón-Herrera et al, 2020).

En algunos acuíferos de la Comarca Lagunera (ubicada en los límites de Durango y Coahuila) se ha encontrado que presentan concentraciones que van de 0.5 – 3.7 ppm F⁻ (Del Razo et al., 1993). Las rocas del subsuelo de los pozos de agua del estado de Durango están constituidas por riolitas fracturadas (Fig. 3) derivadas de magmas originados por fusión parcial de la corteza terrestre y presentan concentraciones que van de 1.3 – 4.7 ppm F⁻ (Trejo et al, 1997).

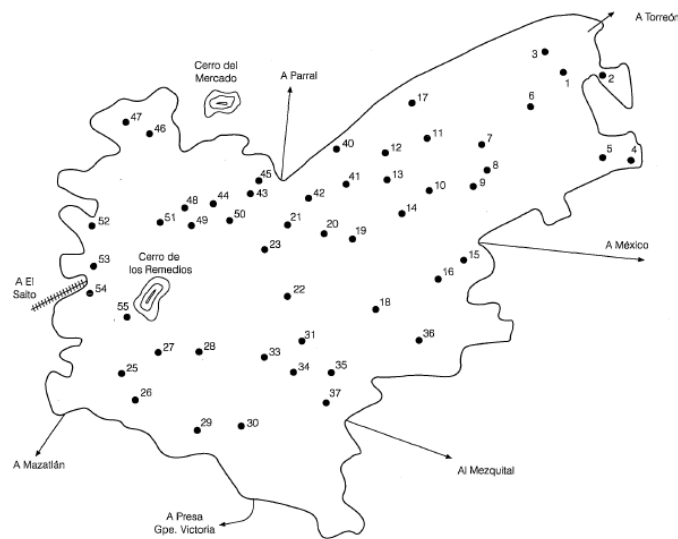


Figura 3. Localización de los pozos de agua dentro del área de la ciudad de Durango (Trejo et al., 1997)

En la región de Tenextepango, Morelos, el agua que consume la población tiene un contenido de F⁻ que varía entre 0.3 – 1.9 ppm. Los pozos de agua ubicados en el noreste presentan mayor contenido de F⁻ y corresponden a los que están constituidos por rocas ignimbrita y lavas de composición riolítica y riodacítica (Huizar-Álvarez et al, 2014).

En varias ciudades al noreste del estado de Jalisco en la región de “Los Altos” el agua de consumo humano proviene de acuíferos ubicados en el Cinturón Volcánico Transversal

que proveen el suministro de agua del 42% de los municipios de esta región. Esta es una región volcánica caracterizada por la actividad hidrotermal y los pozos presentan concentraciones de F^- por encima de los estándares mexicanos de 1.5 ppm, las tres ciudades más afectadas son: Lagos de Moreno (1.66 – 5.88 ppm F^-), Teocaltiche (3.82 – 18.58 ppm F^-) y Encarnación de Díaz (2.58 – 4.40 ppm F^-) (Hurtado y Gardea, 2010).

En la zona suroeste de Aguascalientes según (Flores et al., 2000) es la zona de la ciudad que presenta un mayor contenido de F^- en el agua de consumo humano (Fig. 4) y se ha reportado que los pozos que abastecen el agua potable presentan concentraciones que van desde 6.1 – 10.8 ppm, por lo que existe un severo problema de contaminación por F^- (Trejo et al, 2008).

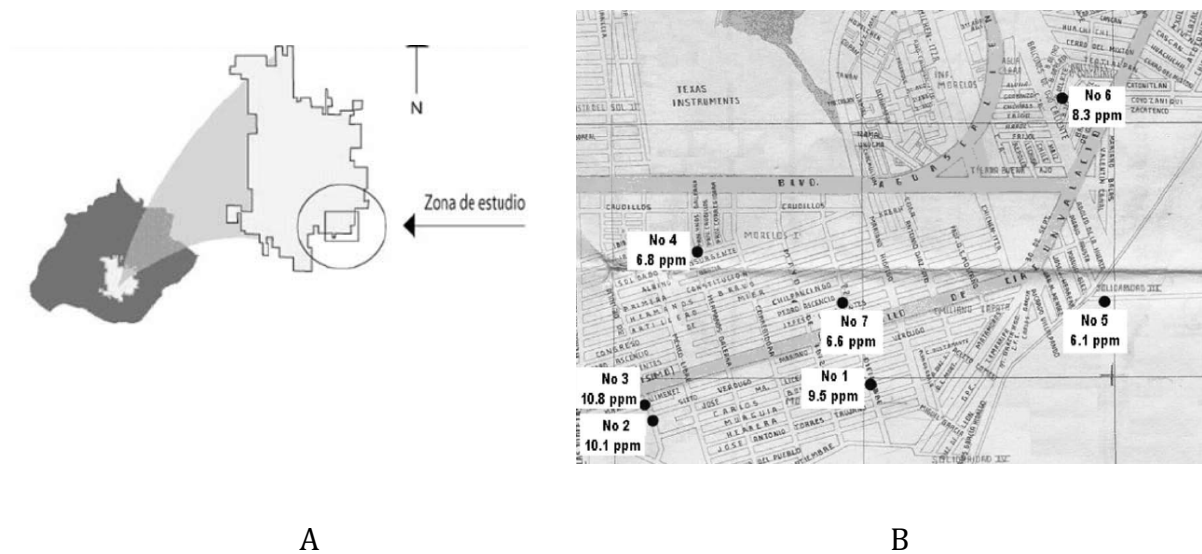


Figura 4. Pozos contaminados con F^- en Aguascalientes. En la figura 4A se presenta la zona de la ciudad de Aguascalientes con mayor contenido de F^- en los pozos y en 4B se presenta la ubicación de los pozos con su respectivo contenido de F^- en ppm.

El estado de San Luis Potosí presenta contaminación por el abastecimiento de agua potable de los acuíferos que se encuentran en las cercanías de la ciudad (Fig. 5). Los

pozos de suministro de agua potable presentan concentraciones de F⁻ que van de 2.1 – 3.65 ppm (Carrillo-Rivera et al., 1996). Las características geológicas de esta área corresponden a los flujos de lavas fracturados terciarios, toba e ignimbrita (Zielinsky,1983). Las concentraciones de F⁻ en las aguas de San Luis Potosí están determinadas por las grandes cantidades de fluorita contenida en las rocas de los acuíferos y, por lo tanto, la solubilidad de la fluorita es determinante en la presencia de F⁻ en el agua subterránea. (Carrillo-Rivera et al., 2002).



Figura 5. Área de San Luis Potosí donde se han rastreado aguas subterráneas contaminadas con F⁻ (Carrillo-Rivera et al., 2002)

En la región Centro-Sur de Chihuahua (Fig. 6) donde se localizan la ciudad de Chihuahua y pequeñas ciudades y asentamientos de 13 municipios (Aldama, Camargo, Chihuahua, Coronado, Delicias, Jiménez, Julimes, La Cruz, Meoqui, Rosales, San Francisco, Saucillo y Satevó) presentan agua de consumo humano contaminada con F⁻ aun cuando varios asentamientos tienen sistemas de purificación de agua, pero el mantenimiento limitado

y el difícil acceso a los sistemas de purificación ocasionan que los residentes locales usen agua contaminada directo de los pozos y las concentraciones de F⁻ en los pozos van de 0.05 – 11.8 ppm (González-Horta et al., 2015).

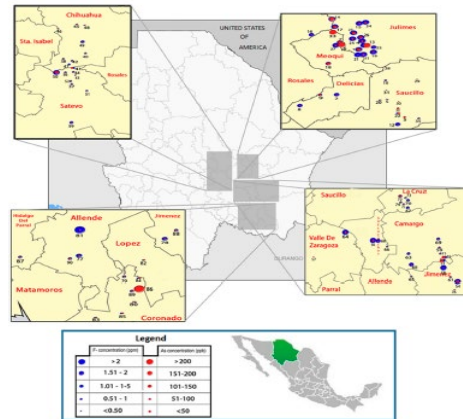


Figura 6. Distribución de la concentración de arsénico y fluoruro en al área Centro-Sur del estado de Chihuahua (González-Horta et al., 2015)

En el estado se localiza la Cuenca Independencia conocida también como Alto Río La Laja y Laguna Seca, esta región se localiza en el cinturón volcánico transversal constituida por minerales como riolita, andesita y basalto. Los pozos de agua localizados en esta región han aumentado la concentración de F⁻ considerablemente en los últimos años, actualmente las concentraciones de los pozos van de 0.2 – 15.5 ppm F⁻ (Knappett et al, 2018).

1.5 Métodos de remoción de fluoruros

Dado que los acuíferos utilizados para abastecer de agua potable a la población han presentado altas concentraciones de F⁻ en los últimos años y causan enfermedades irreversibles como la fluorosis esquelética y dental, así como otras enfermedades significativas que deterioran la calidad de vida de la población, en particular de los niños en crecimiento (6 – 12 años) se han desarrollado métodos para remover el F⁻ del agua de consumo humano. Los métodos que se han desarrollado en los últimos años se muestran en el siguiente esquema:

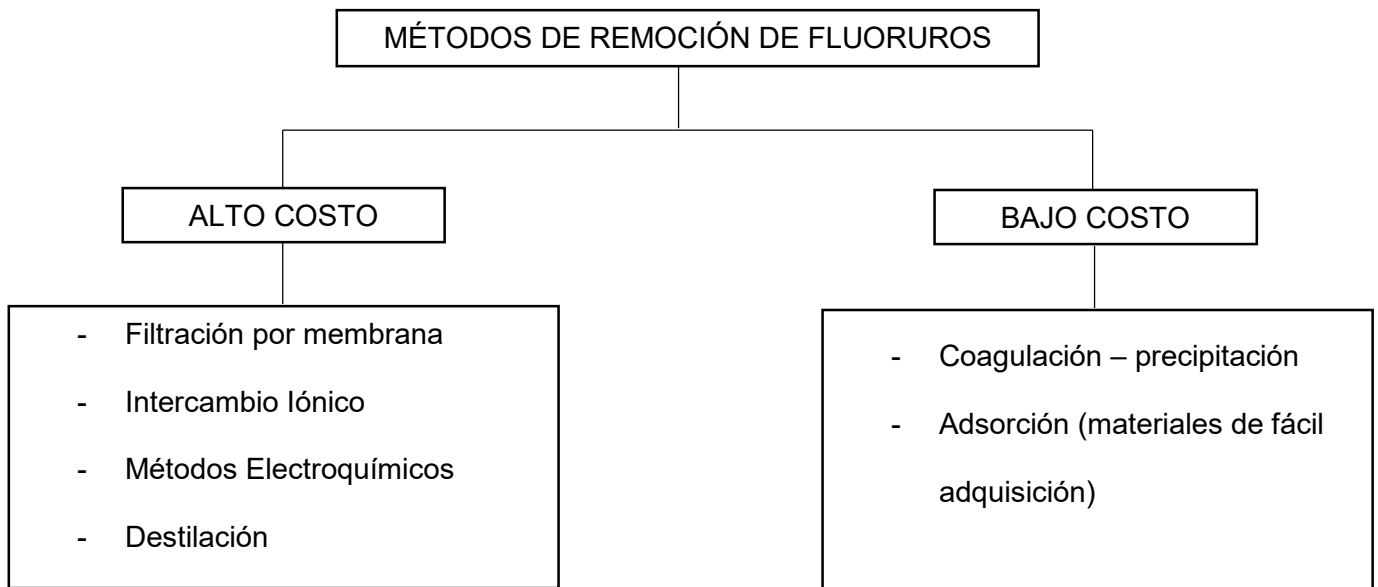


Figura 7. Métodos de Remoción de fluoruros (Trejo y Hernández, 2004)

Los métodos de remoción de alto costo a pesar de ser muy eficientes no son factibles para utilizarse en los pozos que abastecen de agua a la población de México debido principalmente a los elevados costos, sin embargo, los métodos de remoción de bajo costo si son factibles debido a que son económicamente viables. El inconveniente que presentan los métodos de remoción de bajo costo es que algunos de los materiales de fácil adquisición (carbón activado, zeolitas, alúmina, hidroxiapatita sintética,

fluorapatita, calcita, hidrotalcita, etc.), suelen ser materiales inestables. Dado que las condiciones socioeconómicas de México no permiten que se puedan utilizar de manera masiva los métodos de remoción de alto costo, se han desarrollado investigaciones que permitan la remoción de F^- del agua de los pozos de consumo humano utilizando materiales de fácil adquisición para evitar que sigan aumentando los casos de fluorosis esquelética y dental, así como de otras enfermedades en las regiones de México afectadas por este tipo de contaminación (Trejo y Hernández, 2004).

1.5.1 Adsorción de fluoruros

La adsorción es el proceso mediante el cual líquidos, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos o iones disueltos son atrapados o retenidos en la superficie de un material adsorbente. Además, de ser una técnica económica lo que hace que sea atractiva en el tratamiento de aguas. Se han realizado varios estudios de adsorción de F^- en agua utilizando una gran variedad de materiales adsorbentes. El proceso de adsorción de F^- ocurre fundamentalmente en tres pasos (Mohapatra et al, 2009):

1. Difusión de F^- a la superficie externa del adsorbente desde la solución a través de la capa que rodea al adsorbente, a este paso también se le conoce como transferencia.
2. Adsorción de F^- sobre la superficie del adsorbente.
3. Los F^- adsorbidos probablemente se intercambian con los elementos estructurales contenidos en el adsorbente o en el caso de que el adsorbente sea poroso, los F^- se transfieren a la superficie interna.

Los materiales adsorbentes se caracterizan por ser superficies sólidas con sitios activos que permiten la interacción con solutos que se encuentran presentes en la fase acuosa, por lo que el proceso de adsorción está determinado por el adsorbato contenido en el líquido que se difunde a la superficie del adsorbente y dado que el proceso de adsorción es considerado como un proceso de superficie, la superficie de los materiales adsorbentes es un parámetro muy importante (Fig. 8). La característica principal de los materiales adsorbentes es su porosidad que permite que estos materiales presenten superficies grandes y regularmente el tamaño de poro se encuentra en un rango que va de 10^2 a 10^3 m²/g. Para que el proceso de adsorción de F⁻ en agua sea eficiente, el adsorbente debe presentar características importantes, como lo son: capacidad de adsorción, selectividad para F⁻, tamaño de poro y partícula adecuados, bajo costo y que pueda regenerarse. Por otro lado, también se debe considerar que la eficiencia del proceso de adsorción de F⁻ depende de otros parámetros que tienen que ver con la calidad del agua a tratar, específicamente: la concentración inicial de F⁻, pH, temperatura, tiempo de contacto, dosis del adsorbente y la presencia de otros iones presentes. Algunos de los adsorbentes que se han utilizado en la eliminación de F⁻ en agua son: óxidos e hidróxidos, bio-adsorbentes, geo-materiales y materiales a base de carbono (Habuda-Stanic et al, 2014 y Worch, 2012).

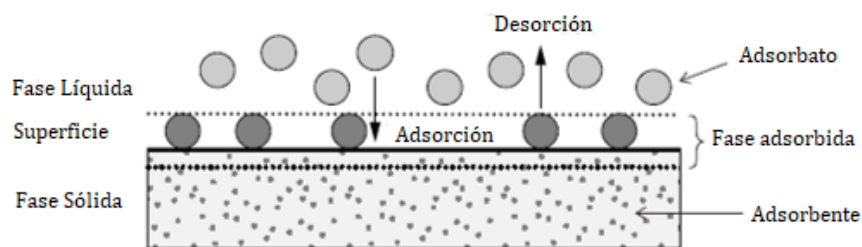


Figura 8. Esquema básico del proceso de adsorción (Worch, 2012).

1.5.3 Isotermas de Adsorción

Cuando se lleva a cabo el proceso de adsorción es muy importante determinar las isotermas de adsorción, el parámetro “q” que nos indica la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente, el cual se expresa como: mg de adsorbato/g del adsorbente, y, además, el parámetro “C” que nos indica la cantidad de adsorbato en la solución después del equilibrio (Lazo et al., 2008).

Las isotermas de adsorción más utilizadas son las isotermas de Freundlich y Langmuir. La isoterma de Freundlich nos indica que la superficie del adsorbente es heterogénea, pero principalmente indica que el proceso de adsorción es multicapa, esto quiere decir que considera que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas y las moléculas que conforman el material adsorbente (Lazo et al, 2008 y Worch, 2012). La isoterma de Freundlich está definida por la siguiente ecuación:

$$q = k_f * C^{1/n} \quad (1.13)$$

Donde k_f es la constante de capacidad de adsorción y n la constante de intensidad de adsorción. La ecuación de Freundlich se puede linealizar aplicando logaritmos base diez a la ecuación, quedando de la siguiente manera:

$$\log(q) = \log(k_f) + 1/n * \log(C) \quad (1.14)$$

La isoterma de Langmuir indica que la superficie del material es homogénea y que todos los sitios activos del material son equivalentes, por lo que las interacciones entre las moléculas adsorbidas y las moléculas que conforman el material adsorbente se llevan a cabo muy fácilmente, por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo en monocapa

y da lugar a la quimisorción (Zendehtdel et al., 2008). La isoterma de Langmuir está definida por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (1.15)$$

Donde q_m es la capacidad máxima de adsorción, b es la constante energética de Langmuir y C es la concentración del adsorbato en el equilibrio.

1.5.4 Cinética de Adsorción

Los modelos cinéticos de adsorción proporcionan información acerca de: la transferencia de masa del adsorbato hacia la superficie del material adsorbente, la adsorción del adsorbato en el material adsorbente y la difusión interna del adsorbato en el material adsorbente (Matus et al, 2011). Los modelos cinéticos más utilizados son: Modelo Cinético de Pseudo-primer orden (ecuación 1.16) y el Modelo Cinético de Pseudo-segundo orden (ecuación 1.17).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.16)$$

Donde k_1 (min^{-1}) es la constante de cinética de adsorción de primer orden y q_e es la capacidad máxima de adsorción del material adsorbente en el equilibrio.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.17)$$

El Modelo Cinético de Pseudo-segundo orden se atribuye al proceso de adsorción por quimisorción. Donde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) es la constante cinética de adsorción de segundo orden (Figuroa et al., 2014 y Worch, 2012).

1.5.3 Zeolitas Naturales

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados que tienen cationes alcalinos y alcalinotérreos intercambiables. Sin embargo, Coombs et al, (1998) propuso una definición más completa: “Una zeolita es un cristal con estructura de tetraedros unidos, cada uno de ellos formado por cuatro átomos de oxígeno alrededor de un catión, la estructura presenta cavidades abiertas en forma de canales, que son ocupados por moléculas de agua y cationes intercambiables. Los canales que presentan las zeolitas son lo suficientemente grandes para que se realice intercambio iónico o bien, adsorción de algunas especies”. El término zeolita fue creado por Cronstedt (1782) proviene de las palabras griegas “*zeo*” que significa “hervir y “*lithos*” que significa piedra, y hacen referencia a la característica que las hace únicas, ya que expulsan agua cuando se calientan, esto quiere decir que ebulen cuando son calcinadas. Las zeolitas tienen una estructura tridimensional (parecida a la de los tectosilicatos), donde los aluminosilicatos se presentan como una red infinita, continua y rígida constituida por tetraedros de sílice $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y alúmina $[\text{AlO}_4]^{5-}$ que están conectados por O_2 , esto quiere decir, que cada O_2 une a dos tetraedros, de tal forma que forma una red inorgánica infinita (Fig. 9). Además, presentan una alta capacidad de intercambiar cationes e incorporar y ceder agua, sin modificar su estructura. Las zeolitas se consideran materiales económicos y de fácil adquisición ya que se encuentran en gran proporción en la corteza terrestre. Al deshidratarse se convierten en una estructura porosa con diámetros de poro que van de 3 – 10 Angstroms. Su fórmula empírica se presenta a continuación (Lobo, 2003):

$$M \frac{y}{m} [(SiO_2)_x(AlO_2)_y] \cdot wH_2O \dots \dots \dots (1.18)$$

Donde:

M: catión de valencia n;

m: metal alcalino (Grupo I) o metal alcalinotérreo (Grupo II);

w: es la cantidad de agua contenida en una celda unitaria de la zeolita

x, y: número de tetraedros por celda unitaria

y: número de átomos de Si, toma valores entre 2 – 8.

El agua presente en la zeolita constituye aproximadamente el 20% en peso, regularmente se extrae por calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 350°C. El proceso que se lleva a cabo durante el calentamiento permite que los canales que tenían agua queden vacíos y por lo tanto se puede realizar el intercambio iónico, este intercambio iónico se realiza por adsorción de cationes o de iones del tamaño adecuado que se depositan en la superficie de la zeolita (Gottardi y Galli, 1985, Costafreda, 2014).

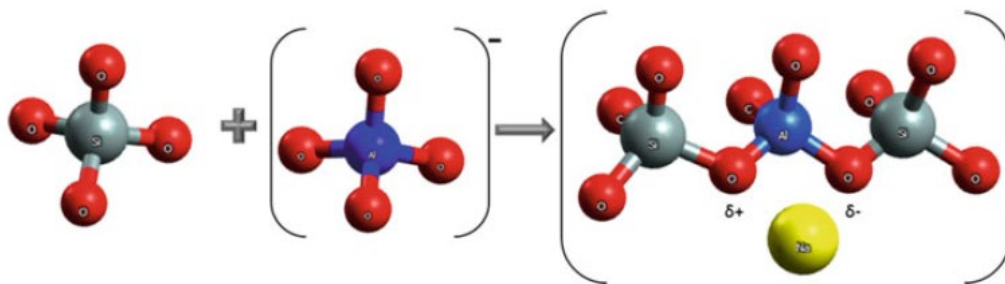


Figura 9. Unidades básicas de la estructura de una zeolita. Los enlaces de Si corresponden al color gris, los enlaces de oxígeno corresponden al color rojo y los enlaces aluminio corresponden al color azul.

(Chaves et al, 2019).

La estructura de las zeolitas está relacionada con la celda unitaria por la que están constituidas y esta estructura depende de la formación de silicatos en la zeolita. Las zeolitas se clasifican de tres formas, la primera y la segunda se basan en su estructura cristalina y la tercera se basa en sus propiedades similares. La primera clasificación estructural de las zeolitas se basa en la topología del marco, a cada zeolita le corresponde un código de tres letras, por ejemplo, a la zeolita tipo clinoptilolita/heulandita le corresponde el marco (HEU). Además, otro aspecto importante a considerar respecto a la estructura de las zeolitas es la densidad del marco. La densidad del marco se refiere a la porosidad de las zeolitas, un valor bajo en la densidad del marco indica un número mayor de poros y canales (Meier et al, 1996). La segunda clasificación estructural de las zeolitas se basa por sus “unidades secundarias de construcción (SBU)” y esta unidad de construcción es el tetraedro, por lo que las SBU son los arreglos geométricos de tetraedros de una zeolita. La clasificación de las zeolitas con respecto a su geometría de la SBU se enumera en siete grupos y está dada con respecto a la similitud que presentan sus unidades de construcción, es decir, las celdas unitarias. La tercera clasificación es una combinación de los nombres de los grupos de las zeolitas utilizadas para SBU (Tabla 3). Por otro lado, la IUPAC también clasifica a las zeolitas con respecto a los tipos de aberturas que se encuentran dentro de ellas y esta clasificación es muy importante porque brinda información acerca de la formación de los poros (Breck, 1974, McCuster et al, 2001, Gottardi y Galli, 1985, Bish et al, 2001).

GRUPO	UNIDAD SECUNDARIA DE CONTRUCCIÓN	ESTRUCTURA
1	Tetraedro simple de 4 anillos (S4R)	Chabasita Analcima Harmotome Phillipsita Gismondine Paulingita Laumontita Yugawaralite
2	Tetraedro simple/doble de 6 anillos (S6R/D6R)	Offretita Erionita Levynita Sodalita hidratada (T, omega, losod)
3	Tetraedros dobles de 4 anillos (D4R)	(A, N-A, ZK-4)
4	Fibrosa (4 - 1) [T ₅ O ₁₀]	Faujasita Chabazita Gmelinita (X, Y, ZK-5, L)
5	Grupo de Mordenita (5 - 1) [T ₈ O ₁₆]	Natrolita Scolecita Mesolita Thomsonita Gonnardita Edingtonita
6	Grupo de Heulandita (4 - 4 - 1) [T ₁₀ O ₂₀]	Mordenita Dachiardita Ferrierita Epistilbita Bikitaita
7	Estructuras desconocidas	Heulandita Clinoptilolita Stilbita Brewsterite

Tabla 3. Grupos estructurales de las zeolitas (Gottardi y Galli, 1985)

Debido a que las zeolitas tienen diferentes interacciones tridimensionales se presentan diferentes geometrías. Las geometrías que pueden presentar las zeolitas van desde grandes cavidades hasta una red entrecruzada en toda el área de la zeolita. La IUPAC ha clasificado a materiales como las zeolitas con respecto a su tamaño de poro de la siguiente manera (Thommes et al, 2015):

1. Macroporos (poros > 50 nm)
2. Mesoporos (poros 2 – 50 nm)
3. Microporos (poros < 2 nm)
4. Ultra microporos (poros 0.7 – 2 nm)

1.5.4 Zeolita Natural tipo Clinoptilolita

La zeolita tipo clinoptilolita es una zeolita natural muy común en la corteza terrestre, su fórmula general es $(Na, K)_6[Al_6Si_{30}O_{72}] * 20H_2O$, corresponde al marco (HEU) y pertenece al grupo de zeolitas denominadas heulandita. La zeolita clinoptilolita está constituida por aluminosilicatos cristalinos que forman una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 los cuales forman una estructura poliédrica. El marco estructural de la zeolita representa que la zeolita es porosa y tiene tres canales de intersección, dos de estos canales son paralelos al eje c: los canales A están formados por anillos comprimidos de diez miembros con apertura de $3.0 \times 7.6 \text{ \AA}$, los canales B están confinados por anillos de ocho miembros con apertura de $3.3 \times 4.6 \text{ \AA}$ y los canales C son paralelos al eje a y están formados por anillos de ocho miembros con apertura de $2.6 \times 4.7 \text{ \AA}$. La estructura de la zeolita es de un cristal monoclinico, donde su grupo espacial es $C2/m$, $a = 17.7$, $b = 17.8$, $c = 7.4 \text{ \AA}$, $\beta = 116.4^\circ$, $Z = 1$ (Fig. 10A y 10B). La zeolita está definida como una serie que presenta $Si/Al \geq 4.0$. Este tipo de zeolita contiene H_2O y este estado de hidratación ocurren en el canal B y regularmente están siempre ocupados, mientras que el canal A está parcialmente ocupado por H_2O (Fig. 10C). Además, la estructura de la zeolita tipo clinoptilolita tiene pequeños cationes hidratados, con los que se puede llevar a cabo el intercambio iónico, como: Na^+ , Ca^{2+} ,

Mg^{2+} , K^+ , los cuales se encuentran libremente en los canales y ocupan algunos sitios. (Coombs et al., 1998, Armbruster, 1993, Bish et al., 2001, Montes-Luna et al., 2015).

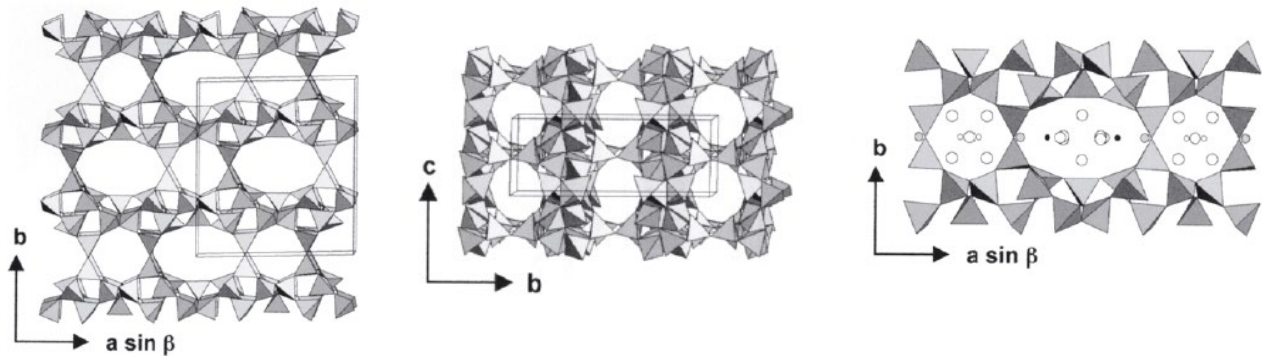


Figura 10. Estructura de la zeolita tipo clinoptilolita. 8A. Proyección de la estructura con vista hacia abajo del eje C con el eje vertical B, se observan los canales y los anillos de ocho miembros que forman los canales B. 8B. Proyección mirando hacia abajo del eje A con el eje C vertical, se observa que los canales C son paralelos y están formados por anillos elípticos de ocho miembros y 8C. Proyección de la estructura con vista hacia abajo del eje C con el eje B vertical, se observan tres sitios de cationes diferentes y moléculas de agua. (Gunter et al., 1994).

2.5 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HAp) de entre todas las apatitas, es la más importante debido a la similitud química y estructural que presenta con el principal mineral que constituye los huesos y dientes. En su forma natural, la apatita con calcio su fórmula es $Ca_5(PO_4)(OH)$, pero de manera general se escribe como $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ y esta fórmula general indica que la unidad estructural del cristal está constituida por dos unidades $(Ca_3(PO_4)_2$ y $(OH)^-$. La estructura de la HAp está constituida por Ca, PO_4 e OH^- , los iones de Ca en la estructura de la HAp se localizan en los todos los planos, los PO_4 se localizan en el centro

y en las líneas, mientras que los OH⁻ se localizan a un cuarto y tres cuartos, así como en los extremos de la estructura (Fig. 11) (Oshida, 2015, Fernigrini et al, 2008).

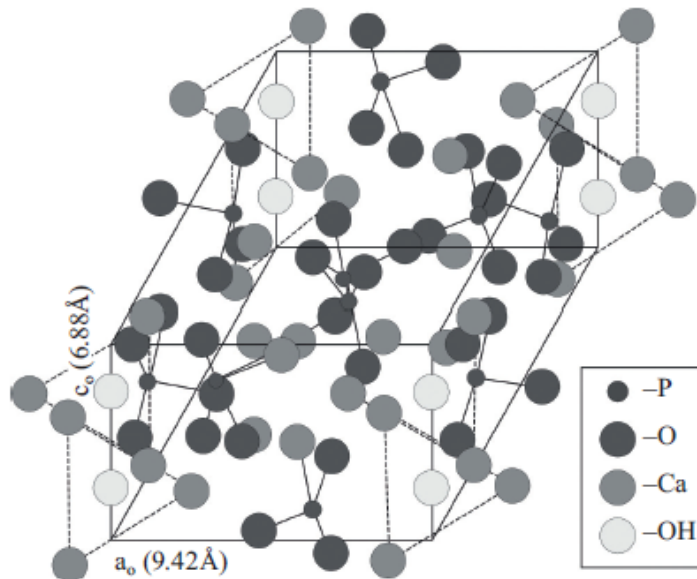


Figura 11. Unidad estructural de la hidroxiapatita (Oshida, 2015)

La HAp se puede obtener de fuentes naturales (calcinación de huesos, escamas de pescado, cáscara de huevo) y por fuentes sintéticas usando precursores de fosfato (Métodos biomiméticos, método de co-precipitación, método sol-gel), la HAp preparada a partir de fuentes sintéticas dan como resultado HAp deficiente en calcio debido a que no se obtiene de fuentes naturales. La HAp deficiente en calcio sintética presenta una excelente bio-compatibilidad por lo que se ha estudiado en diferentes aplicaciones biomédicas (prótesis dentales, prótesis óseas, recubrimientos dentales, desarrollo productos dentales, etc.) La principal ventaja de realizar una síntesis de HAp deficiente en calcio por un método de síntesis de materiales evita el proceso de combustión (gasto energético y la generación de residuos no deseados), por lo que los métodos de síntesis verdes son la mejor opción para preparar HAp, ya que se obtiene un 100% de eficiencia

de reacción, además de que no se generan residuos tóxicos. Es bien sabido que las características del método de síntesis tienen una gran influencia en la estructura, morfología y composición química del material producido, además de que pueden cambiar las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. Uno de los métodos de síntesis de HAp deficiente en calcio es el método sol-gel (Fig. 12). Este método se lleva a cabo a condiciones normales de presión y temperatura, no genera residuos tóxicos, es económico y es rápido (Banerjee et al., 2006, Rojas-Trigos et al., 2018, Vijayalakshmi y Rajeswari, 2012).

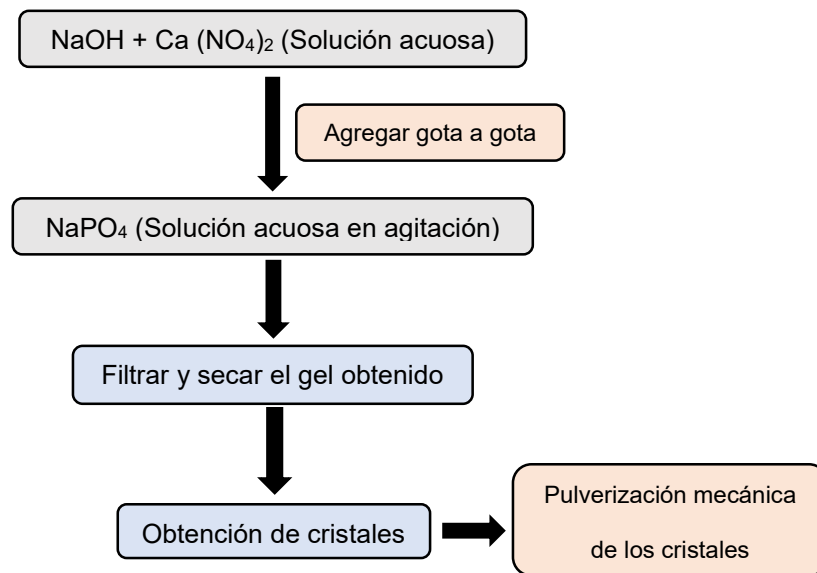


Figura 12. Esquema del método de síntesis sol-gel de la HAp (Rojas-Trigos et al., 2018).

CAPÍTULO II

ESTADO DEL ARTE

2. ESTADO DEL ARTE

En 2012 Montiel Cota y colaboradores estudiaron la eliminación de flúor en agua potable utilizando una zeolita natural del estado de Sonora, México, la cual fue acidificada con HCl; los autores usaron un proceso de mezclado Bach continuo a una velocidad de agitación con 1100 rpm como mejor velocidad de adsorción, el tiempo de contacto de 4 horas fue el que presentó mejor capacidad de adsorción, removiendo el 80% de iones fluoruro. De una concentración inicial de iones fluoruro de $[F^-]=3.5$ ppm disminuyó a $[F^-]=2$ ppm.

En 2013 Gómez Hortigüela y colaboradores diseñaron un material prometedor como adsorbente de iones fluoruro, este material adsorbente consistió en el crecimiento controlado de nanopartículas de HAp sobre la superficie de una zeolita natural. La síntesis de este material adsorbente es amigable con el ambiente, se preparó a temperatura ambiente y sin usar algún procedimiento que requiera un gasto energético.

En 2016 Pandi y Viswanathan prepararon un material compósito por el método de sol-gel constituido de óxido de hierro sobre HAp ($Fe_3O_4/nHAp$ -gel). Realizaron un estudio de remoción de iones fluoruro utilizando un reactor tipo Bach con muestras controladas de flúor con concentración inicial de 10 ppm. Determinaron que el material compósito tiene una capacidad de adsorción de 5009 mg F⁻/Kg.

También en 2016 Mupa y colaboradores prepararon un material adsorbente con sílica-HAp. El estudio de adsorción lo realizaron utilizando un sistema tipo Bach a 180 rpm y consideraron diferentes pH y temperatura ambiente. Determinaron que la capacidad

de adsorción del material aumentó cuando el estudio se realizó a pH = 5 y también determinaron que el mejor tiempo de contacto fue de 40 minutos y la capacidad máxima de adsorción fue de 5.53 mg F⁻/g.

En 2017 Zendejdel y colaboradores prepararon un nano compuesto constituido por (NaP:HAp) por el método hidrotérmico. Se realizó un estudio de adsorción utilizando un método tipo Bach y determinaron que las condiciones óptimas del proceso de adsorción fueron utilizando soluciones de 5 ppm de F⁻ a pH= 7 con un tiempo de contacto de 60 minutos a temperatura de 55°C. El porcentaje de remoción bajo estas condiciones fue del 99% y la capacidad máxima de adsorción de este nanocompuesto (NaP:HAp) de F es de 12.69 mg F⁻/g.

En 2018 Sampedro en su tesis “Remoción de iones Flúor en agua con zeolitas naturales mexicanas” realizó una modificación química con Fe, Ca y Mn. El estudio de adsorción se llevó a cabo utilizando un sistema de columna de flujo ascendente y descendente. Determinó que el tratamiento más eficiente para la remoción de iones fluoruro se llevó a cabo con zeolitas acondicionadas con Fe y utilizando un sistema de flujo ascendente, El porcentaje de remoción de iones fluoruro en este estudio fue del 98%, de una concentración de 10 ppm disminuyó a 0.2 ppm.

En 2020 Namoe y colaboradores prepararon zeolita sintética con sulfato de aluminio mediante un proceso hidrotérmico. Realizaron un estudio de adsorción de iones fluoruro mediante un proceso tipo Bach, utilizaron soluciones de 5, 10 y 15 ppm de F⁻ y ajustaron el pH de cada una de ellas a 5 (+/- 0.1). Los estudios mostraron un porcentaje de remoción de 98.87% y capacidad máxima de adsorción del material adsorbente de

2.43 mg F⁻/g. El material preparado puede remover iones fluoruro del agua a concentraciones por debajo del límite permisible de 1.5 ppm en 60 minutos, además se demostró que al agregar sulfato de aluminio la carga neta de la superficie se vuelve positiva, lo que facilita la adsorción de iones fluoruro.

También en 2020 Savari y colaboradores prepararon un material constituido por zeolita-zirconia. Realizaron un estudio de adsorción utilizando tres métodos: sonicación pulsada, sonicación continua y agitación de seis pasos. Las condiciones óptimas de operación se realizaron utilizando 3 g de material con soluciones de concentración 10 ppm F⁻ y pH= 7 con un tiempo de contacto de 80 minutos. El estudio demostró porcentajes de remoción de iones F⁻ para la sonicación pulsada, sonicación continua y agitación de 97.1%, 96.64% y 91.73% y la capacidad máxima de adsorción del material fue de 32.98 mg/g.

CAPÍTULO III

JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS

Y OBJETIVOS

3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Justificación

La contaminación del agua de consumo humano por fluoruros se ha convertido en un problema de salud pública en las últimas décadas debido a que la ingesta continua de agua contaminada con altas concentraciones de fluoruros (mayor a 1.5 ppm) ocasiona fluorosis esquelética y dental, las cuales son enfermedades irreversibles y afectan principalmente a niños en etapas de crecimiento (6 – 12 años). También se sabe que puede ocasionar otros padecimientos severos como: mutaciones genéticas, defectos de nacimiento, alergias, Alzheimer y enfermedades cardiovasculares. La principal fuente de este tipo de contaminación es por fuente natural. En algunas regiones del planeta las rocas del subsuelo que se formaron por eventos volcánicos están constituidas principalmente por riolitas e ignimbritas ricas en minerales fluorados (apatita, fluorita, moscovita, anfibol, pegmatita, mica, biotita, villaumita y algunas arcillas), sin embargo, se sabe que la principal fuente de fluoruro en las rocas del subsuelo es la fluorita, ya que se encuentra en mayor proporción. Estos compuestos fluorados presentes en las rocas del subsuelo por lixiviación liberan a los iones fluoruro al agua subterránea. En México, los pozos contaminados con fluoruros y que abastecen de agua a la población, se encuentran principalmente en las zonas áridas y semi-áridas correspondientes a las zonas norte y centro del país. Las características geológicas de esta región están determinadas por la presencia de riolitas e ignimbritas en las rocas del subsuelo. Esta zona es conocida como el “Mexican Tin Belt” y se localiza en el flanco oriental de la Sierra Madre Occidental y abarca los estados de: Chihuahua, Coahuila, Aguascalientes,

San Luís Potosí, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Sonora, Morelos y Zacatecas, en los que se han encontrado pozos contaminados con fluoruro. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido como límite máximo permisible 1.5 ppm de F⁻ en el agua de consumo humano. En algunos Estados de la República las concentraciones de fluoruro en los pozos que abastecen de agua a la población van de 1.5 - 13 ppm y corresponden a las zonas donde una parte considerable de la población presenta enfermedades relacionadas con la ingesta de agua contaminada por fluoruros.

Se han desarrollado tecnologías para eliminar los fluoruros del agua de consumo humano, las cuales incluyen; métodos de alto y bajo costo, sin embargo, los métodos de alto costo no son viables en México. Por otro lado, los métodos de bajo costo que incluye la técnica de adsorción, en la cual se pueden utilizar materiales de fácil adquisición como las zeolitas naturales y materiales que puedan prepararse bajo los principios de la química verde como la hidroxiapatita. Se sabe que estos materiales son adsorbentes y al utilizarlos de manera simultánea se puede optimizar el proceso de eliminación de fluoruros en el agua de consumo humano.

3.2 Hipótesis

“El uso como adsorbente de un material híbrido constituido por hidroxiapatita deficiente en calcio con y sin óxido de hierro y zeolita natural tipo clinoptilolita acondicionada con hierro, en un sistema de columna y teniendo control del tiempo de contacto, removerá de forma eficiente iones fluoruro en agua contaminada”.

3.3 Objetivos

3.3.1 Objetivo General

Estudiar la eliminación de fluoruro en agua sintética, empleando como adsorbente un material híbrido constituido por hidroxiapatita con óxido de hierro y zeolita natural tipo clinoptilolita acondicionada con hierro en un sistema de columna.

3.3.2 Objetivos Específicos

- Preparar el material híbrido constituido por hidroxiapatita deficiente en calcio con y sin óxido de hierro aplicando los principios de la química verde con zeolita natural tipo clinoptilolita acondicionada con hierro y determinar sus propiedades estructurales, morfológicas y texturales.
- Evaluar la capacidad de remoción de los materiales adsorbentes en un sistema de columna y comparar la eficiencia de adsorción.
- Determinar las condiciones óptimas de operación como: tiempo de contacto del material, flujo volumétrico y la vida útil del material.
- Establecer alternativas de disposición de los residuos generados durante el estudio de adsorción.

CAPÍTULO IV

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el siguiente esquema (Fig. 13) se muestra de manera general todas las actividades del estudio de adsorción:

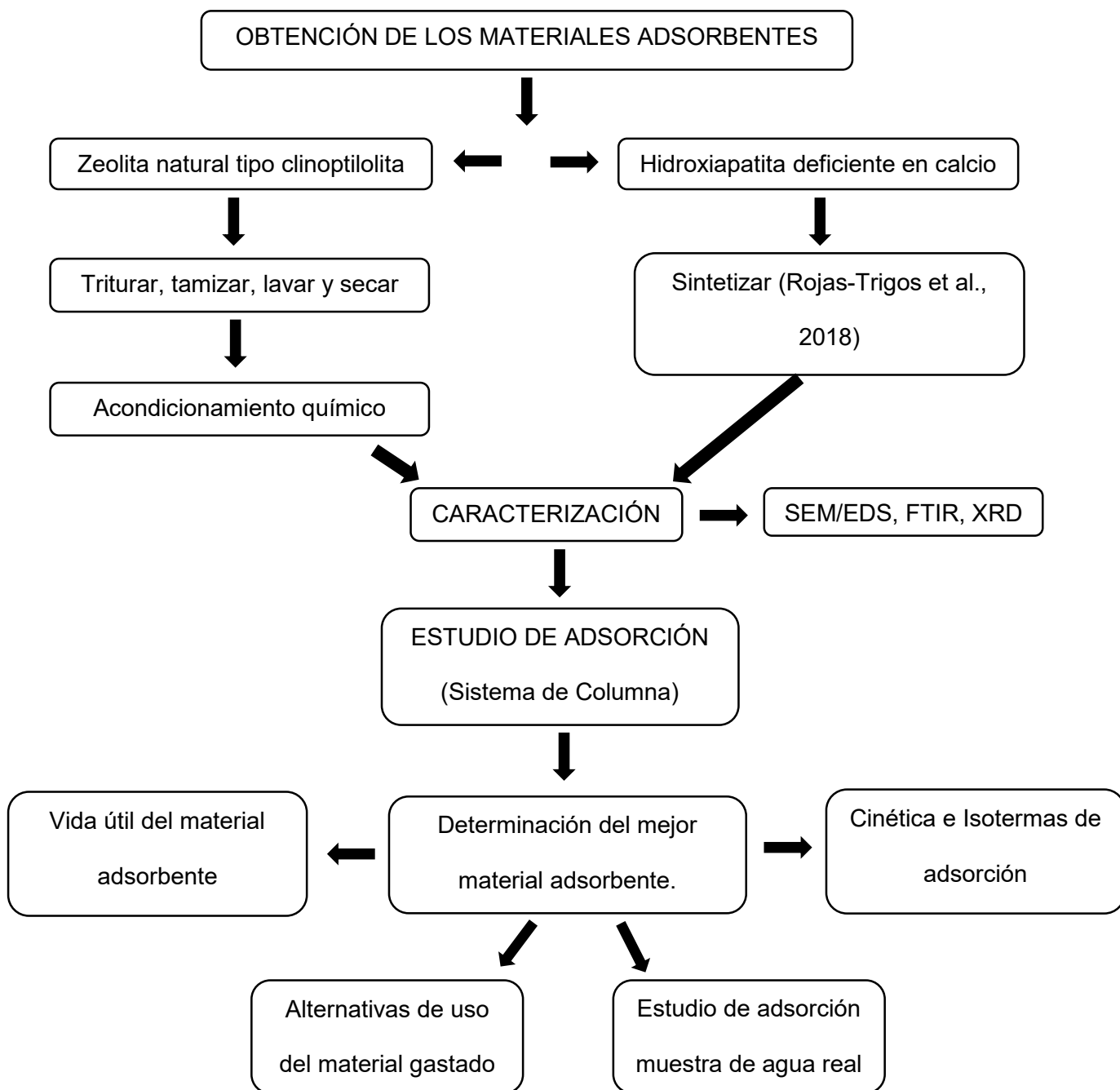


Figura 13. Esquema general de actividades del estudio de adsorción.

4.1 Obtención de los Materiales Adsorbentes

4.1.1 Zeolita natural tipo clinoptilolita

La zeolita natural tipo clinoptilolita se adquirió de manera comercial de la mina San Francisco en el estado de Guanajuato, esta mina se localiza en la carretera federal número 37, km 121.5. La zeolita es 100 % natural, ya que fue obtenida por extracción directa de los yacimientos. Inicialmente la zeolita tenía un tamaño de partícula de malla No. 8 (Mesh 8), posteriormente se trituro y se tamizó hasta obtener un tamaño de partícula 0.425 mm correspondiente a un Mesh 40.

4.1.2 Hidroxiapatita deficiente en calcio

La hidroxiapatita deficiente en calcio se preparó utilizando un método sol-gel modificado del método Rojas-Trigos et al., (2018) bajo los principios de la química verde, de acuerdo con el siguiente procedimiento: Se prepararon soluciones 0.1 M de NaOH, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y Na_3PO_4 . La solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ debió permanecer en agitación en todo momento, mientras que las soluciones NaOH y Na_3PO_4 se mezclaron y se colocaron en un baño ultrasónico Branson Modelo:2510, durante 5 minutos con la finalidad de obtener la fuente precursora de calcio, posteriormente la mezcla se colocó en la jeringa del inyector automático y se incorporó a la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a una tasa de 40 ml/h. En esta primera etapa de la síntesis se lleva a cabo la condensación y gelificación de las partículas de hidroxiapatita deficiente en calcio. Posteriormente el gel obtenido se filtró y se lavó con la finalidad de eliminar el solvente (agua), se dejó secar a 80°C durante 24 h. Después de este tiempo, la hidroxiapatita deficiente en calcio obtenida, se trituro en

el mortero de ágata, finalmente se tamizó hasta un tamaño de partícula de 0.200 mm correspondiente a un Mesh No. 70, de acuerdo con el esquema mostrado en la Fig. 14.

4.2 Pretratamiento de la Zeolita Natural

Una vez que la zeolita natural fue triturada y tamizada, fue sometida a un proceso de pretratamiento, el cual consistió en un lavado con abundante agua desionizada para eliminar la mayor cantidad de material soluble e impurezas, el lavado de la zeolita natural se realizó hasta que el agua de lavado no presentó turbiedad. Posteriormente al lavado, la zeolita se decantó y finalmente se procedió a la etapa de secado a 100°C durante 24 horas.

4.3 Tratamiento Químico de la Zeolita

4.3.1 Acondicionamiento con Sodio

Posterior a la etapa de pretratamiento se realizó el acondicionamiento de la zeolita natural con sodio, esto con el fin de mejorar la capacidad de adsorción de la zeolita y para tratar de homogeneizar los diferentes cationes presentes en la composición de la zeolita y de esta manera, facilitar el acondicionamiento con hierro.

El primer paso para el acondicionamiento con sodio de la zeolita fue ponerla en contacto con una solución saturada de NaCl, en una relación de 0.1 g de zeolita por ml de solución a 135 rpm, en un rotavapor a temperatura ambiente durante 24 horas, posteriormente la zeolita se separó por decantación y se lavó con agua destilada hasta remover los iones cloro, para verificar este paso, el agua de lavado se puso en contacto

con una gota de AgNO_3 0.1M para comprobar que no hubiera formación de precipitado, finalmente la zeolita sódica se etiquetó (ZN_Na) (Fig. 15).

4.3.2 Acondicionamiento con Hierro

Después del acondicionamiento de la zeolita natural con sodio (ZN_Na), se realizó el tratamiento con Fe^{3+} . Para el acondicionamiento con Fe^{3+} de la zeolita sódica se tomaron 10 ml de una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.5 M y como agente precipitante una solución (1:1) NH_4OH . La solución de hierro y el agente precipitante se mezclaron y se colocaron en el sonicador, hasta que los grumos de la mezcla desaparecieron. Después se tomaron 15 g de zeolita sódica, la cual se humedeció con la mezcla preparada por goteo y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas. La zeolita acondicionada con Fe^{3+} se lavó con agua desionizada y se dejó secar a 100°C durante 24 horas, finalmente la zeolita acondicionada con Fe se etiquetó (ZN_Na_Fe) (Fig. 16).

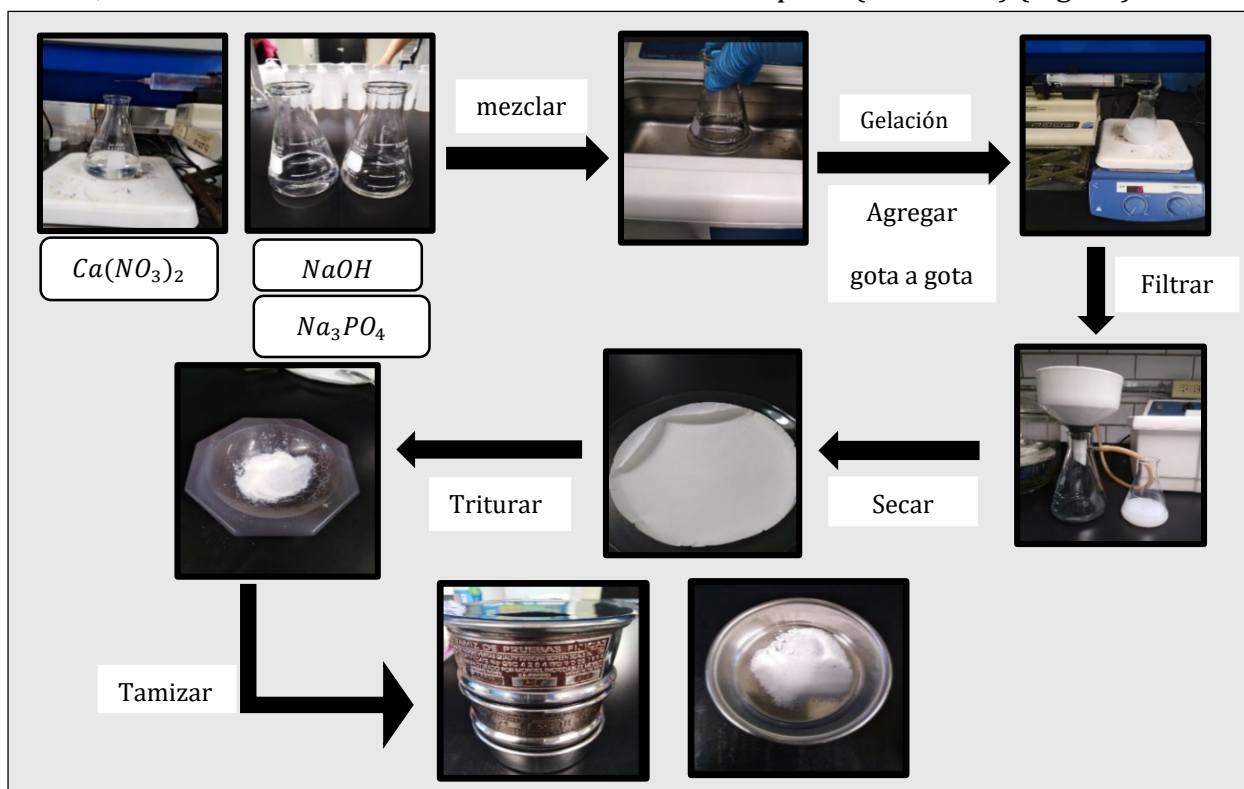


Figura 14. Esquema de síntesis de la hidroxiapatita deficiente en calcio.

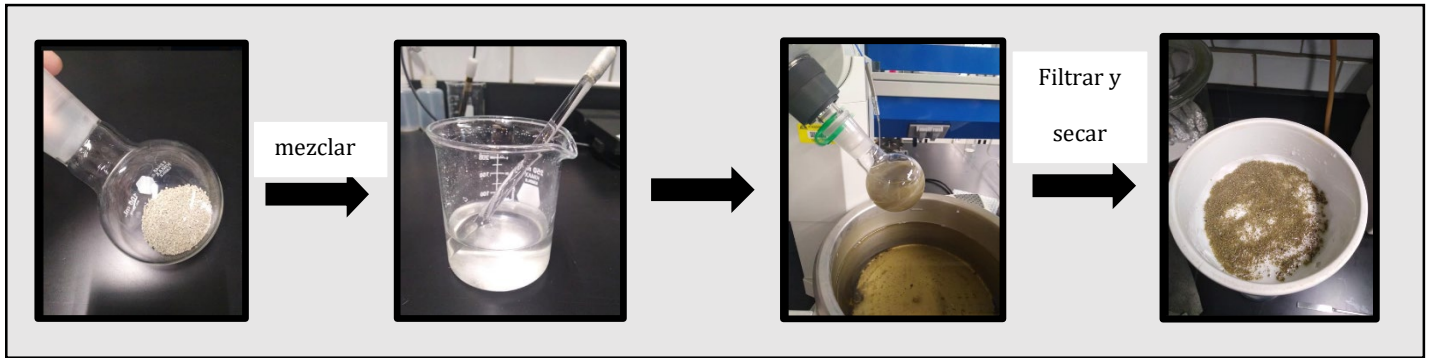


Figura 15. Acondicionamiento con sodio de la zeolita natural.

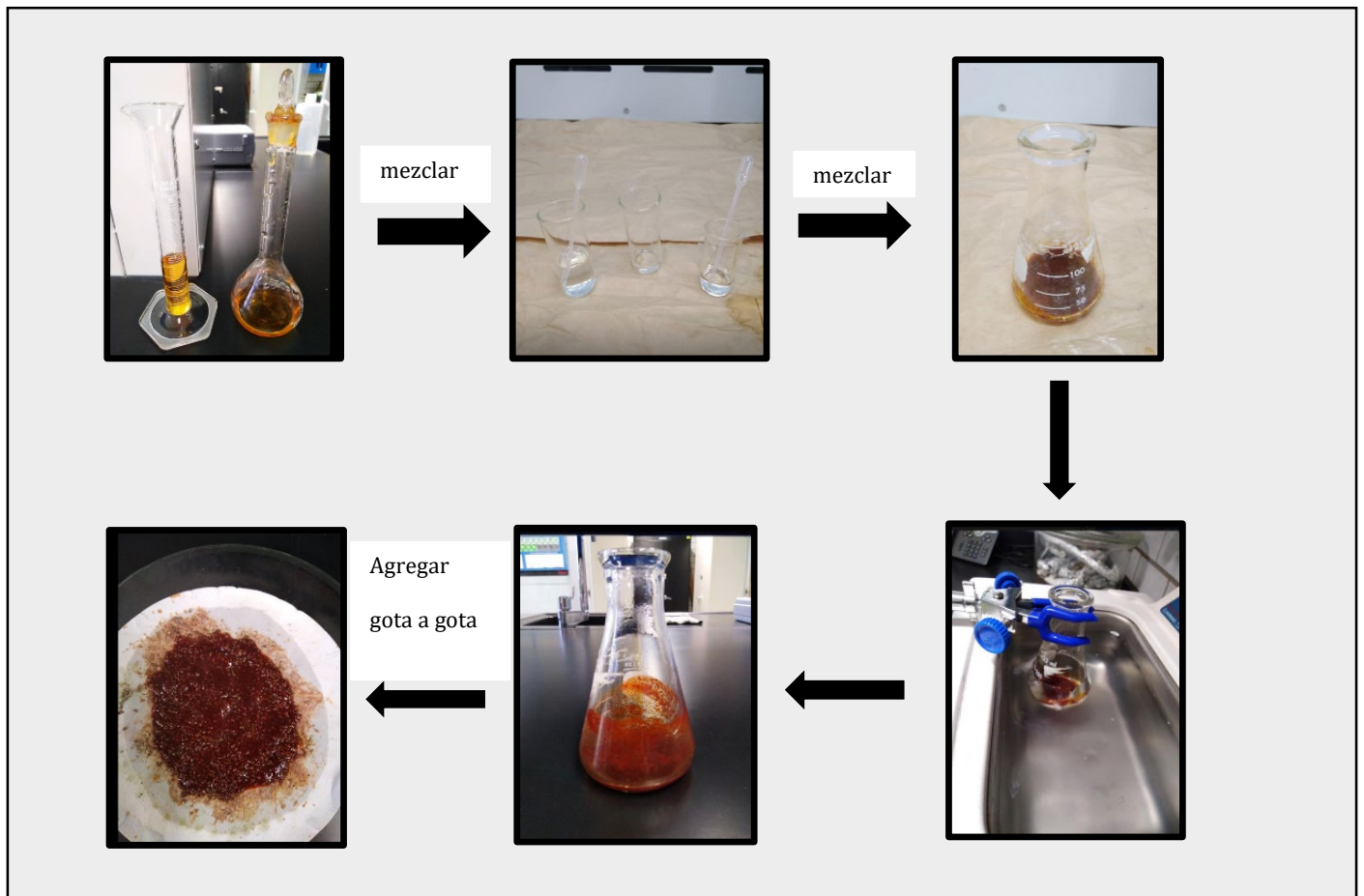


Figura 16. Acondicionamientos con hierro de la zeolita sódica.

4.4 Preparación del Material Híbrido

4.4.1. Material Híbrido (MH1)

La preparación del material híbrido consistió en la impregnación de la HAp deficiente en calcio tamizada sobre ZN tipo clinoptilolita procedente de la mina San Francisco del estado de Guanajuato. La zeolita que se utilizó fue previamente tamizada hasta un tamaño de partícula de 0.425 mm correspondiente a un Mesh 40, lavada y secada. El procedimiento para preparar el material híbrido se describe a continuación: Se mezclaron 0.25 g de HAp deficiente en calcio tamizada con 10 ml de etanol y posteriormente la mezcla se colocó en el sonicador durante 5 minutos para que se lleve a cabo una mejor dispersión de la HAp, pasado este tiempo, se agregaron 5 g de ZN y la mezcla se colocó en el sonicador durante 45 minutos, esto con el fin de que se logre una mejor dispersión de la HAp tamizada y se logre la impregnación sobre la ZN. El material híbrido se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas y finalmente se dejó secar en la estufa a una temperatura de 100°C durante 24 horas (Fig. 17).

4.4.2 Material híbrido (ZN/ZN_Fe/HApT)

El material híbrido preparado consistió en utilizar los materiales adsorbentes en la columna de flujo descendente de la siguiente manera: se colocó un lecho de 3 g con los materiales adsorbentes preparados en la columna de flujo descendente. Primero se colocó un gramo de ZN (zeolita natural), después un gramo de HApT (hidroxiapatita deficiente en calcio tamizada) y un gramo de ZN_Na_Fe (zeolita natural acondicionada con hierro).

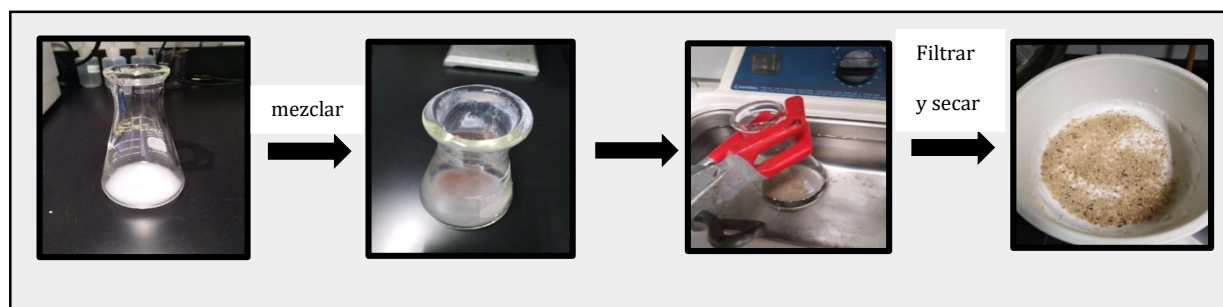


Figura 17. Preparación del material híbrido (HApT sobre ZN y ZN_Fe)

4.5 Caracterización de los Materiales Adsorbentes

Los materiales adsorbentes preparados fueron caracterizados antes y después del estudio de adsorción por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP de la marca Carl Zeiss con capacidades analíticas, que empleó un detector de deriva de silicio marca Oxford, para determinar la composición química elemental mediante espectroscopía de energía dispersiva de Rayos-X. También se utilizó la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (F-TIR), con un espectrómetro marca Varían modelo Excalibur 3600, para identificar los grupos funcionales presentes y por Difracción de Rayos-X (XRD) en un difractor marca Philips, modelo X'pert.

4.6 Estudio de Adsorción

4.6.1 Estudio de Adsorción utilizando HAp

El estudio de adsorción se realizó en un sistema de columna de flujo descendente utilizando 3 g de HAp sin tamizar con 100 ml de una solución de 100 ppm de F⁻. La solución permaneció en contacto con el material adsorbente durante 24 horas, pasado este tiempo la solución se dejó pasar gota a gota y la concentración final de la solución

se midió utilizando dos electrodos selectivos de F^- , el primer electrodo marca Orión modelo 710A y el segundo marca Orión modelo 9609BNWP. Para medir la concentración de F^- se tomaron 2 ml del efluente con 2 ml de TISAB EXT-7024-F y la concentración final de F^- se midió con los electrodos selectivos previamente calibrados (Fig. 18).

4.6.2 Estudio de Adsorción utilizando HApT

El estudio de adsorción con HApT se realizó siguiendo el mismo procedimiento que se llevó a cabo con la HAp, pero en la columna de flujo descendente antes de colocar la HApT se agregó un lecho de 3 g de zeolita natural tipo clinoptilolita del estado de Oaxaca, la cual no es capaz de adsorber F^- en su estado natural (Sampedro, 2018), esto con el fin de soportar los 3 g de HApT y evitar que el flujo colapsará.

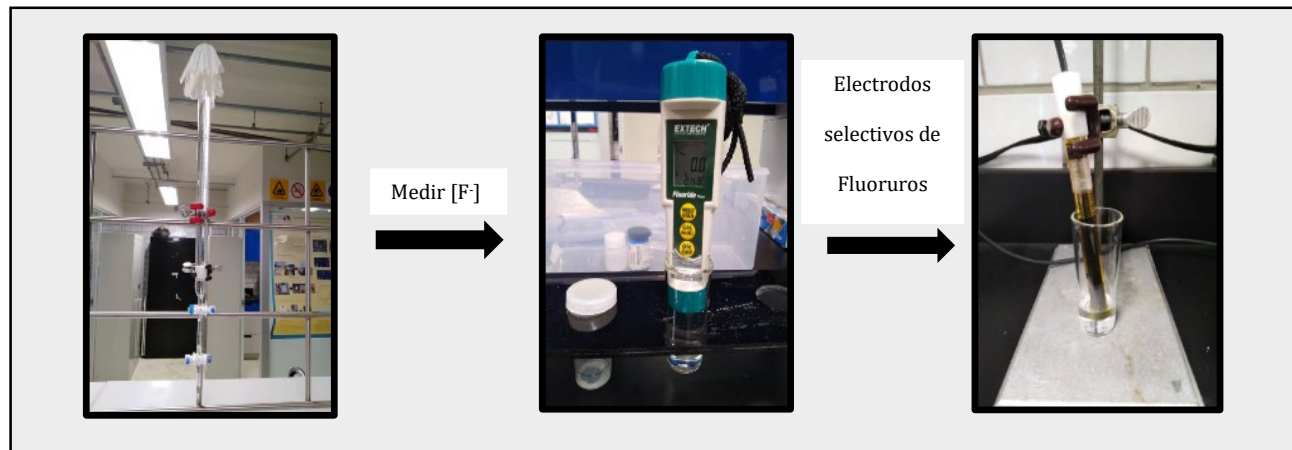


Figura 18. Procedimiento del estudio de adsorción utilizando HAp

4.6.3 Estudio de Adsorción utilizando material híbrido (HApT/ZN)

El estudio de adsorción utilizando el material híbrido (HApT/ZN) se realizó utilizando dos columnas, la primera de flujo descendente y la segunda de flujo ascendente. En la columna de flujo descendente se utilizaron 3 g de material híbrido con una solución 100 ml de una solución de 100 ppm de F⁻. Las condiciones de operación y la medición de la concentración final de F⁻ de la solución fueron las mismas que se utilizaron en los estudios de adsorción previamente realizados utilizando HAp y HApT.

El estudio de adsorción en la columna de flujo ascendente se llevó a cabo utilizando el siguiente procedimiento: en la columna de flujo ascendente se colocó un lecho zeolita natural tipo clinoptilolita del estado de Oaxaca, la cual no es capaz de adsorber F⁻ en su estado natural (Sampedro, 2018), seguido de una capa de fibra de vidrio de aproximadamente 1 cm. Posteriormente, se colocaron 3 g de material híbrido y la columna se llenó con una solución de 100 ppm de F⁻, la solución estuvo en contacto con el material adsorbente durante 24 horas, pasado este tiempo se dejaron pasar 100 ml de la solución gota a gota y finalmente se midió la concentración final utilizando el mismo procedimiento que en los estudios de adsorción previamente realizados con HAp y HApT.

4.6.4 Estudio de Adsorción utilizando material híbrido (ZN/HApT/ZN_Na_Fe)

El estudio de adsorción se llevó a cabo en una columna de flujo descendente utilizando 3 g de material híbrido, el cual se colocó en la columna de la siguiente manera: primero se colocó 1 g de ZN, seguido de 1 g de HApT y finalmente se colocó 1 g de ZN_Na_Fe. Después se agregaron 100 ml de una solución de 100 ppm F⁻ (Fig. 19), las condiciones

de operación y la medición de la concentración final de F^- de la solución que se siguieron fueron las mismas que se utilizaron en los estudios de adsorción realizados previamente con HAp y HApT.

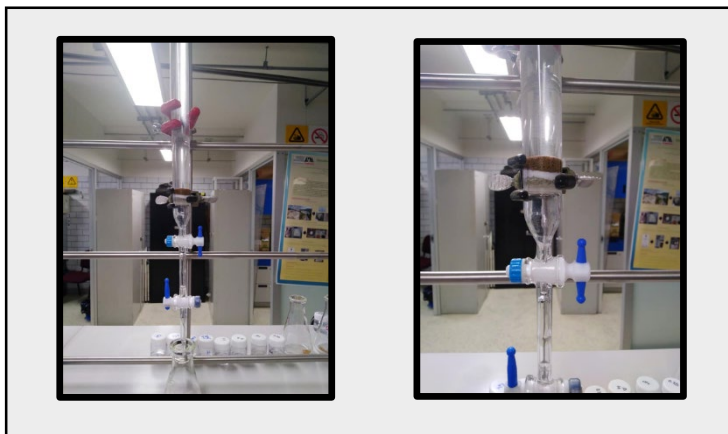


Figura 19. Procedimiento del estudio de adsorción utilizando material híbrido (ZN/HApT/ZN_Fe).

4.7 Vida Útil de los Materiales Adsorbentes

La vida útil de los materiales adsorbentes se determinó experimentalmente con el número de ciclos de remoción de iones fluoruro en la columna de flujo descendente utilizando muestras de HAp, HApT, MH1 y MH2. Cuando los materiales se saturaron se pudieron determinar los mg de F^- removidos por gramo de material adsorbente.

4.8 Capacidad de Adsorción

Para determinar la capacidad de Adsorción del material adsorbente que tuvo mejor desempeño en la remoción de iones fluoruro, se realizaron isotermas de adsorción considerando masa constante de 0.5 g de material adsorbente (0.2 g de ZN, 0.15 g ZN_Fe y 0.15 g HApT) y soluciones de 25 ml de F^- con concentración variable (2, 5, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 ppm F^-). Las soluciones se colocaron en un agitador orbital a temperatura

ambiente y 100 rpm durante un periodo de 72 horas, con el fin de garantizar el equilibrio en el proceso de adsorción. Después se retiraron del agitador orbital, se filtraron y se procedió a medir la concentración final de cada una de las soluciones utilizando el electrodo selectivo de F^- , bajo el mismo procedimiento utilizado en los estudios de adsorción (Fig. 20).



Figura 20. Fotografías del procedimiento para determinar las isotermas de adsorción del material adsorbente.

4.9 Cinética de Adsorción

Para determinar la cinética de adsorción se realizó un estudio en donde se partió de una concentración inicial de iones flúor de 20 ppm, con una masa de material adsorbente de 0.5 g y un volumen de 25 mL, la eliminación de iones flúor se determinó a 60, 120 y 180 min, tras los cuales se midió la cantidad de iones flúor residuales con el electrodo selectivo.

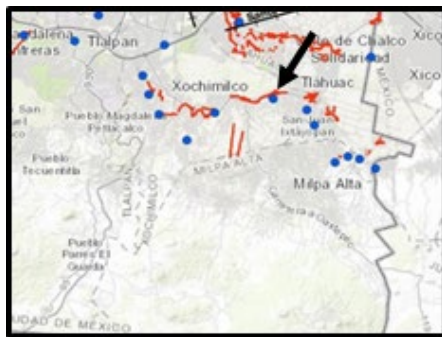
4.10 Estudio de Adsorción de una muestra de agua real

Se realizó un estudio de adsorción utilizando una muestra de agua real de un bebedero de agua de la Escuela Secundaria Diurna No. 290 en la delegación Xochimilco de la CDMX (Fig. 21). La localidad donde se encuentra localizada la Escuela Secundaria es

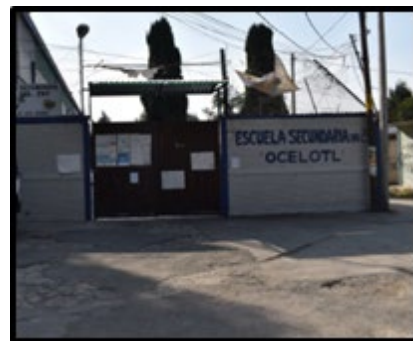
abastecida por el pozo San Luis 19. Algunos estudios han demostrado la presencia de iones fluoruro en agua en algunas delegaciones de la CDMX, incluida la delegación Xochimilco (Galicia et al., 2011). La muestra fue caracterizada con el electrodo selectivo de flúor utilizado para medir la concentración final de cada una de las soluciones que se analizaron en los estudios de adsorción previos, los parámetros de la muestra de agua se muestran en la tabla 4, donde se puede observar que el agua está contaminada con iones fluoruro con una concentración superior a la concentración máxima permitida por la Organización Mundial de la Salud (OMS) de 1.5 ppm.

Parámetros	Valor Obtenido
pH	6.055
Potencial REDOX	55.7
[F⁻]	8.007

Tabla 4. Parámetros de caracterización de la muestra de agua de pozo.



A



B

Figura 21. Ubicación muestra de agua real. A Pozo San Luis 19 y B. Escuela Secundaria Diurna No. 290,

Xochimilco, CDMX.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

5. RESULTADOS

5.1 Resultados del Estudio de Adsorción

5.1.1 HAp y HApT

Los resultados del estudio de adsorción llevado a cabo en columna de flujo descendente utilizando HAp demostraron que es un material adsorbente eficiente en la eliminación de iones fluoruro presentes en agua. La HAp mostró una eficiencia de remoción del 98 % en los primeros cinco ciclos de uso del material (Fig. 22 A). Para determinar la vida útil del material adsorbente se realizó un estudio más, en el cual se aumentó la concentración inicial de F^- a 100 ppm y cada 10 minutos se dejó pasar la solución gota a gota y se procedió a medir la concentración en diferentes intervalos de tiempo, encontrándose que el material se saturó a los 60 minutos cuando la concentración de la solución fue de 5.3 ppm (Fig. 22 B). Por otro lado, los resultados de adsorción utilizando HApT demostraron que es un material aún más eficiente que la HAp en la eliminación de iones fluoruro presentes en agua. La HApT mostró una eficiencia de remoción del 99 % en los primeros cinco ciclos de uso del material (Fig. 23 A). Para determinar la vida útil del material adsorbente se realizaron cuatro estudios más en los cuales en cada uno de ellos se aumentó la concentración inicial de F^- a 100 ppm, bajo las mismas condiciones de operación que el estudio inicial utilizando HApT (Fig. 23 B), debido a que el material mostró una eficiencia de remoción del 99% aun cuando se aumentó la concentración, se procedió a un tercer estudio, en el cual se utilizó una concentración inicial de F^- de 100 ppm y cada 20 minutos se dejó pasar la solución gota

a gota y se procedió a medir la concentración en diferentes intervalos de tiempo, encontrándose que el material se saturó a los 60 min (Fig. 23 C).

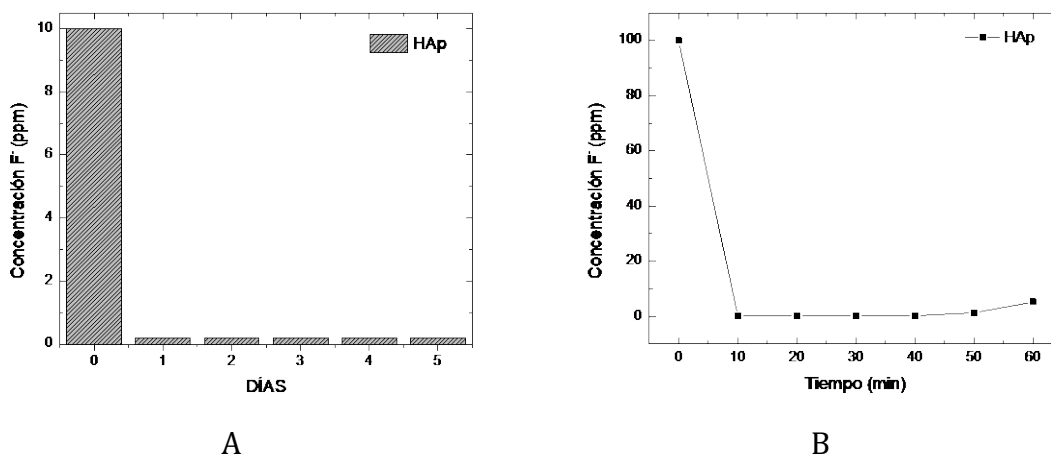


Figura 22. Resultados del estudio de eliminación de F utilizando HAp. A. Primeros cinco ciclos de uso y B. Estudio para determinar la vida útil del material adsorbente (HAp).

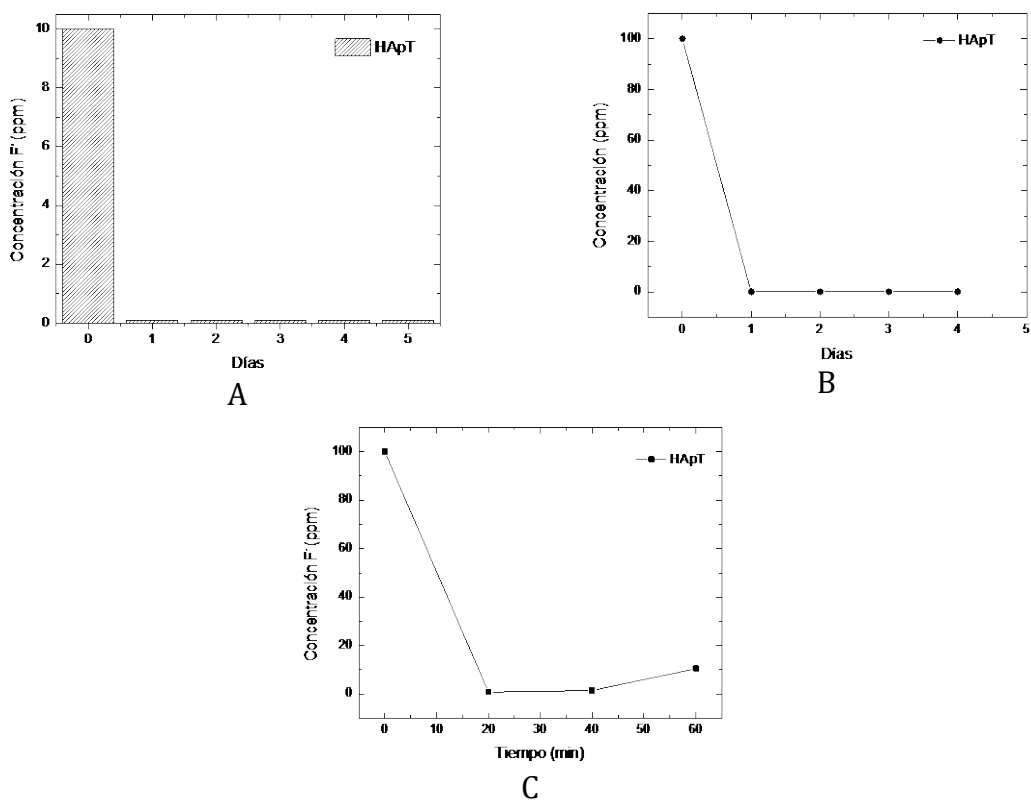


Figura 23. Resultados del estudio de eliminación de F- en agua utilizando HApT A. Primeros cinco ciclos de uso, B. Segundo estudio de adsorción y C. Estudio para determinar la vida útil del material adsorbente (HApT).

5.1.2 MH1 (HAp/ZN)

Los resultados del estudio de adsorción utilizando el material híbrido MH1 en sistema de columna, demostraron que el material preparado es eficiente en la eliminación de iones fluoruro presentes en agua. El material adsorbente mostró una mejor eliminación de iones fluoruro presentes en agua cuando se utilizó en la CFD, los resultados mostraron que, durante el uso del material adsorbente durante primeros tres ciclos, el porcentaje de remoción fue del 95%, posteriormente el material adsorbente en el quinto ciclo se saturó al presentar un porcentaje de remoción del 40.63 % (Fig. 24 A). Por otro lado, cuando el material adsorbente se utilizó en CFA, durante los dos primeros ciclos, el porcentaje de remoción fue del 92 %, posteriormente el material adsorbente en el cuarto ciclo se saturó al presentar un porcentaje de remoción del 47 % (Fig. 24 B).

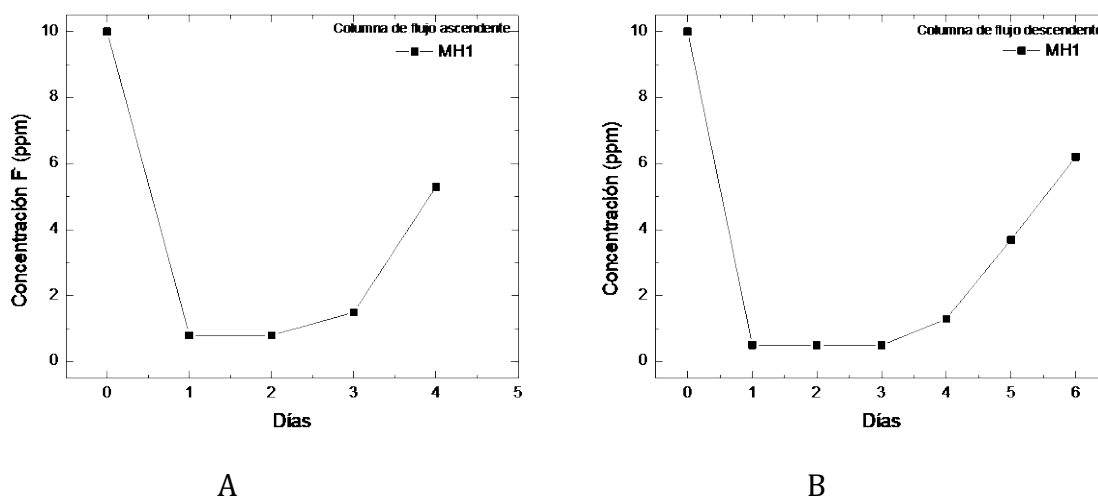


Figura 24. Resultados del estudio de eliminación de F⁻ en agua utilizando MH1. A. CFA y B. CFD

5.1.3 MH2 (ZN/HApT/ZN_Fe)

Los resultados del estudio de adsorción utilizando MH2 demostraron que el material presenta una excelente eficiencia de remoción de iones fluoruro presentes en agua en sistema de columna. El material adsorbente presentó una eficiencia de remoción del 100 % al usarse en una solución inicial de 10 ppm de F⁻ (Fig. 25 A), por esta razón los estudios de adsorción posteriores se realizaron utilizando soluciones de 100 ppm de F⁻, encontrándose que el material adsorbente presentó eficiencia de remoción del 100 % los primeros dos ciclos, los siguientes dos ciclos presentaron eficiencias de remoción del 99.84 % y 99.80 % respectivamente, en el quinto ciclo se presentó una eficiencia de remoción del 98.6% y finalmente el material se saturó en el sexto ciclo cuando presentó una eficiencia de remoción del 96.38 % (Fig. 25 B).

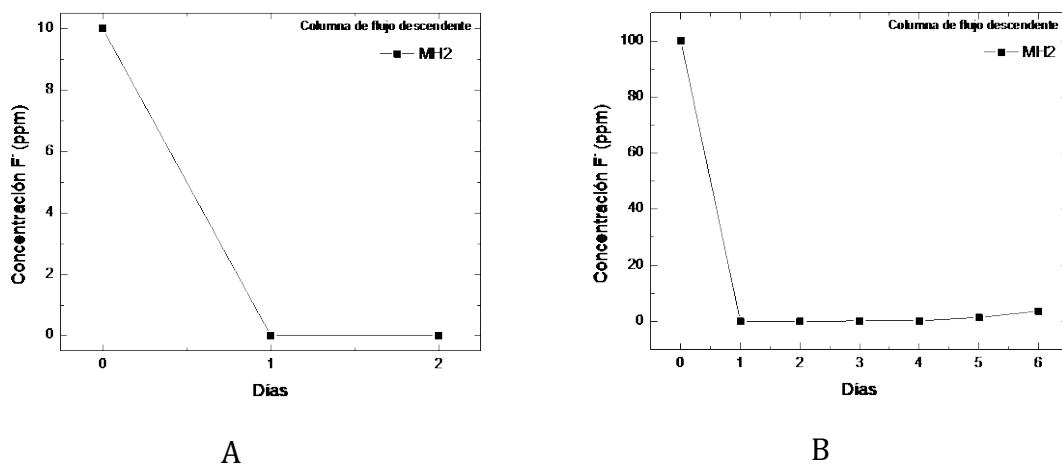


Figura 25. Estudio de eliminación de F⁻ en agua utilizando MH2. A. Primer estudio de adsorción y B. Segundo estudio de adsorción y determinación de la vida útil del material adsorbente (MH2).

5.2 Capacidad de Adsorción de los Materiales Adsorbentes

La capacidad de adsorción de todos los materiales adsorbentes se determinó experimentalmente utilizando un sistema de columna de flujo descendente. Todos los materiales preparados mostraron buenas capacidades de adsorción. La HAp presentó una capacidad de adsorción de 47.4 mg F⁻/g HAp, la HApT presentó una capacidad de adsorción de casi cuatro veces la capacidad de adsorción de HAp de 182.27 mg F⁻/g HApT, MH1 presentó una baja capacidad de adsorción en comparación con los cuatro materiales adsorbentes preparados de 40.03 mg F⁻/g MH1 y finalmente MH2 fue el material adsorbente que presentó una mayor capacidad de adsorción de 253.85 mg F⁻/g MH2 (Fig. 26).

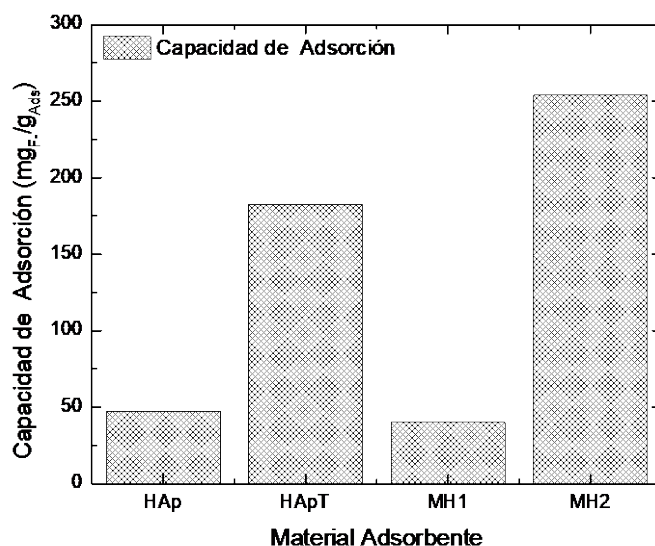


Figura 26. Capacidades de adsorción de los materiales adsorbentes preparados (mg F⁻/g material adsorbente).

5.3 Isotermas de Adsorción

La capacidad de adsorción de MH2 se determinó experimentalmente mediante un sistema de columna de flujo descendente. En la figura 27 se puede observar el aumento del porcentaje de remoción de iones fluoruro el cual alcanzó un valor de 99.09%. Por otro lado, se puede observar que a mayor concentración el % de remoción de iones fluoruro aumenta, también hay un ligero incremento en el valor del pH. De acuerdo con el estudio realizado por Zendehdel et al., (2017) la HAp presenta un mejor desempeño como adsorbente de iones fluoruro en un rango de pH 4–6, debido a la atracción electrostática entre los iones cargados en la superficie de la ZN_Fe y HApT y F⁻.

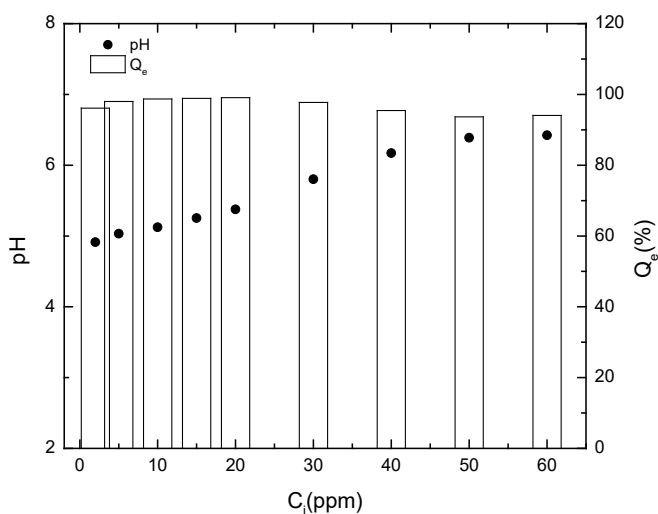


Figura 27. Comportamiento del pH y del porcentaje de adsorción en la eliminación de F⁻ en agua utilizando MH2.

Por otro lado, se determinaron las isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir para el material adsorbente (MH2). Las isotermas de adsorción (Fig. 28) muestran que el proceso de adsorción con este material se ajusta mejor al modelo de Freundlich, en

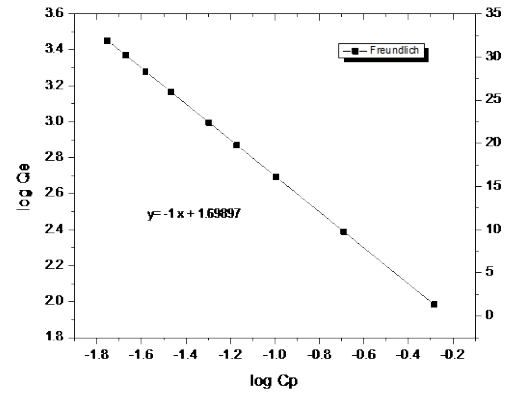
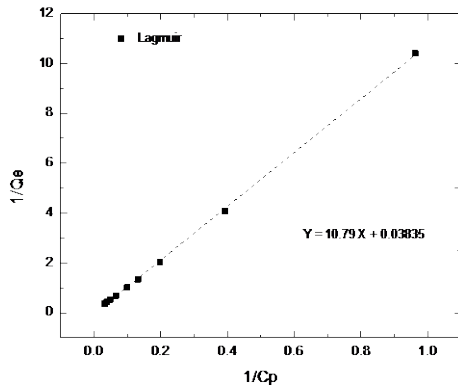
los parámetros de la isoterma de Freundlich (Tabla 5) se obtuvo un valor de R^2 de 1 el cual indica que la superficie del material es heterogénea y el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante un proceso de adsorción en multicapa en donde k_f y $1/n$ son constantes relacionadas con la afinidad entre el adsorbato y la adsorción y el valor de $1/n$ indica un proceso de adsorción favorable. Por otro lado, los parámetros de la isoterma de Langmuir (Tabla 6) valor obtenido de R^2 fue 0.997, el cual indica que la superficie del material es homogénea y se lleva a cabo mediante un proceso de adsorción en monocapa y la capacidad máxima de adsorción fue de 73.53 mg F^- /g MH2. Dado que el material adsorbente MH2 está constituido por ZN, ZN_Fe e HApT y se ha demostrado que ambos materiales se ajustan a la isoterma de Freundlich indicando un proceso de adsorción por fisisorción (Velázquez-Peña et al., 2017) y la HApT se ajusta a la isoterma de Langmuir indicando un proceso de adsorción por quimisorción (Zendejdel et al., 2017). El material adsorbente MH2 se ajusta a ambas, por lo que los iones F^- y las moléculas que componen la ZN y ZN_Fe no interactúan entre sí y se adsorben únicamente en la superficie del material por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante fisisorción, pero los iones F^- y las moléculas que componen a HApT interactúan mediante intercambio iónico por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante quimisorción, dando lugar probablemente a la formación de fluorapatita.

ISOTERMA	Q_{max}	K_L	R^2
Langmuir	73.53	0.0013	0.9997

Tabla 5. Parámetros de la Isooterma de Langmuir

ISOTERMA	$1/n$	K_F	R^2
Freundlich	1	0.2722	1

Tabla 6. Parámetros de la Isooterma de Freundlich



A B
Figura 28. Isothermas de adsorción. A. Langmuir B. Freundlich.

5.4 Cinética de Adsorción

La cinética de adsorción fue analizada por el Método Cinético de Pseudo-primero orden y el Método Cinético de Pseudo-segundo orden. Los parámetros cinéticos se presentan en la tabla 9. En el estudio cinético se puede observar el aumento en la concentración de iones fluoruro en las soluciones después de cada cierto tiempo (Fig. 29). La cinética de adsorción para la adsorción de iones fluoruro se ajusta al Método de Pseudo-segundo orden (Fig. 30, B) indicando que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante el mecanismo de quimisorción por intercambio iónico entre los grupos $(OH)^-$ de la HApT y los iones fluoruro.

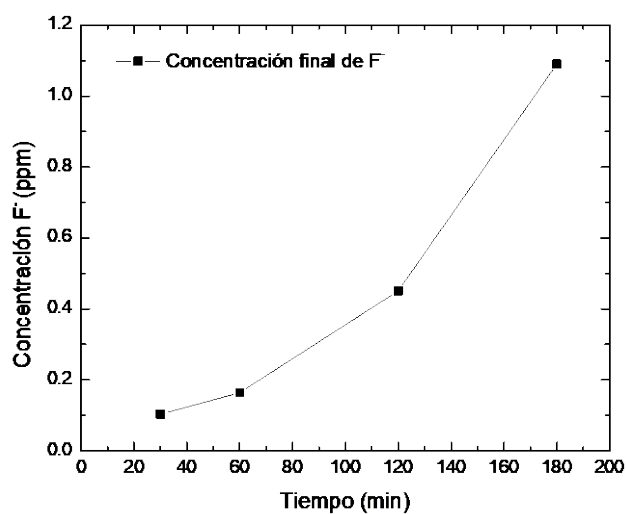


Figura 29. Estudio cinético de MH2

MODELO CINÉTICO	Pendiente	Intercepción	R^2
Pseudo-primer orden	-7×10^{-7}	3.4505	0.7129
Pseudo-segundo orden	1.0752	4.4733	0.9962

Tabla 7. Parámetros de Cinética de Adsorción.

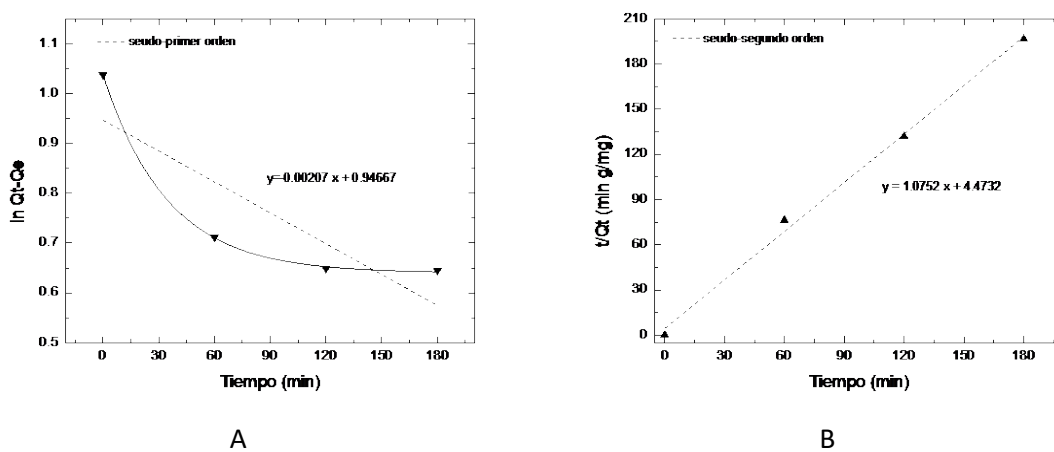


Figura 30. Cinéticas de Adsorción. A. Modelo Cinético de Pseudo-primer orden B. Modelo Cinético de Pseudo-segundo orden.

5.5 Estudio de Adsorción de una muestra de agua real

El estudio de adsorción utilizando una muestra de agua real de un bebedero de agua de la Escuela Secundaria Diurna No. 290 en Xochimilco, CDMX se llevó a cabo utilizando una columna de flujo descendente. Se colocaron 3 g de MH2 con 100 ml de la muestra de agua real, las condiciones de operación fueron las mismas que se utilizaron en los estudios de adsorción previos; el tiempo de contacto con el material adsorbente fue de 24 horas y pasado este tiempo el agua se dejó pasar gota a gota el agua, finalmente se midió la concentración de la muestra de agua, la cual fue de 0.005 ppm F⁻. Obteniendo un porcentaje de remoción del 99.93%.

5.6 Alternativas de disposición de los residuos generados

Los materiales adsorbentes utilizados en este estudio de adsorción pueden tener un segundo uso después de ser utilizados como materiales adsorbentes de iones Fluoruro. Dado que la ZN y ZN_Fe al tener contacto con el agua después de adsorber los iones F⁻ los liberan nuevamente al agua por proceso lixiviación, no pueden volver a usarse como materiales adsorbentes, sin embargo, las zeolitas mezcladas con cemento crean una estructura porosa de gran resistencia y forman un material mucho más ligero que el concreto convencional, además, una de las características de las zeolitas naturales es que pueden distribuir uniformemente la humedad, lo que brinda que las construcciones tengan más fuerza.

Por otro lado, la HApT es un biomaterial cerámico compatible con el componente principal de los huesos y dientes, por lo que puede tener aplicaciones biomédicas después de utilizarse como adsorbente de iones flúor, sólo si el único contaminante

presente en el agua fuera flúor, entonces la HApT puede utilizarse como encapsulante de metales usados en las prótesis óseas, y dado que la HApT después del estudio de adsorción se considera como fluorapatita por cantidad de flúor contenida en ella después del estudio de adsorción, puede usarse como material para prótesis dentales y en productos de uso dental como: enjuagues bucales, hilos dentales y pastas dentales con HApT y fluorapatita. Tanto la HApT como la fluorapatita son bio cerámicos que endurecen el esmalte dental, reducen la sensibilidad al dolor de las encías y dan mayor brillo a los dientes. También se puede tener aplicaciones como medio de extinción de fuego.

5.7 Caracterización de los materiales adsorbentes

5.7.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS)

5.7.1.1 HAp y HAp_T

La hidroxiapatita deficiente en calcio se caracterizó utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) para determinar su morfología y composición química antes y después del estudio de adsorción. En la figura 31, A-B se muestran las micrográficas correspondientes a la HAp y HApT, se observaron algunos cristales tendiendo a forma esférica y en la figura 31, C-D, se muestran las micrográficas de las muestras de HAp después del estudio de adsorción (HApF) y HApT después del estudio de adsorción (HApTF). Se puede observar que después del estudio de adsorción la hidroxiapatita deficiente en calcio no presentó cambio en la morfología, pero si en la composición química. Se puede observar en los espectros EDS la presencia del pico

correspondiente a la presencia de flúor en el material adsorbente después del estudio de adsorción (Fig. 31, C-D).

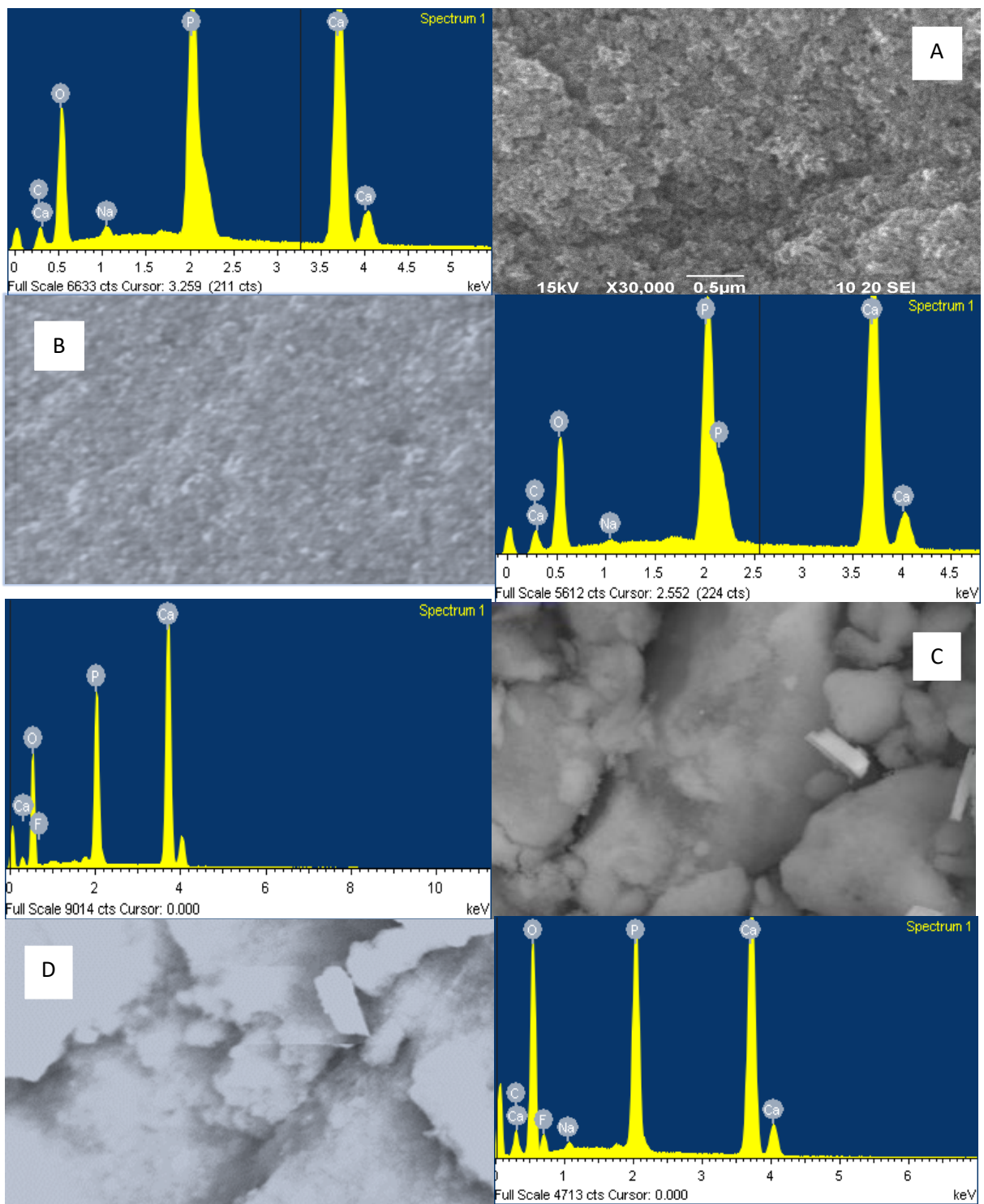


Figura 31. Micrográficas por SEM y Análisis EDS A. HAp, B. HApT, C. HAp_F y D. HApT_F.

En la tabla 8, se muestran los porcentajes en peso de cada uno de los elementos que constituyen cada una de las muestras de HAp y HApT antes y después del estudio de adsorción (HApF y HApTF). Se demuestra la aparición de flúor en las muestras después del estudio de adsorción, encontrándose un alto contenido de flúor en la muestra de HApTF, comprobando así, que un menor tamaño de partícula incrementa la capacidad de adsorción de la HAp.

<i>Muestra</i>	<i>Elementos (% en peso)</i>					
	C	O	F	Na	P	Ca
<i>HAp</i>	5.91	44.15	--	0.79	14.88	34.27
<i>HApT</i>	6.22	47.57	--	1.18	14.94	30.08
<i>HAp_F</i>	5.07	50.07	1.56	--	14.57	28.74
<i>HApT_F</i>	5.59	46.63	6.77	0.46	13.67	26.88

Tabla 8. Análisis elemental obtenido a partir del análisis SEM/EDS.

5.7.1.2 Zeolita Natural tipo clinoptilolita

La zeolita natural tipo clinoptilolita obtenida de la mina de San Francisco del estado de Guanajuato se caracterizó por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS) para determinar su morfología y composición química. En la figura 32-A se presenta la micrografía correspondiente a la zeolita natural, se observan cristales con morfologías irregulares con caras planas, bordes lisos y tamaños heterogéneos característicos de una zeolita natural. En la figura 32-B se presenta el espectro EDS donde se puede observar la composición química de la zeolita natural tipo clinoptilolita.

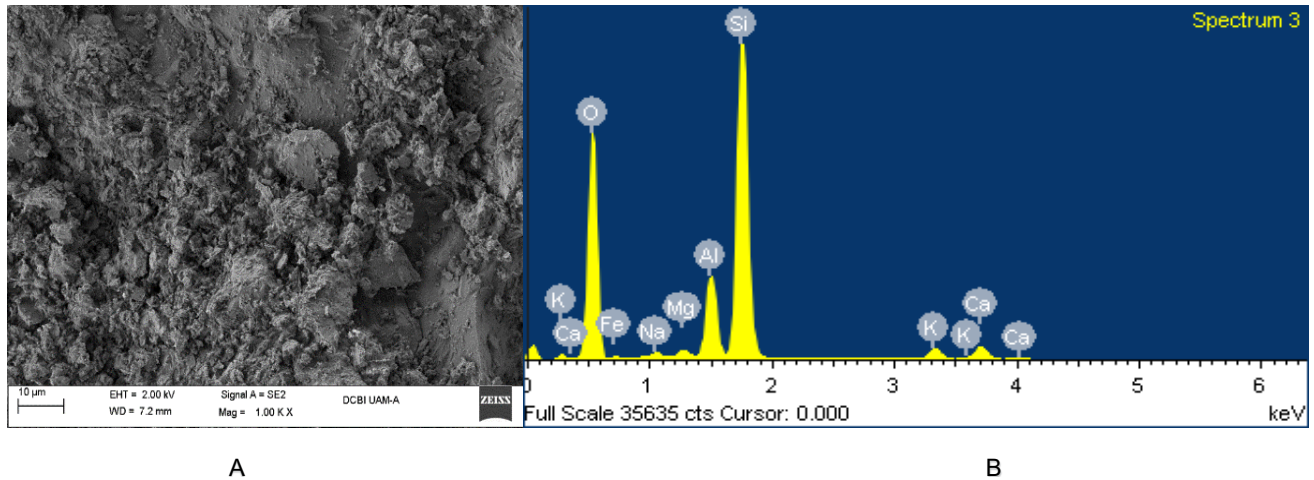


Figura 32. A. Micrografía por SEM de ZN y B. Análisis SEM/EDS de ZN.

En la tabla 9 se muestra los porcentajes en peso de cada uno de los elementos que constituyen a la ZN. Se puede comprobar la existencia de Aluminio, Silicio y Oxígeno, los cuales son los principales elementos que forman una ZN, así también se comprueba la presencia de algunos otros elementos como el Sodio, Potasio, Hierro, Magnesio y Calcio que también se encuentran presentes en la ZN tipo clinoptilolita.

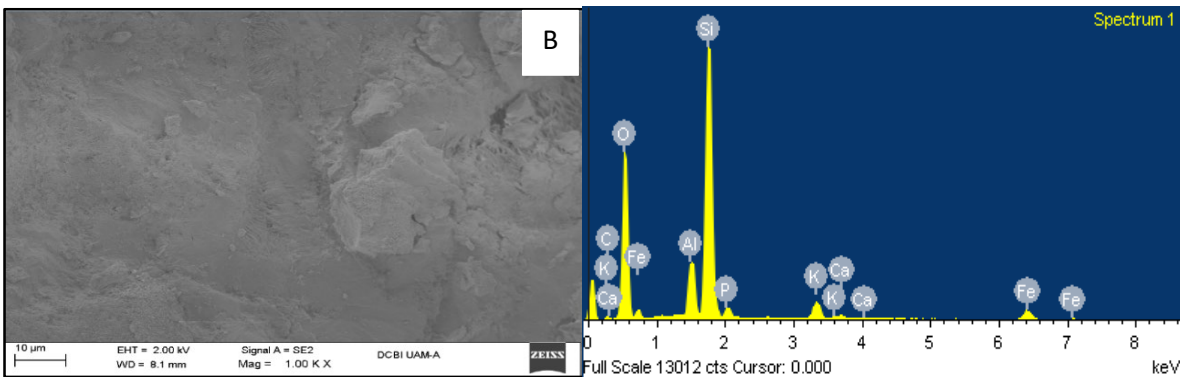
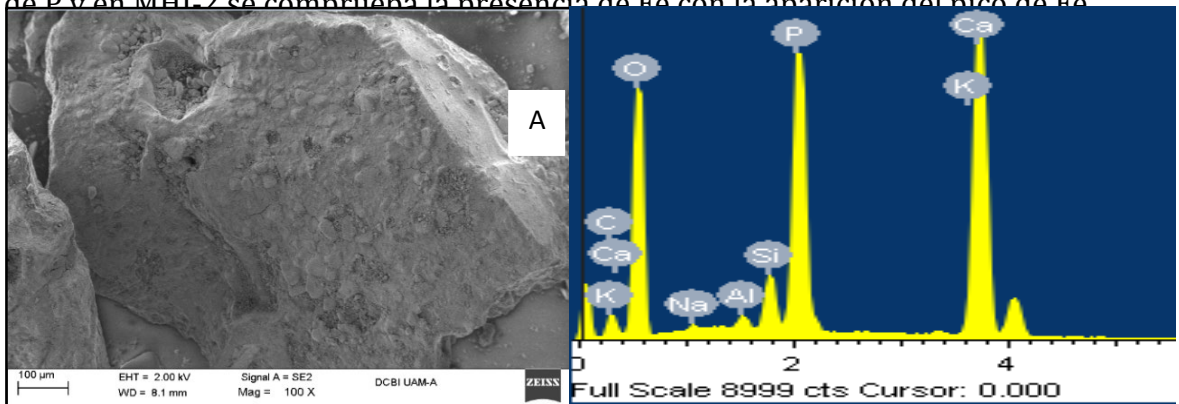
<i>ELEMENTOS (% EN PESO)</i>								
<i>MUESTRA</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
ZN	61.44	0.56	0.61	6.33	27.38	1.40	1.76	0.52

Tabla 9. Análisis elemental obtenido a partir del análisis SEM/EDS para ZN.

5.7.1.3 Material Híbrido (HAp/ZN)

El material híbrido preparado con HApT impregnada sobre la ZN (MH1) y HApT impregnada sobre ZN_Fe (MH1-2) se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) para determinar su morfología y composición química. En la figura 33, A-B, se muestran las micrografías del MH1 y MH1-2 en donde se puede comprobar que la HApT se impregnó de manera exitosa sobre ZN y ZN_Fe. En la figura 33, A-B, se

muestran los espectros EDS del MH1 y MH1-2 en donde se puede observar la composición química de ambos materiales híbridos preparados y se comprueba la presencia de la HApT al incrementar los picos de Ca y O, así como la aparición del pico de P y en MH1-2 se comprueba la presencia de Fe con la aparición del pico de Fe.



A

B

Figura 33. Micrográficas por SEM y Análisis EDS A. MH1 y B. MH1-2

En la tabla 10, se muestran los porcentajes en peso de cada uno de los elementos que constituyen MH1 y MH1-2. Se puede observar que los materiales híbridos se prepararon con éxito al presentarse un incremento en los elementos que constituyen a la HApT (Ca, P y O) lo que comprueba que la HApT se impregnó en las ZN y ZN_Fe con éxito, además en MH1-2 se comprueba la presencia de Fe en la ZN_Fe.

ELEMENTOS (% EN PESO)

MUESTRA	C	O	Na	Al	Si	P	K	Ca	Fe
MH1	7.02	47.88	0.20	0.46	2.11	14.26	0.26	27.80	--
MH1-2	6.31	52.96	--	1.37	12.03	5.13	0.85	0.55	20.80

Tabla 10. Análisis elemental obtenido a partir del análisis SEM/EDS para MH1 y MH1-2.

5.7.1.4 MH2 después del estudio de las isoterms

Las isoterms de adsorción se realizaron con MH2, en la Fig. 36-A se muestra la micrografía de MH2 para la solución preparada de 60 ppm después de realizar el estudio de las isoterms de adsorción. Se puede observar que la morfología de MH2 no presentó cambios en su estructura. Por otro lado, el espectro EDS (Fig. 34) muestra la presencia de flúor después del estudio de las isoterms de adsorción.

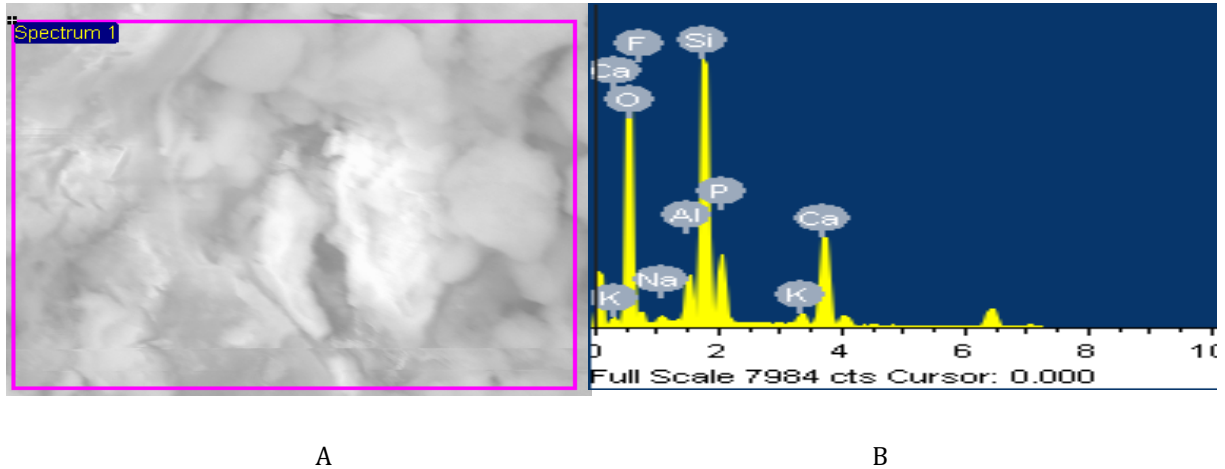


Figura 34. A. Micrografía por SEM MH2 y B. Análisis SEM/EDS MH2

En la tabla 11, se muestran los porcentajes en peso de cada uno de los elementos de MH2 después de realizar el estudio de las isoterms de adsorción. Se puede observar la presencia de flúor, lo que indica que se adsorbió con éxito en MH2.

<i>ELEMENTOS (% EN PESO)</i>								
<i>MUESTRA</i>	O	F	Na	Al	Si	P	K	Ca
<i>MH2</i>	53.17	3.38	0.63	2.85	18.35	6.64	1.44	13.53

Tabla 11. Análisis elemental obtenido a partir del análisis SEM/EDS para MH2 después del estudio de las isotermas de adsorción

5.7.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Los materiales adsorbentes también se caracterizaron por espectroscopía infrarroja. En la figura 35, se muestran los espectros FTIR de la zeolita natural (ZN), la hidroxiapatita (HAp) y el material híbrido (MH1). En los espectros se puede observar que las muestras están ligeramente hidratadas por la presencia de las bandas que aparecen alrededor de 3600, 3400 y 1630 cm^{-1} y corresponden al grupo OH. Para la HAp y MH1 se observan las bandas características de la apatita en los modos de flexión que aparecieron a 469, 562 y 603 cm^{-1} , los cuales corresponden a los modos vibracionales ν_2 (PO_4^{3-}) y ν_4 (PO_4^{3-}) y de adsorción a 966, 1021 y 1091 cm^{-1} se atribuyen a ν_1 (PO_4^{3-}) y ν_3 (PO_4^{3-}), (Shen et al., 2016). Las bandas que aparecen alrededor de 1050, 790 y 450 cm^{-1} corresponden a las bandas características de la estructura de la zeolita (Díaz-Nava et al., 2002, Mozgawa et al., 2011).

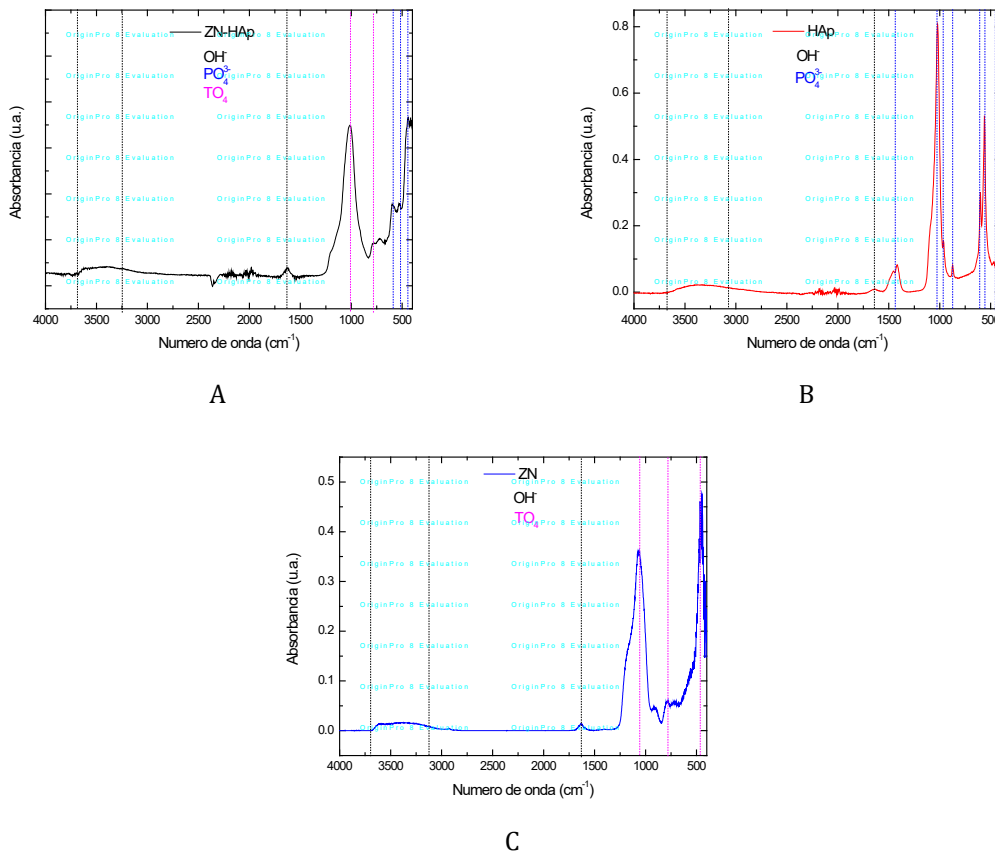


Figura 35. Análisis FTIR de A. MH1, B. HAP y C. ZN.

5.7.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Los materiales adsorbentes preparados se caracterizaron por la técnica de Difracción de Rayos X. En la figura 36-A, se muestra la imagen correspondiente a la muestra de la zeolita natural (ZN), se observan las fases cristalinas de la heulandita, seguida de la clinoptilolita cálcica y en menor proporción se identifica cuarzo, anortita (aluminosilicato de calcio), microlita (tectosilicato), annita (filosilicato), cristobalita (polimorfo de cuarzo). Además, los patrones característicos de la zeolita tipo clinoptilolita en [020], [200], [-201], [-311], [111], [-131], [330], [400] y [151], cabe

resaltar que la estructura cristalina concuerda con lo reportado (García y Velázquez, 2005).

El análisis de la muestra de Hidroxiapatita se realizó antes y después del estudio de adsorción, los difractogramas se observan en las figuras 36, B y D, el análisis de la muestra HApT se muestra en la figura 36-B, se observan los picos de difracción de la HAp en el ángulo 2θ a: 25.9° , 29.0° , 32.0° , 34.0° , 39.8° , 47.0° y 19.0° correspondientes a los planos cristalinos de la HAp. El análisis de la muestra de HApTF se presenta en la figura 36-C, se observan los picos del patrón por el fluoruro de calcio en el ángulo 2θ a: 28.2° , 47.2° , 55.56° y 68.76° . En la figura 36-D, se presenta el análisis de MH1 donde se comprueba la presencia de HAp sobre la ZN.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se prepararon con éxito materiales adsorbentes para la eliminación de iones fluoruro presentes en agua (HAp, HApT, MH1 y MH2) bajo los principios de la química verde. Las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y composición química se determinaron utilizando las técnicas SEM/EDS, FTIR y XRD antes y después del estudio de adsorción y se corroboró la síntesis de HAp y HApT, además de la preparación de MH1 y MH2 en los cuales se corroboró la incorporación de hierro, además de la presencia de flúor después del estudio de adsorción.

Los estudios de adsorción determinaron que un mayor tiempo de contacto entre el material adsorbente y la solución con F^- aumenta remoción de iones fluoruro.

Los resultados del estudio de adsorción determinaron que todos los materiales preparados son buenos adsorbentes, sin embargo, MH2 es el material adsorbente que presentó un mejor desempeño en la eliminación de iones fluoruro presentes en agua, ya que presentó una eficiencia de remoción del 100 % y su vida útil es mucho mayor en comparación con los otros materiales preparados. Se determinó la capacidad de adsorción experimental de 253 mg F^- /g MH2. MH2 es el más viable debido a que la mayor proporción del material es de origen natural.

Con base a los parámetros obtenidos de las isothermas de Freundlich y Langmuir se determinó que el proceso de adsorción se ajusta más al modelo de Freundlich con un valor de 1 para R^2 . Sin embargo, el valor de R^2 para la isoterma de Langmuir también tiene un valor favorable de 0.997. De la isoterma de Langmuir se determinó la capacidad máxima de adsorción para MH2 de 73.53 mg F^- /g MH2. La razón por la que

MH2 se ajusta a ambas isothermas es porque está constituido por dos tipos de materiales adsorbentes, por un lado, la ZN y ZN_Fe las cuales se ajustan a la isoterma de Freundlich y por lado HApT que se ajusta a la isoterma de Langmuir.

El proceso de adsorción se describe de la siguiente manera: los iones flúor y las moléculas que componen la superficie de ZN y ZN_Fe no interactúan entre si y se adsorben únicamente en la superficie del material por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo por el mecanismo de fisorción, por otro lado, los iones flúor y las moléculas de HApT interactúan mediante intercambio iónico entre los grupos $(OH)^-$ de la HApT y los iones flúor (F^-) , por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante el mecanismo de quimisorción dando lugar, presumiblemente, a la formación de fluorapatita.

El estudio cinético del proceso de adsorción se ajusta al modelo de Pseudo-segundo orden el cual indica que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante el mecanismo de quimisorción mediante intercambio iónico entre los grupos hidroxilo de la HApT y los iones flúor.

El material adsorbente MH2 fue evaluado en una muestra de agua real de la delegación Xochimilco de la CDMX. El estudio de adsorción demostró que el material adsorbente MH2 es capaz de remover hasta el 99.93% de iones flúor de una muestra de agua real.

Algunas alternativas de uso del material adsorbente MH2 después del estudio de adsorción de iones flúor pueden ser las siguientes: materiales para la construcción, encapsulante de metales para prótesis óseas, o bien, para el desarrollo de productos dentales.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alarcón-Herrera, M.T., Martín-Alarcón, D.A., Gutiérrez, M., Reynoso-Cuevas, L., Martín-Domínguez, A., Olmos-Márquez, M.A., Bundschuh, J. (2020). Co-occurrence possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of the Total Environment* 698, 134168.
- Ali, S., Fakhri, Y., Golbini, M., Kumar, S.T., Alinejad, A., Parseh, I., Shekhar, S., Bhattacharya, P. (2019). Concentration of fluoride in groundwater of India: A systematic review, meta-analysis and risk assessment. *Groundwater for Sustainable Development* 9, 100224.
- Armbruster, T. (1993). Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K. *Am Mineral* 78, 260-264.
- Armienta, M.A. y Segovia, N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environ. Geochem. Health* 30. 345-353.
- Ayoob, S. y Gupta, A.K. (2006). Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.*, 36, 433-487.
- ATSDR (2003). Report on Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride and Fluorine. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Bailey, J.C. (1980). Formation of cryolite and other aluminofluorides: a petrologic review: *Bulletin of the Geological Society of Denmark* 29, 1-45.

- Banerjee, A., Bandyopadhyay, A., Bose, S. (2006). Hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, densification, and cell-materials interaction. *Materials Science and Engineering* 27, 729-735.
- Bish, D.L. y Ming, D.W. (2001). Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 45, 207-215.
- Breck, D.W. (1974). Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry, and use. *Wiley*, New York, 771.
- Butler, J.N. (1964). Ionic Equilibrium – A mathematical Approach. Reading, MA: *Addison – Wesley Publishing Co.*, Inc.
- Carrillo-Rivera, J.J., Cardona, A., Moss, D. (1996). Importance of the vertical component of groundwater flow: A hydrogeochemical approach in the valley of San Luis Potosí, Mexico. *Journal of Hydrology* 185, 23-44.
- Carrillo-Rivera, J.J., Cardona, A., Edmunds, W.M. (2002). Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. *Journal of Hydrology* 261, 24-47.
- Chaves, R.L., Bieseki, L., Vinaches, P.M., Castellá, S. (2019). Environmentally Friendly Zeolites. Synthesis and Source Materials. *Engineering Materials*. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-19970-8>.
- Comisión Nacional del Agua. (2017). Estadísticas del Agua en México, Edición 2017 CDMX.
- Coombs, D.S., Armbruster, A.T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, E.R., Quartieri, S.,

- Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E., Vezzalini, G. (1998). Recommended nomenclature for zeolite minerals. *Mineral Special Feature*, 28.
- Costafreda, J.L. (2014). Tectosilicatos con características especiales: Las Zeolitas Naturales. *Rocas y Minerales Industriales*. Fundación Gómez Pardo, Madrid.
 - Del Razo, L.M., Corona, J.C., García-Vargas, G., Albores, A., Cebrián, M.E. (1993). Fluoride levels in well-water from a chronic arsenicism area of northern Mexico. *Environmental Pollution* 80, 91-94.
 - Díaz-Nava, C., Olguín, M.T., Solache-Ríos, M. (2002). Water Defluoridation by Mexican Heulandite-Clinoptilolite. *Separation Science and Technology* 37, 3109-3128.
 - Ferrari, L., López-Martínez, M., Rosas-Elguera, J. (2002). Ignimbrite flare-up and deformation in the southern Sierra Madre Occidental, western Mexico: Implications for the late subduction history of the Farallon plate. *Tectonics* 21, 17-1-17-24.
 - Figueroa, D., Moreno, A., Harmaza, A. (2014). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingeniería Universidad de Medellín* 12, 105-120.
 - Flores, M.L., Meza, F., Morones, M. (2000). Cuantificación de las concentraciones de fluoruros en todos los pozos y algunas áreas de influencia, así como en tanques de almacenamiento que abastecen de agua potable a la ciudad de Aguascalientes. *Tesis Profesional*. Instituto Tecnológico de Aguascalientes.

- Galicia, L.CH., Molina, N.F., Oropeza, A.O., Gaona, E., Juárez, L.L. (2011). Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la Delegación Tláhuac, CDMX. *Rev. Int. Contam. Ambien.*, 27, 283-289.
- García, D.M. y Velázquez, M.C. (2004). Zeolitas de Oaxaca: Características Mineralógicas y Morfológicas. Oaxaca.
- Gleason S.V. (2002). Riesgo Sanitario Ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México. *Comisión Nacional del Agua. Gerenc. Saneam. Y Calidad del agua*, 15.
- Gómez, A.H., Pérez, J.P., Diaz, I. (2014). Materiales compuestos de zeolita-hidroxiapatita para la eliminación de fluoruro del agua potable. *An Quim* 110, 276-283.
- González-Horta, C., Ballinas-Casarrubias, L., Sánchez-Ramírez, B., Ishida, M.C., Barrera-Hernández, A. (2015). A Concurrent Exposure to Arsenic and Fluoride from Drinking Water in Chihuahua, Mexico. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12, 4587-4601.
- Gottardi, G. y Gally, E. (1985). General Information on Zeolites. In: Natural Zeolites. *Minerals and Rocks Springer*, Berlin, Heidelberg, 256-305.
- Guo, Q.H., Wang, Y.X., Ma, T., Ma, R. (2007). Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan basin, Northern China. *Journal Geochem. Explor.*, 93, 1-12.
- Habuda-Stanic, M., Ergović, M.R., Flanagan, A. (2014). A review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. *Journal Materials* 7, 6317-6366.

- Handa, B.K. (1975). Geochemistry and genesis of fluoride-containing ground water in India. *Groundwater* 13(3).
- Huizar-Álvarez, R., Varela-González, G.G., Espinoza-Jaramillo, M. (2014). Sistemas de flujo subterráneo y contenido de fluoruro en el agua de Tenextepango, Morelos, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 31, 238-247.
- Hurtado, R. y Gardea-Torresdey, J. (2010). Environmental Evaluation of Fluoride in drinking water al “Los Altos de Jalisco,” in the Central Mexico Region. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 67, 20-22.
- Huspeni, J.R., Kesler, S.E., Ruis, J., Tuta, Z., Sutter, J.F., Jones, L.M. (1984). Petrology and geochemistry of rhyolites associated with tin mineralization in northern Mexico. *Economic Geology* 79, 87-105.
- Jiménez-Córdova, M.I., González-Horta, C., Ayllón-Vergara, J.C., Arreola-Mendoza, L., Aguilar-Madrid, G., Villareal-Vega, E.E., Barrera-Hernández, A., Barbier, O.C., Del Razo, L.M. (2019). Evaluation of vascular and kidney injury biomarkers in Mexican children exposed to inorganic fluoride. *Environmental Research* 169, 220-228.
- Knappett, P.S., Li, Y., Hernández, H., Rodríguez, R., Aviles, M., Deng, Ch., Piña, V., Giardino, J.R., Mahlkecht, J., Datta, S. (2018). Changing recharge pathways within an intensively pumped aquifer with high fluoride concentrations in Central Mexico. *Science of the Total Environment* 622-623, 1029-1045.

- Lazo, J.C., Navarro, A.E., Sun-Kou, M.R., Llanos, B. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes de fenol. *Rev. Soc. Quím. Perú* 74, 3-19.
- Liu, Y., Téllez-Rojo, M., Hu, H., Sánchez, B.N., Martínez-Mier, E.A., Basu, N., Mercado-García, A., Solano-González, M., Peterson, K.E. (2019). Fluoride exposure and pubertal development in children living in Mexico City. *Environmental Health* <https://doi.org/10.1186/s12940-019-0465-7>.
- Lobo, R.F. (2003). Introduction to the structural chemistry of zeolites. En: *Handbook of zeolite science and technology*, 65-89.
- López, N.L., Zaragozí, E.R., González, L.V. (2015). Efectos de la ingestión prolongada de altas concentraciones de fluoruros. *Revista 16 de Abril*, 54, 83-94.
- Mackay, K.M. y Mackay, R.A. (1989). *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 4a ed, Prentice Hall, 339.
- Matus, I., Paniagua, L., Benavente, M. (2011). Estudio de la cinética de adsorción de Cu y Hg a partir de soluciones binarias usando quitosano. *Nexo Revista Científica* 24, 20-32.
- McCuster, L.B., Liebau, F., Engelhardt, G. (2001). Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001). *Pure Appl. Chem.*, 73, 381-394.
- Mamatha, P. y Rao, S.M. (2010). Geochemistry of fluoride rich groundwater in Kolar and Tumkur Districts of Karnataka. *Environ. Earth Sci.*, 61, 131-142.

- Meier, W.M., Olson, D.H., Baerlocher, C. (1996). Atlas of Zeolite Structure Types. 4th revised ed. *Zeolites* 17, 1-230.
- Mohammadi, A.K., Yousefi, M., Yaseri, M., Jalilzadeh, M., Mahvi, A.H. (2017). Skeletal fluorosis in relation to drinking water in rural areas of West Azerbaijan, Iran. *Scientific Reports*. DOI:10.1038/s41598-017-17328-8.
- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E., Sing, P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal Environmental Manage* 91, 67-77.
- Montes-Luna, A., Fuentes-López, N.C., Perera-Mercado, Y.A., Pérez-Camacho, O., Castruita-de León, G., García-Rodríguez, S.P., García-Zamora, M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos fisicoquímicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío* 28, 5-11.
- Montiel, A., Balcázar, M., Fernández, M.V., Morales, J.C., Varela, J. (2012). Eliminación de flúor en agua potable utilizando zeolita natural (clinoptilolita). *Revista de Ciencias Biológicas y de la salud* 15, 10-14.
- Mozgawa, W., Król, M., Baida, T. (2011). IR Spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents. *Journal of Molecular Structure* 993, 109-114.
- Namoe, R.T., Ofori, F.A., Mensah-Darkwa, K., Kwesi, E.Q., Gikunoo, E., Momade, F. (2021). Zeolite synthesis and its application in water defluorination. *Materials Chemistry and Physics* 261, 124229.
- Navarro, O., González, J., Júnez-Ferreira, H.E., Bautista, A.C. (2017). Correlation of Arsenic and Fluoride in the groundwater for human consumption in a semiarid region of Mexico. *Procedia Engineering* 186, 333-340.

Mupa, M., Mapfaire, E., Machingauta, C., Muchanyereyi-Mukaratirwa, N. (2016). Preparation of rice husk ash silica – hydroxyapatite adsorbent for defluoridation of water: *Kinetic and equilibrium studies. International Journal of ChemTech Research* 9, 75-84.

- Orellana-Centeno, J.E. y Morales-Castillo, V. (2019). Dental Fluorosis: An Aesthetic or Systemic Problem. *Salud y Administración* 6, 71-75.
- Oshida, Y. (2015). Hydroxyapatite Synthesis and Applications. 1^a ed. *Momentum Press, LLC*, 1-5.
- Ozsvath, D.L. (2009). Fluoride and environmental health: A review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 8, 59-79.
- Pandi, K, y Viswanathan, N. (2016). In situ Fabrication of Magnetic Iron over Nano-hydroxyapatite Gelatin Eco-polymeric Composite for Defluoridation Studies. *Journal of Chemical & Engineering data* 61, 571-578.
- Rojas-Trigos, J.B., Jiménez-Flores, Y., Suárez, V., Suárez-Quezada., Nogal, U. (2018). Sol-Gel Synthesis of calcium-deficient Hydroxyapatite: Influence of the pH behaviour during Synthesis on the Structural, Chemical composition and Physical properties. *Powder Technology* 5, 79-96.
- Sampedro, J.D. (2018). Remoción de flúor en agua con zeolitas naturales mexicanas. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México.
- Saxena, V.K. y Ahmed, S. (2001). Dissolution of fluoride in ground water: A water-rock interaction study. *Environ. Geol.*, 40, 1084-1087.

- Savari, A., Hashemi, S., Arfaeinia, H., Dobaradaran, S., Foroutan, R., Hossein, A., Fouladvand, M., Sorial, G., Farjadfard, S., Ramavandi, B. (2020). Physicochemical characteristics and mechanism of fluoride removal using powdered zeolite-zirconium in modes of pulsed & continuous sonication and stirring. *Advanced Powder Technology* 31, 3521-3532.
- Saxena, V.K. y Shakeel, A. (2003). Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in ground water. *Environ. Geol.*, 43, 731-736.
- Shen, J., Jin, B., Jiang, Q., Hu, Y., Wang, X. (2016). Morphology-controlled synthesis of fluorapatite nano/microstructures via surfactant-assisted hydrothermal process. *Materials and Design* 97, 204-212.
- Subba, R.N. y John, D.D. (2003). Fluoride incidence in ground water in an area of Peninsular India. *Environ. Geol.*, 45, 243-251.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl Chem*.
- Trejo, R.V., Alarcón, M.T.H., Martínez, Y.L., Romero, P.N., Návar, P., Moysén, J. (1997). Niveles de fluoruros en el agua de los pozos de la ciudad de Durango. *Ingeniería Hidráulica en México* 7, 51-57.
- Trejo, R.V., Treviño, J.R.D., García, E.D. (2008). Contaminación Aguda por Fluoruros en Aguascalientes. *Conciencia Tecnológica* 11, 11-14.
- Trejo, R.V. y Hernández, V.M. (2004). Estado del arte de la remoción de fluoruros del agua. *Conciencia Tecnológica* 25, Fecha de consulta: 22 de julio de 2020, ISSN: 1405-5597. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94402504>.

- Velazquez-Peña, G., Olguín-Gutiérrez, M., Solache-Ríos, M., Fall, CH. (2017). Significance of FeZr-modified natural zeolite networks on Fluoride removal. *Journal of Fluorine Chemistry* 202, 41-53.
- Vijayalakshmi, U. y Rajeswari, S. (2012). Influence of process parameters on the sol-gel synthesis of nano hydroxyapatite using various phosphorus precursors. *Sol-Gel Science and Technology* 63, 45-55.
- Worch, E. (2012). Adsorption Technology in water treatment. Fundamentals, Processes, and modeling. 1^a ed. *De Gruyter*, 3-8.
- World Health Organization (WHO). (2006). Fluoride in Drinking-water, Publishing by *IWA Publishing*, London, UK.
- Xiong, X., Liu, J., He, W., Xia, T., He, P., Chen, K., Yang, K., Wang, A. (2007). Dose-effect relationship between drinking water fluoride levels and damage to liver and kidney functions in children. *Environmental Research* 103, 112-116.
- Zendejdel, M., Shoshtari-Yeganeh, B., Khanmohamadi, H., Cruciani, G. (2017). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on NaP:Hap nanocomposite using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection* 109, 172-191.
- Zielinsky, R.A. (1983). Experimental leaching of volcanic glass: implications for evaluation of glassy volcanic rocks as sources of uranium. Uranium in Volcanic and Volcano-Clasic Rocks. *AAPG Stud. Geol.*, 13, 1-11.
- Zohoori, F.V. y Marsland, R.D. (2017). Chapter 44 – Fluoride: Intake and Metabolism, Therapeutic and Toxicological Consequences. *Molecular, Genetic, and Nutritional Aspects of Major and Trace Minerals*, 539-550.

ANEXO

Parte de esta investigación se presentó en los siguientes congresos:

- Síntesis de hidroxiapatita y fluorapatita. X CIDIQ, Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019, Periodicidad: Anual, ISSN: 2448-6663, X CIDIQ, 25 al 27 de septiembre de 2019, Ciudad de México. X CONGRESO INTERNACIONAL DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA. **Rangel Contreras Verónica**, Gutierrez-Arzaluz Mirella, Rojas-Trigos Bruno, Mugica-Alvarez Violeta.
- Zeolita natural tipo clinoptilolita acondicionada con hierro. X CIDIQ, Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019, Periodicidad: Anual, ISSN: 2448-6663, 25 al 27 de septiembre de 2019, Ciudad de México. X CONGRESO INTERNACIONAL DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA. Garay-Rodríguez M., Sampedro-Duran J., **Rangel-Contreras V.**, Gutiérrez-Arzaluz M., Mugica-Álvarez V., Torres-Rodríguez M.
- Eliminación de iones flúor en un sistema de columna usando como adsorbente hidroxiapatita. **Rangel Contreras Verónica**, Gutiérrez-Arzaluz M., Mugica-Álvarez V., Torres-Rodríguez M. en el marco del XX Aniversario del Posgrado en Ciencias e Ingeniería, realizado del 3 al 5 de diciembre, UAM unidad Azcapotzalco. CDMX.
- Estudio de eliminación de iones fluoruro en agua en un sistema de columna utilizando como adsorbente hidroxiapatita deficiente en calcio. XI CIDIQ, Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020, Periodicidad: Anual, ISSN: 2448-6663, XI Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química 2020 modalidad virtual del 2 al 4 de diciembre, Ciudad de México. **Rangel-Contreras Verónica**, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Torres-Rodríguez Miguel, Mugica-Álvarez Violeta.