



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**MATERIALES COMPUESTOS, SU CARACTERIZACIÓN Y
SU UTILIZACIÓN EN LA RETENCIÓN DE IONES F⁻ Y Cl⁻**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

ALFONSO AVILA RAMÍREZ

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. PEDRO BOSCH GIRAL
MÉXICO, D.F. 2015**





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR
PRESENTE.**

Comunico a usted que al alumno(a) Avila Ramírez Alfonso con número de cuenta 409086335 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 25 del mes de septiembre de 2015 a las 11:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	DRA. ELOISA ANLEU AVILA
VOCAL	DR. PEDRO BOSCH GIRAL*
SECRETARIO	I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA
SUPLENTE	DR. NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO
SUPLENTE	I.Q. CONSUELO MATÍAS GARDUÑO

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

El título de la tesis que se presenta es: **Materiales compuestos, su caracterización y su utilización en la retención de iones F⁻ y Cl⁻.**

Opción de Titulación: Tesis profesional

ATENTAMENTE
 "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
 México, D. F. a 26 de agosto de 2015.

[Handwritten signature]

 DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ
 DIRECTOR DIRECCIÓN



RECIBÍ:
 OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
 Y DE GRADO

Vo.Bo. *[Handwritten signature]*
 I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA
 JEFA DE LA CARRERA DE I.Q.



DEDICATORIA

A ti, la persona que siempre ha confiado en mí y me ha dado todo en esta vida, sin ti, este éxito no se habría logrado. Gracias por enseñarme que en la vida no existen imposibles y que siempre con dedicación y esfuerzo se puede lograr todo. Por ser mi guía en la vida, por demostrarme tanto, pero sobre todo porque lo que soy te lo debo a ti, TE AMO MAMÁ.

A ustedes mis pequeños pero grandes hermanos Jesús por demostrarme que todo lo que se empieza se tiene que acabar, gracias por demostrarme que a base de esfuerzos se puede lograr todo, eres mi inspiración y mi ejemplo a seguir. Pame, por ser mi niña que siempre de una u otra manera me cuida, por ser mi confidente, por ayudarme, escucharme, regañarme pero sobre todo por creer en mí, esto es para ti y por ti, te amo hermosa.

A mi familia; tíos, primos, abuelos, por estar siempre presente en cada uno de mis pasos y en cada escalón que subía, por confiar y darme todo su apoyo cuando más lo necesitaba.

A mis amigos, que día a día estuvieron conmigo en este camino al principio y al final de esta aventura, se que aún nos falta mucho por vivir, a cada uno de ustedes muchas gracias por su apoyo. En especial a ti, Erick, sabes que eres una gran e importante persona para mí que me has ayudado a seguir y sobre todo me has apoyado en tantas cosas, por ser quien eres conmigo, por estar ahí cada que lo necesito, gracias por dejarme compartir tantos gratos e inolvidables momentos contigo. Angeles, gracias, por estar siempre para mí pero sobre todo por enseñarme que puedo tener a una amiga confidente en quien creer y confiar, por ayudarme siempre que lo necesito y por darme ese empujón en la vida y acabar lo que se tiene que acabar, gracias por todo.

A mis profesores, que sin ustedes jamás habría logrado tener esto en mis manos. A usted, Dr. Bosch por creer en mí y por apoyarme siempre.

En sí, a cada una de las personas que estuvieron conmigo en las buenas y en las malas. A todos GRACIAS.



CONTENIDO

Contenido

Índice de figuras7

Índice de tablas8

RESUMEN11

INTRODUCCIÓN.....12

OBJETIVOS16

ALCANCE16

HIPÓTESIS16

CAPÍTULO 117

1.0. ANTECEDENTES18

1.1. Flúor.....18

1.1.1. Identificación de la sustancia18

1.2. Cloro21

1.2.1. Identificación de la sustancia21

1.3. Compuestos24

1.3.1. Hidroxiapatita24

1.3.2. Hidrotalcita26

1.3.3. Zeolita30

1.4. Materiales compuestos.....34

1.4.1. Definición34

1.4.2. Clasificación de los materiales compuestos.....35

CAPÍTULO 238

2.0. PARTE EXPERIMENTAL.....39

2.1. Materiales39

2.1.1. Síntesis de los materiales39

2.1.2. Técnicas de caracterización de los materiales45

2.2. Soluciones48



CONTENIDO

2.3.	Prueba de los compuestos y materiales compuestos	48
2.3.1.	En la retención de fluoruros	51
2.3.2.	En la retención de cloruros	52
CAPÍTULO 3	53
3.0.	RESULTADOS.....	54
3.1.	Hidroxiapatita	54
3.1.1.	Caracterización	54
3.1.2.	Retención.....	57
3.2.	Hidrotalcita.....	60
3.2.1.	Caracterización	60
3.2.2.	Retención.....	62
3.3.	Zeolita.....	65
3.3.1.	Caracterización	65
3.3.2.	Retención.....	70
3.4.	Hidrotalcita- Material zeolítico mesoporoso (HT /SiO_2).....	72
3.4.1.	Caracterización	72
3.4.2.	Retención.....	75
3.5.	Hidrotalcita-Hidroxiapatita (HT/HA)	77
3.5.1.	Caracterización	77
3.5.2.	Retención.....	81
CAPÍTULO 4	84
4.0.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	85
4.1.	Retención de aniones con la heulandita natural.....	89
4.2.	Retención de fluoruros y cloruros en compuestos intercambiadores de aniones	90
c)	Hidroxiapatita	90
d)	Materiales con hidrotalcita	90
CAPÍTULO 5	96
4.3.	Conclusión.....	97



Materiales compuestos, su caracterización y su
utilización en la retención de iones F^- y Cl^-



CONTENIDO

ANEXO 1 FAMILIA DE ZEOLITAS	100
ANEXO 2 FUERZA IÓNICA	105
ANEXO 3 TECTOSILICATOS	106
Bibliografía	108



CONTENIDO

Índice de figuras

Fig. 1 Zonas con exceso de flúor, arriba de 1.5 mgF ⁻ /L.	12
Fig. 2 Arreglo atómico en la celda unitaria hexagonal de la hidroxiapatita, mostrando las posiciones atómicas del Ca, P, O e H. (24)	24
Fig. 3 Sección de una lámina de brucita que muestra los átomos de Mg ²⁺ coordinados con 6 aniones OH ⁻ y cada OH ⁻ coordinado con 3 cationes Mg ²⁺ (izquierda); y dos láminas contiguas de brucita cuya distancia interlaminares de 0.48nm (derecha). (26).....	26
Fig. 4 Localización de los cationes de aluminio y de litio en una lámina de hidrotalcita. (33)	30
Fig. 5 Estructura de una cavidad cubo-octaédrica a menudo presente en ciertas zeolitas, a) se muestran los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio (•) ; b) una representación simplificada de la misma estructura. (35)	31
Fig. 6 Estructura de una zeolita faujasita. (35).....	33
Fig. 7 Localización de los sitios de intercambio (S) ocupados por cationes intercambiables en la red de una zeolita faujasita. (35).....	34
Fig. 8 Proceso de síntesis de la hidrotalcita Li.....	41
Fig. 9 Proceso de síntesis de la hidrotalcita.	43
Fig. 10 Proceso de síntesis de SiO ₂ -HT	44
Fig. 11 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	46
Fig. 12 Proceso de retención de fluoruros.	51
Fig. 13 Proceso de retención de cloruros.....	52
Fig. 14 Difractograma representativo de la muestra de hidroxiapatita.	54
Fig. 15 Micrografía representativa de hidroxiapatita.	56
Fig. 16 Espectro EDS de la hidroxiapatita analizada.....	56
Fig. 17 Composición elemental de la muestra de HA.....	57
Fig. 18 Curva de retención de fluoruros de la HA.	58
Fig. 19 Curva de retención de cloruros de la HA.	59
Fig. 20 Difractograma de la hidrotalcita Li/Al (picos marcados con barras azules).	60
Fig. 21 Fotomicrografías de hidrotalcita a diferentes magnitudes a) 2500x y b) 10000x.....	61
Fig. 22 Composición elemental de la muestra de HT.	62
Fig. 23 Curva de retención de fluoruros en HT.	62
Fig. 24 Curva de retención de cloruros en la HT.	63
Fig. 25 Difractograma de la muestra de Zeolita.....	65
Fig. 26 Micrografías a diferentes ampliaciones de la muestra de zeolita a) 5000x; b) 10000x; c) 25000 x.	67
Fig. 27 Espectro de EDS de la muestra de zeolita.	68
Fig. 28 Gráficas de los porcentajes atómicos y de masa de la muestra de zeolita.....	68
Fig. 29 Mapeo de la zona analizada de zeolita, mostrando los elementos Si, Al, C y Fe.	69
Fig. 30 Curva de retención de fluoruros de la zeolita.....	70
Fig. 31 Curva de retención de cloruros de la zeolita.	71
Fig. 32 Difractograma de la muestra HT/SiO ₂	72
Fig. 33 Micrografías de la muestra HT-SiO ₂ a diferentes ampliaciones a) 5,000x b) 10,000x y c) 25,000 x.....	73
Fig. 34 Espectro EDS de HT-SiO ₂ analizada.	74



CONTENIDO

Fig. 35 Composición elemental de la muestra HT-SiO ₂ .	74
Fig. 36 Curva de retención de fluoruros de HT-SiO ₂ .	75
Fig. 37 Curva de retención de cloruros de HT-SiO ₂ .	76
Fig. 38 Difractograma de la muestra de HT/HA.	77
Fig. 39 Fotomicrografías de la muestra HT/HA a diferentes ampliaciones a) 5,000x; b) 10,000 x; c) 25,000 x.	79
Fig. 40 Espectro de EDS de la muestra HT-HA.	79
Fig. 41 Gráfica de los porcentajes atómicos y de masa de la muestra HT-HA.	80
Fig. 42 Mapeo de la zona analizada de HT-HA, mostrando los elementos Al, Mg, Ca y P.	81
Fig. 43 Curva de retención de fluoruros de HT-HA.	81
Fig. 44 Curva de retención de cloruros de HT-HA.	82
Fig. 45 Comparación de la retención de fluoruros en función del tiempo de contacto entre los distintos adsorbentes.	87
Fig. 46 Comparación de la retención de cloruros en función del tiempo de contacto, entre los distintos adsorbentes.	88
Fig. 47 Esquema donde se presenta la posible retención de iones F^- en los bordes de las láminas de hidrotalcita.	92
Fig. 48 Esquema donde se presenta la posible retención de iones Cl^- en los bordes de la hidrotalcita.	93
Fig. 49 Esquema de retención en los materiales analizados en función del tiempo.	98
Fig. 50 Grupo de los Tectosilicatos	106

Índice de tablas

Tabla 1 Comparación de las desventajas de los métodos convencionalmente utilizados para retener flúor o cloro en exceso de agua.	14
Tabla 2 Propiedades cristalográficas de la hidroxiapatita. (23)	25
Tabla 3 Propiedades básicas de la hidrotalcita. (26)	28
Tabla 4 Clasificación general de los materiales compuestos. (37)	35
Tabla 5 Resumen de síntesis HT Li	39
Tabla 6 Resumen de síntesis de HT Mg/Al	42
Tabla 7 Resumen de la síntesis de SiO ₂ HT	44
Tabla 8 Preparación de las soluciones de fluoruros y cloruros.	48
Tabla 9 Comparación de la retención de fluoruros y de cloruros con hidroxiapatita en función del tiempo.	59
Tabla 10 Comparación de la retención fluoruros y cloruros en función del tiempo en la hidrotalcita con litio.	64
Tabla 11 Comparación de la retención fluoruros y cloruros en función del tiempo.	71
Tabla 12 Comparación entre la retención de fluoruros y la de cloruros en función del tiempo usando HT-SiO ₂ .	76
Tabla 13 Comparación de la retención de fluoruros y e cloruros en función del tiempo.	83
Tabla 14 Retención hipotética del composito hidrotalcita-hidroxiapatita, si la adsorción fuese aditiva.	95
Tabla 15 Grupo de la Natronila	100
Tabla 16 Grupo de la Analcima	100



CONTENIDO

Tabla 17 Grupo de la Laumontita	101
Tabla 18 Grupo de la Filipsita	101
Tabla 19 Grupo de la Chabasita.....	102
Tabla 20 Grupo de la Modernita	103
Tabla 21 Grupo de la Faujasita	103
Tabla 22 Grupo de la Heulandita	104



NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

F^-	Fluoruro(s)
Cl^-	Cloruro(s)
HA	Hidroxiapatita
HT	Hidrotalcita
BUAP	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
ASTM	American Society for Testing Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)
DRX	Difracción de Rayos X
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
EDS	Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X
WDS	Espectrometría de Dispersión de Longitud de Onda de Rayos X
EBSD	Difracción de Electrones Retro-proyectados
TISAB	Total Ionic Strength Adjustment Buffer (Tampón de Ajuste de la Fuerza Iónica Total)
mV	Milivolts
Å	Ångström
rpm	Revoluciones por Minuto
μm	Micrómetro
nm	Nanómetro
ppm	Partes por Millón
mL	Mililitros
W	Watts
$^{\circ}C$	Centígrados
g/L	Gramos por Litro
mg/L	Miligramos por Litro



RESUMEN

RESUMEN

La contaminación del agua con fluoruros y con cloruros es un gran problema en la actualidad. Los métodos que se utilizan convencionalmente para retener los iones contaminantes del agua, son poco eficientes y costosos. En este estudio se decidió retener el fluoruro y el cloruro por procesos de adsorción, debido a su bajo costo y su gran facilidad de manejo. Se presenta la utilización de “materiales compuestos” (compositos) originales y novedosos especialmente diseñados para este propósito. Se eligieron materiales con buenas propiedades adsorptivas (1) (2), tanto materiales naturales (zeolita e hidroxiapatita) como sintéticos (hidrotalcita), y con ellos se prepararon los materiales compuestos o compositos. Al comparar las propiedades de retención de cloruros y de fluoruros de cada uno de los materiales: zeolita natural, hidroxiapatita, hidrotalcita, hidrotalcita- SiO_2 , hidrotalcita-hidroxiapatita; fue éste el que presentó una mayor retención.



INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El crecimiento exponencial de la humanidad, su evolución en el mundo, así como la necesidad de disponer de mayores facilidades en la vida cotidiana, ha motivado que día a día se requiera el descubrimiento de nuevos materiales. De la edad de piedra, a la de cobre, a la de hierro, etc., la humanidad ha logrado adquirir nuevos conocimientos, para desarrollarse en ámbitos, tanto sociales como culturales y sobre todo científicos y técnicos.

En contraparte, se tiene que día a día se busca solucionar el problema de la contaminación, ya sea provocada por el CO_2 , el exceso de basura o de gases provenientes de las industrias, etc. Un caso especial, y el tema de este estudio, es la contaminación del agua con flúor o con cloro.

La contaminación con flúor se puede presentar en muchas sustancias, pero la más relevante es la concentración excesiva en el agua de consumo. Este exceso, puede producir, en los dientes, manchas y daños en los huesos, ya que, tanto los huesos como los dientes están constituidos en parte por un material mineral, la hidroxiapatita, que es un intercambiador iónico. Cuando la hidroxiapatita intercambia sus hidroxilos por flúor puede llegar a producirse fluorapatita, que es el causante de estos daños. En la Fig. 1 se muestran las zonas del mundo en donde la concentración de F^- en el agua es mayor a $1.5 \text{ mgF}^-/\text{L}$ que es el límite saludable recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS).



Fig. 1 Zonas con exceso de flúor, arriba de $1.5 \text{ mgF}^-/\text{L}$.



INTRODUCCIÓN

Por otro lado, el cloro, considerado como un contaminante silencioso, ya que comúnmente se usa para la desinfección del agua, es un elemento muy reactivo y tóxico. Justamente el poder desinfectante del cloro o de sus compuestos radica en su capacidad de oxidación. La eficacia de la desinfección con cloro depende del pH, de la temperatura, de la presencia de partículas en suspensión, de la composición química del agua, de la concentración del desinfectante y del tiempo de contacto. El cloro que se utiliza en la desinfección de aguas, por su naturaleza química, se asocia además con otros elementos presentes en el agua como el hierro y el calcio (dureza del agua), para formar cloruro de hierro y cloruro de calcio. Sin embargo, el cloro que no se consume en el proceso de desinfección o se precipita como cloruro, cloro denominado *cloro libre residual* (sobrante), puede ser el causante de ciertas enfermedades en los humanos, este sobrante no debe exceder 5 mg/L en el agua para consumo humano, según la Organización Mundial de la Salud. En algunos países se ha establecido el valor de 1 mg/L como valor máximo, por ejemplo en España según lo establece el documento RD 140/2003 (3).

Pero, ¿por qué se requiere una concentración especial de fluoruros o de cloruros?, o, ¿qué es lo que motiva esta investigación? La acumulación, por así decir, tóxica de flúor llega a causar problemas en los huesos y dientes como anteriormente se mencionó, pero además ocasiona insomnio, trastorno de déficit de atención, cáncer y trastornos metabólicos. Se sabe que el flúor en exceso, se acumula en los tejidos del cerebro, y sobre todo en la glándula pineal, reduciendo la producción de melatonina (4). Mientras que el cloro en exceso, puede provocar acidez estomacal, hasta graves afecciones en la salud, ya que debilita el sistema inmunológico y provoca cambios pre arterioscleróticos en las arterias, además puede reaccionar, con distintos compuestos orgánicos del cuerpo, por lo que aumenta el riesgo de que se produzcan compuestos cancerígenos.

Desde hace más de cien años, se ha propuesto un enorme número de materiales y de métodos para retener F^- y Cl^- presentes en el agua. Los métodos pueden clasificarse en cuatro grupos: la precipitación química, el intercambio iónico, la adsorción, y la retención con membranas. Cada uno de estos métodos presenta las desventajas que se comparan en la Tabla 1.



INTRODUCCIÓN

Tabla 1 Comparación de las desventajas de los métodos convencionalmente utilizados para retener flúor o cloro en exceso de agua.

Tratamiento	Desventajas
Precipitación química	Se obtiene un nivel de eficiencia muy bajo, es necesaria una alta dosis de sulfato de aluminio que tiene efectos adversos en la salud.
Intercambio iónico	Por la presencia de aniones como sulfatos, fosfatos, bicarbonatos, etc., se produce una competencia iónica; además se requiere un pH bajo y altos niveles de cloruros, lo cual lo convierte en un proceso costoso.
Mecanismos basados en el uso de membranas	Requiere de mano de obra calificada, esto es muy costoso y puede no ser útil en agua con grandes concentraciones de sal. (5)
Adsorción	Enlaces débiles entre el adsorbato y el adsorbente que pueden propiciar la reincorporación del flúor y el cloro si cambian parámetros como el pH o la temperatura.

Hay que resaltar que los procesos de adsorción son los más atractivos debido a su eficacia, conveniencia, fácil disponibilidad, fácil operación y su bajo impacto tanto económico como ambiental.

La propuesta aquí presentada, es el uso de materiales originales y novedosos, se trata de compositos preparados especialmente para la retención de los iones (fluoruros y cloruros). Un material composito es un material combinado a partir de una unión (no química) de dos o más componentes, que da lugar a propiedades características específicas, los materiales compuestos o compositos amplían los horizontes de los diseños en todas las ramas de la ingeniería. Este tipo de materiales ofrece la posibilidad de nuevas soluciones a difíciles problemas de ingeniería.

Según Derek Hull un material compuesto o composito es el que cumple con las siguientes condiciones:

1. Consta de dos o más materiales físicamente distintos y separables mecánicamente.
2. Puede fabricarse mezclando los distintos materiales de tal forma que la dispersión de un material en el otro pueda hacerse de manera controlada para alcanzar unas propiedades óptimas.



INTRODUCCIÓN

3. Las propiedades son superiores, y posiblemente únicas en algún aspecto específico, a las propiedades de los componentes por separado. (6)

Tomando en cuenta las características que presentan los materiales compuestos y el problema suscitado por el flúor y por el cloro en el agua, aquí se presentan materiales compuestos por hidrotalcita, hidroxiapatita y un material mesoporoso constituido por SiO_2 . Se realizan las pruebas con cada uno de ellos en soluciones con fluoruros y cloruros para obtener la cantidad de flúor y cloro retenido. Se eligió la hidroxiapatita que es un fosfato de calcio porque se conoce muy bien su excelente capacidad para intercambiar los hidroxilos de su estructura por fluoruros y formar así fluorapatita. La hidrotalcita por su lado también es una arcilla, excelente intercambiador de aniones, así que se espera que este material incorpore fácilmente entre sus láminas iones de cloro o de flúor. Finalmente elegimos una zeolita natural para comparar la capacidad de intercambio de estos compuestos con la capacidad de intercambio de una zeolita que desde luego es un intercambiador catiónico y no debería retener aniones como el flúor o el cloro. Con el objetivo de entender los fenómenos adsorptivos que se dan en este problema añadimos un compuesto mesoporoso constituido por SiO_2 amorfo.

La contribución original de este trabajo es probar no sólo estos compuestos (zeolita, hidroxiapatita, hidrotalcita), sino los compositos correspondientes. En especial, el material compuesto por hidrotalcita (HT) e hidroxiapatita (HA), es de gran interés ya que cada uno de estos materiales presenta propiedades adsorptivas y de intercambio aniónico; al combinarlos, se espera obtener un material único con propiedades de adsorción e intercambio muy útiles.

Las técnicas utilizadas en este trabajo para la caracterización de los materiales fueron la difracción de rayos X para conocer los compuestos presentes y obtener los parámetros de red; y la microscopía electrónica de barrido (EDS – SEM) para determinar los elementos presentes (composición elemental local) y la morfología de las muestras.



OBJETIVOS, ALCANCE E HIPÓTESIS

OBJETIVOS

Obtener materiales compuestos que sean capaces de retener F^- y Cl^- , teniendo en particular tres puntos:

- Comparar la retención de iones (F^- y Cl^-) con cada uno de los materiales compuestos, hidrotalcita- SiO_2 e hidrotalcita-hidroxiapatita.
- Determinar el material compuesto que tenga mayor retención de iones (F^- y Cl^-), refiriéndonos siempre a la hidrotalcita, a una zeolita natural, a un compuesto mesoporoso y a una hidroxiapatita puros. Las caracterizaciones se efectuarán en todos los casos antes y después de la adsorción.
- Obtener el porcentaje de retención de iones (F^- y Cl^-) de cada uno de los materiales.

ALCANCE

Se pretende obtener mejores adsorbentes de cloruros y de fluoruros que los que existen actualmente. Se propone el uso de compuestos minerales como la zeolita, la hidroxiapatita o la hidrotalcita, y de materiales compuestos como la hidrotalcita- SiO_2 , o la hidrotalcita-hidroxiapatita.

HIPÓTESIS

Si se sabe que la hidroxiapatita y la hidrotalcita, tienen excelentes propiedades adsorptivas, al realizar un material compuesto con ambos materiales, se podrá obtener un nuevo material con mejores propiedades adsorptivas que pueda ser empleado en la contaminación de aguas por F^- y Cl^- .

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES





CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.0. ANTECEDENTES

1.1. Flúor

1.1.1. Identificación de la sustancia

a) Descripción

El flúor es el elemento más electronegativo y reactivo de la tabla periódica. Se identifica con el número atómico 9, y con una masa atómica de 18.998 u.m.a. El símbolo **F** lo designa. Suele presentarse como un gas tóxico, que para ser aislado y para obtenerlo en su estado basal, cobró la vida de muchos investigadores. Es un gas a temperatura ambiente, de color amarillo pálido, formado por moléculas diatómicas F_2 . En forma pura es altamente peligroso, causando graves quemaduras químicas al contacto con la piel.

Aunque es un halógeno, la química del flúor difiere de la de los otros elementos de esta familia, debido a cuatro factores:

1. La baja energía de disociación de la molécula de flúor (F_2).
2. La gran energía de enlace entre el flúor y otros elementos.
3. El pequeño tamaño del átomo de flúor y del ion fluoruro.
4. La extrema electronegatividad del flúor. (7)

El elemento flúor forma compuestos con prácticamente todos los demás elementos, aun incluyendo los gases nobles xenón y radón. Reacciona con gran violencia con compuestos que contengan hidrógeno, como el agua, el amoníaco o compuestos orgánicos, ya sean líquidos, sólidos o gases.

b) Historia

En 1529, el alemán Georgius Agrícola menciona un mineral que se aplicaba como fundente en las operaciones metalúrgicas (8). La fluorita es el primer mineral fluorado conocido ya que se le menciona desde la Edad Media. Agrícola llamó a dicho mineral, en ese tiempo, *fluores*, que proviene del latín “*fluere*”, que quiere decir fluir, dado que la fluorita se fundía fácilmente y al mezclarse con otros materiales hacía más fácil el proceso de fundición. Tiempo después se le conoció como *fluor spar* (espató de flúor), ya que en la antigüedad “*spar*” era el nombre que se le asignaba a los minerales.



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

En 1670, el alemán Heinrich Shwanhardt, descubrió que al agregarle un ácido fuerte a la fluorita se generaba un vapor que atacaba el vidrio, se dio cuenta, entonces, de su gran poder comercial y se dedicó a fabricar piezas de vajilla grabadas (9) (10).

Andreas Sigismund Margraff, en 1768, estudió con mayor detalle el agregarle ácido sulfúrico a la fluorita, pero no fue hasta 1771, cuando Karl Scheele demostró que el vapor que se producía era un ácido y lo llamó “ácido fluórico” (ácido fluorhídrico), en ese entonces también conocido como ácido sueco (11) (12) (4). Lamentablemente en esa época, la pureza con la que se podía obtener el ácido fluorhídrico era muy baja, y solo fue hasta 1809 cuando Louis Joseph Gay-Lussac y Louis Jacques Thénard lograron obtenerlo relativamente puro, pero no anhidro (13).

Se realizaron muchos estudios acerca del flúor molecular y del ácido fluorhídrico, destacando el estudio de Humphry Davy en 1813, quien, con ayuda de André-Marie Ampère, pudo deducir que el ácido fluorhídrico estaba constituido por la combinación del hidrógeno con un cuerpo simple desconocido: el flúor, es decir, que era un ácido no oxigenado, un hidrácido. El nombre del elemento le fue sugerido a Davy por Ampère *le fluor*. Davy realizó un trabajo extenso que, de manera general, puede dividirse en: a) Experimentos hechos por vía electrolítica; b) Experimentos de origen puramente químico, consistentes en el estudio de la acción ejercida por el cloro sobre los fluoruros (14).

El aislamiento del flúor molecular fue un estudio muy interesante e inquietante para investigadores y científicos, muchos de los cuales, murieron por obtener el flúor en su estado basal. Fue hasta el año de 1886, cuando Ferdinand Frédéric Henri Moissan logró aislar el flúor. Moissan realizó diversos experimentos con compuestos de flúor, pero fue con el ácido fluorhídrico anhidro, con lo que obtuvo el resultado deseado (4).

Así con el conocimiento de un nuevo elemento se inicia con una nueva investigación, siendo en este estudio los fluoruros un caso especial, por lo tanto es necesario conocer un poco sobre qué son y qué efectos tienen en los organismos.

c) ¿Qué son los fluoruros?

Los fluoruros son compuestos orgánicos e inorgánicos que contienen el elemento flúor. Son generalmente incoloros, los diferentes compuestos de flúor son casi solubles en agua y pueden ser sólidos, líquidos o gases. Los fluoruros son importantes sustancias químicas industriales con diferentes usos posibles. Los usos más comunes son la producción de aluminio, la fluoración del agua y la fabricación de productos fluorados para los dientes (15).



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Los fluoruros están presentes en la naturaleza, debido a la erosión de las rocas o a emisiones volcánicas, también son producidos debido a las actividades humanas como la extracción y el uso de rocas fosfatadas, la fabricación de aluminio y la fluoración de agua para beber. Se encuentran presentes en el aire en forma de gases o partículas, en el agua, principalmente como iones fluoruro o combinados con aluminio; en el suelo, principalmente combinados con calcio o aluminio, además de encontrarse presentes en organismos vivos.

Debido a lo anteriormente mencionado, los humanos se encuentran expuestos a los fluoruros, ya sea en:

- **Agua para beber:** pueden estar presentes de forma natural causado por el entorno geológico de donde proviene o pueden presentarse de forma artificial cuando se añade para prevenir caries.
- **Alimentos:** la mayoría si no es que todos los alimentos contienen aunque sea una pequeña cantidad de fluoruros.

Se sabe que el ser humano retiene entre un 60 y un 90% de los fluoruros que entran en su cuerpo, siendo acumulados casi en su totalidad en huesos y dientes (15).

d) Consecuencias de ingerir fluoruros

Se han realizado diversos estudios enfocados conocer los efectos adversos que tienen los fluoruros al ser ingeridos por organismos vivos, experimentando en su mayoría con animales, notando que el fluoruro ocasiona efectos negativos en los huesos, haciendo que sufran problemas de formación y endurecimiento.

Se han realizado experimentos para poder comprobar que los F^- añadidos al agua tengan algún vínculo con el cáncer, teniendo resultados negativos. Así mismo, se observó un aumento de frecuencia del cáncer en trabajadores expuestos a grandes dosis de fluoruros en el aire, pero se sabe que estos trabajadores, se encontraban expuestos a sustancias químicas cancerígenas (15).

En sí, los fluoruros ayudan a prevenir las caries, pero a medida que se aumenta la cantidad ingerida, se puede dañar al diente o a los huesos, provocando fluorosis esquelética y la fractura de los huesos.



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Los fluoruros emitidos por actividades humanas pueden ser tóxicos para los organismos acuáticos y, en la tierra, pueden suponer un riesgo para algunas especies sensibles de plantas locales. El alto contenido de flúor en plantas, debido a fuentes de emisión cercanas o al uso de fertilizantes, es un riesgo potencial para los animales que se alimentan de esas plantas.

1.2. Cloro

1.2.1. Identificación de la sustancia

a) Descripción

El cloro en estado basal diatómico es un gas de color amarillo verdoso, que es más pesado que el aire y posee un olor muy fuerte, penetrante e irritante, se considera un gas compresible y no inflamable. En la tabla periódica de los elementos químicos se encuentra ubicado en la familia de los halógenos, con número atómico 17, identificado con el símbolo **Cl**. Su masa atómica es de 35.453 u.m.a.

Este elemento se genera de forma natural en el medio ambiente pero se convierte rápidamente en otros compuestos debido a su alta reactividad. Es uno de los elementos más abundantes en la tierra y existe principalmente en forma de **cloruros**, ya que es un elemento muy activo químicamente, por tal razón no se le encuentra en estado libre sino en combinación con otros elementos, de los que se destacan por su abundancia el de sodio (NaCl), el de potasio (KCl) y el de magnesio ($MgCl_2$). En estado líquido, el cloro, es una sustancia traslúcida de color ámbar, mientras que en estado sólido, existe en forma de cristales rómbicos de color amarillo pálido (16).

b) Historia

El compuesto más conocido del cloro, el cloruro de sodio, se conoce desde la antigüedad. Alrededor de 1630, se aisló el cloro, por primera vez en una reacción química pero no se reconoció como una sustancia fundamental.

El principal y primer uso comercial del cloro fue como blanqueador de textiles, siendo así que en 1798 Charles Tennant produjo el blanqueador por absorción de cloro con lechada de cal.

Fue en el año de 1774 cuando el químico sueco Carl Wilhelm Scheele, calentó una piedra de color marrón (dióxido de manganeso, MnO_2) con ácido clorhídrico, descubriendo así que al calentar estas sustancias, las uniones se rompían obteniendo como resultado gas cloro (Cl_2) (16).



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES



Scheele descubrió algunas de las propiedades del cloro (g) como su solubilidad en agua, su uso como blanqueador de papel, vegetales y flores, además de que podía reaccionar con metales y óxidos de metales.

En el año de 1810 Sir Humphry Davy, químico inglés, junto con Louis Joseph Gay-Lussac y con Louis Jacques Thénard, experimentaron con reacciones fundamentales del gas cloro, descubriendo de esta manera que el gas que Scheele había obtenido y descubierto era un elemento, ya que no se podía separar. El nombre “cloro” se basó en la palabra griega “chloros”, que hace referencia a un color verdoso que es el color del cloro gaseoso (17).

c) ¿Qué son los cloruros?

Los cloruros son compuestos constituidos por uno o varios átomos de cloro, con elementos poco electronegativos (sodio, calcio, potasio), o elementos metálicos como el hierro o el aluminio, formando sales de carácter básico, aunque también pueden formar ácidos (ácido clorhídrico, H-Cl), y moléculas orgánicas complejas como el tetracloruro de carbono (CCl_4) y triclorometano ó cloroformo ($CHCl_3$).

Los compuestos más habituales en la naturaleza son el cloruro sódico sal común ($NaCl$), el cloruro potásico (KCl) y el cloruro cálcico ($CaCl_2$), siendo elementos esenciales para plantas, animales y humanos en concentraciones moderadas. A nivel industrial, el cloruro de hidrógeno (también conocido como ácido clorhídrico) se utiliza en múltiples aplicaciones, al igual que otras sustancias de carácter orgánico como el tetracloruro de carbono. (18)

El cloruro sódico es un sólido blanco-cristalino que se disuelve fácilmente en agua, a diferencia del ácido clorhídrico que es un gas incoloro, corrosivo, irritante y posee un olor muy penetrante, a temperaturas y presiones ordinarias.

El cloruro sódico o sal común se utiliza como producto comercial para sazonar las comidas, aunque también es usado como desincrustante (Sosa Caustica).

El ácido clorhídrico se utiliza como desincrustante para la eliminación residuos de caliza (carbonato cálcico $CaCO_3$), donde se transforma en cloruro cálcico y se libera dióxido de carbono (CO_2) y agua. En la industria alimenticia es usado en la fabricación de gelatina y para la disolución de la parte mineral de los huesos. En procesos metalúrgicos se utiliza para la disolución de la capa de óxido que recubre el metal. Otra importante aplicación del ácido clorhídrico de alta calidad, es la regeneración de resinas de intercambio iónico (18).



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

d) Consecuencias de ingerir cloruros

Una exposición prolongada o repetitiva puede provocar efectos adversos sobre la salud humana, no obstante la sintomatología va a depender de la sustancia y del tiempo a la que se esté expuesto.

Las plantas y los animales muestran una gran variedad de tolerancia a los cloruros, ya que existen organismos extremadamente resistentes a elevadas concentraciones de cloruros que viven en lagos salinos o entre rocas costeras. Sin embargo la descarga de elevadas cantidades de cloruros sobre organismos de agua dulce puede provocar efectos adversos sobre los mismos. Entre los síntomas más comunes de la toxicidad de cloruro en las plantas, se incluye la necrosis de los márgenes de las hojas, la que normalmente aparece primero en las hojas más viejas (19).

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.3. Compuestos

1.3.1. Hidroxiapatita

a) Descripción

La hidroxiapatita es un compuesto, formado por átomos de calcio, fósforo, oxígeno e hidrógeno, de acuerdo con la fórmula química $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. La hidroxiapatita (HA) está presente en dientes y huesos confiriéndoles su dureza característica, pertenece a la familia de las apatitas, presenta una estructura hexagonal, con el grupo espacial $P6_3/m$. En la naturaleza las apatitas se pueden encontrar formando parte de las rocas sedimentarias y metamórficas. En los huesos la hidroxiapatita está siempre acompañada de estructuras orgánicas como el colágeno (20).

Los principales componentes químicos de la hidroxiapatita son el calcio y el fosfato. Sin embargo, la hidroxiapatita (HA) natural contiene porcentajes mínimos de sodio, cloro, carbonatos y magnesio, los cuales juegan un papel preponderante en la función remodeladora de los huesos. Por esta razón, no se la considera una apatita pura.

La HAP es susceptible de intercambiar sus hidroxilos por aniones como el F^- o el CO_3^{2-} que pueden reemplazar el grupo OH^- , mientras que cationes, como Zn^{2+} y Mg^{2+} , pueden reemplazar el Ca^{2+} (21) (22).

Se han realizado diferentes estudios (23), en donde se propone el modelo de la estructura de una hidroxiapatita, siendo esta de forma hexagonal, tal y como se muestra en la Fig. 2.

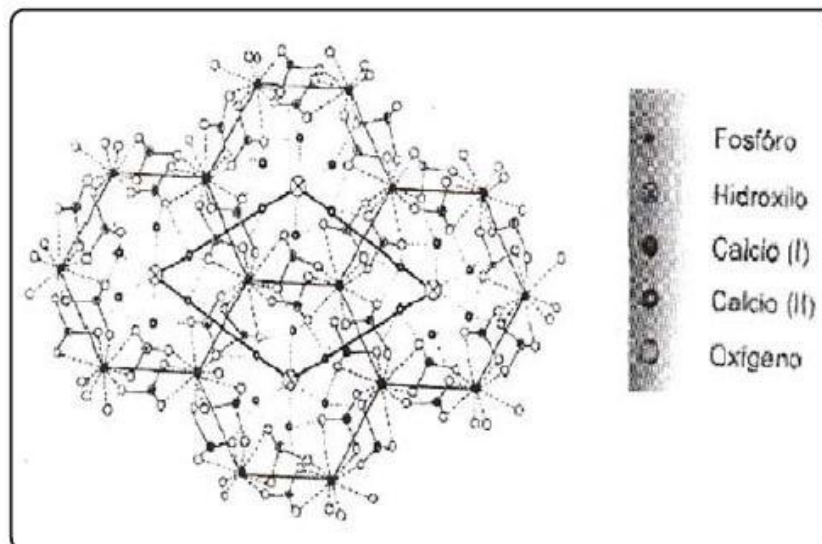


Fig. 2 Arreglo atómico en la celda unitaria hexagonal de la hidroxiapatita, mostrando las posiciones atómicas del Ca, P, O e H. (24)



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

b) Propiedades

- Una gran capacidad para integrarse a la estructura de los huesos y como soporte en el crecimiento del hueso, sin romperse o disolverse.
- Es un compuesto térmicamente inestable, ya que se descompone a temperaturas alrededor de los 800 a 1200 °C, dependiendo de su estequiometría.
- La hidroxiapatita densa no tiene la resistencia mecánica necesaria para que pueda usarse en aplicaciones de soporte de carga a largo plazo (25).

Tabla 2 Propiedades cristalográficas de la hidroxiapatita. (23)

Celda	a= 9.36 Å	b= 9.36 Å	c= 6.86 Å
	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 120^\circ$
SGR	P63/m		
Clase	6/m		
Átomo	Coordenada		
	X	Y	Z
Ca	2/3	1/3	0.0016
Ca	-0.0070	0.2416	1/4
P	0.3694	0.3984	1/4
O	0.4859	0.3273	1/4
O	21/45	0.5882	1/4
O	0.2575	0.3414	0.0707
OH	0	0	1/4

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.3.2. Hidrotalcita

a) Descripción

La hidrotalcita, también conocida como hidróxido doble laminar (LDH), término empleado cuando se obtiene de forma sintética, es una arcilla aniónica. El término LDH (hidróxidos dobles laminares) fue sugerido por Feithnecht denominando a los compuestos como “Doppelschichtstrukturen” que quiere decir estructuras de doble capa. La estructura de una hidrotalcita es similar a la del mineral conocido como brucita $Mg(OH)_2$, en donde, el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo Fig. 3. Pero, en la hidrotalcita se forman láminas bidimensionales, que se encuentran unidas por fuerzas Van der Waals. Cuando se sustituyen algunos de los cationes Mg^{2+} por Al^{3+} (o en nuestro caso por litio), se forma la hidrotalcita. En el momento en que se realiza la sustitución de cationes el material queda cargado positivamente y para equilibrar las cargas se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua para estabilizar el compuesto. El anión tiene una característica peculiar y es que puede intercambiarse por muchos otros aniones, entre ellos el flúor o el cloro, en medio acuoso u orgánico (26).

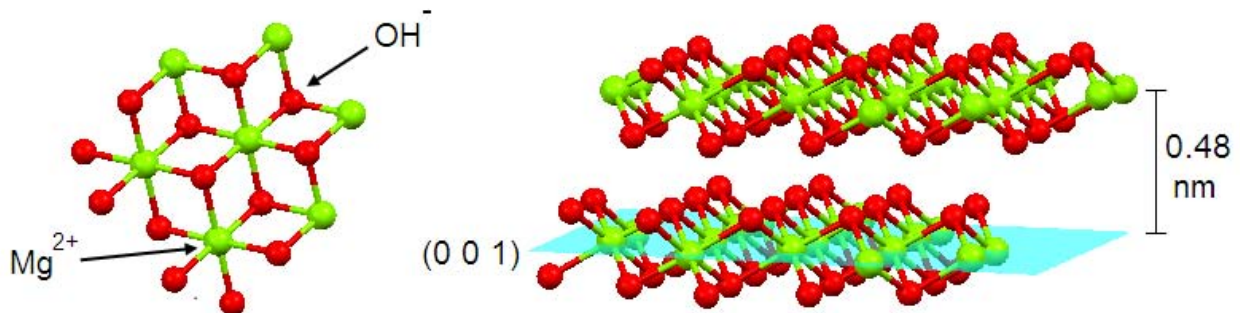


Fig. 3 Sección de una lámina de brucita que muestra los átomos de Mg^{2+} coordinados con 6 aniones OH^- y cada OH^- coordinado con 3 cationes Mg^{2+} (izquierda); y dos láminas contiguas de brucita cuya distancia interlaminar es de 0.48 nm (derecha). (26)

Los hidróxidos dobles laminares son un material sólido, que ha sido estudiado en diversas ocasiones, siendo sintetizados en muchas ocasiones y siendo propuesta como fórmula general:





CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

En donde:

M (II) = catión con carga 2+ (Mg, Zn, Ni, etc.);

M (III) = catión con carga 3+ (Al, Fe, Ga, etc.);

A = anión con carga negativa n que neutralice las cargas positivas ($(CO)^{2-}$, F^- , Cl^- , $(NO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$).

X= parámetro que indica la relación:

$$x = \frac{M(III)}{[M(II) + M(III)]}$$

El valor que debe alcanzar x para que se obtenga un material tipo hidrotalcita está comprendido en el intervalo 0.2-0.33, ya que para valores fuera de este intervalo se formarían los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso mezclados con la hidrotalcita (27). Como la composición está restringida por el parámetro x (intervalo de 0.2-0.33), el número de aniones que pueden introducirse en la región interlaminar está restringido. A medida que x aumenta se incrementa la carga positiva de las láminas que ha de ser compensada con los aniones situados en la región interlaminar.

Se sabe que al cambiar la naturaleza del catión y del anión interlaminar puede modificarse la basicidad de la hidrotalcita, la distancia entre cationes dentro de las láminas y el espaciado interlaminar.

La sustitución de cationes está generalmente condicionada por el tamaño iónico. Sin embargo, la estructura es lo suficientemente flexible como para permitir la sustitución de cationes trivalentes, divalentes o monovalentes en los espacios octaédricos cuyos radios iónicos varían entre 0.53 Å (Al^{3+}) y 0.99 Å (Ln^{3+}) (26).

Debido a que el anión carbonato (situado en la región interlaminar) se encuentra unido por fuerzas electrostáticas su sustitución es relativamente fácil. En medio acuoso u orgánico, aniones como Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} se pueden intercambiar. En realidad, no existe límite alguno en el intercambio de los aniones, teniendo como único requisito la necesidad de que se formen enlaces con el catión correspondiente.

b) Propiedades

Los hidróxidos dobles laminares son una clase de minerales con cargas positivas por lo cual son buenos materiales para adsorber cantidades significativas de aniones y oxianiones como arsenito, arseniato, cromato, fosfato, nitrato etc., además de aniones monoatómicos como el fluoruro y el cloruro en soluciones acuosas (28).



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

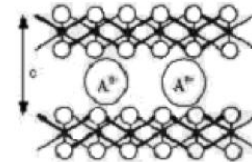
Las hidrotalcitas calcinadas, gracias a lo que se conoce como efecto memoria, tienen una más alta capacidad de adsorción de aniones que las hidrotalcitas que no se encuentran calcinadas (29). La temperatura óptima de calcinación para este tipo de material se encuentra entre $450^{\circ}C$ y $500^{\circ}C$. Por ejemplo se ha reportado que la capacidad de adsorción de Mg/Al aumenta de 65 a 70 y posteriormente a 80 mg/g cuando se aumenta la temperatura de calcinación de $200^{\circ}C$ a $400^{\circ}C$ y luego a $500^{\circ}C$ respectivamente, pero decrece cuando la temperatura sube de $600^{\circ}C$ a $800^{\circ}C$ con concentraciones de 62 y 50 mg/g respectivamente (30).

La adsorción de la hidrotalcita depende además de la constitución metálica de la estructura; en efecto, con una hidrotalcita constituida por Mg/Al (calcinada) se obtiene una mayor adsorción de fluoruros, que en otras constituidas por Ni/Al y Zn/Al, esta diferencia se atribuye a los pesos atómicos elevados del Ni y del Zn comparados con el del Mg (31) (32).

Tabla 3 Propiedades básicas de la hidrotalcita. (26)

Propiedades de la hidrotalcita				
Peso molecular	603.98 g/mol			
Composición	Elementos		Óxidos	
	Magnesio	24.14%	MgO	40.04%
	Aluminio	8.93%	Al_2O_3	16.88%
	Hidrógeno	4.01%	H_2O	35.79%
	Carbono	1.99%	CO_2	7.29%
	Oxígeno	60.93%		

Cristalografía		
Dimensiones celdilla unidad	A	c (grosor lámina+ distancia interlaminar)
	3.1 Å	23.1 Å
Sistema cristalino	Trigonal-Hexagonal	



Propiedades físicas			
Grieta	Perfecta	Densidad	2.06 g/cm^3



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Dureza	2 en escala Mohs	Fractura	N/A
Color	Incoloro o blanco	Luminiscencia	No fluorescente
Brillo	Nacarado	Veta	Blanco

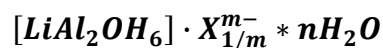
Propiedades ópticas	
Índice de refracción	1.49-1.53

El contenido de agua de las hidrotalcitas depende de la temperatura, la presión de vapor del agua y la naturaleza de los aniones presentes (26). Las hidrotalcitas son por lo tanto materiales que por intercambio aniónico directo o por efecto memoria deben retener tanto el flúor como el cloro.

En nuestro caso la hidrotalcita es de Mg como catión de carga 2^+ y (Al o Li) como cationes de carga 3^+ . Para el propósito de este estudio y con fines de obtener mejores resultado con base a la bibliografía, se utilizaran ambas hidrotalcitas. Se tiene el caso especial de una hidrotalcita con litio, la cual se ha comenzado a estudiar, obteniendo grandes resultados en diferentes ámbitos.

c) La hidrotalcita de litio

Un caso muy interesante es el de las hidrotalcitas con litio que proponemos para este estudio. En efecto, el litio es un catión monovalente pero como su tamaño es adecuado para entrar en las láminas sustituyendo iones M^{2+} . Una fórmula propuesta en base a los resultados de los estudios realizados en la BUAP es la siguiente:



Cuya estructura se deriva de los hidróxidos de aluminio $Al(OH)_3$ (gibbsita, bayerita, nordstrandita y doyleita) principalmente de la gibbsita, constituida por láminas octaédricas con iones Al^{3+} que ocupan dos terceras partes de los sitios octaédricos, los intersticios de la lámina se llenan con iones Li^+ (33), según se esquematiza en la Fig. 4.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

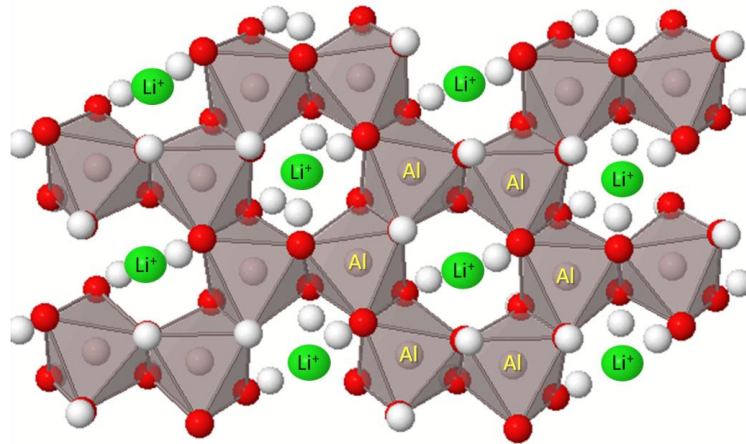


Fig. 4 Localización de los cationes de aluminio y de litio en una lámina de hidrotalcita. (33)

Los aniones quedan atrapados en la región interlaminar para compensar la carga positiva de la lámina y van acompañados por moléculas de agua.

En años recientes, las cerámicas de litio se han estudiado como captadoras de dióxido de carbono (CO_2) (34), sin embargo no se han probado en la retención de cloruros o de fluoruros.

1.3.3. Zeolita

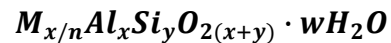
a) Descripción

Las zeolitas naturales se forman por fenómenos geológicos de transformación como resultado de una reacción con aguas alcalinas de cenizas volcánicas depositadas en lagos y mares. Al calentar una zeolita se produce espuma, debida a la liberación del agua que suele llenar los poros, por eso se le concede su nombre, proveniente del griego “*tzein*” ($\zeta\epsilon\iota\nu$): hiervo y “*lithos*” ($\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$): piedra (35).

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados (minerales) y altamente cristalinos. Al deshidratarse forman una estructura porosa con diámetros de poro de 3 a 10 Å. Presentan cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento, lo que ayuda a propiciar el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Se dice que una zeolita es como una “esponja”, ya que tiene la característica de poder retener en sus poros cuanto se encuentra en su presencia. Lo que hace único a este material, es que dicha retención es reversible. Las zeolitas son capaces de absorber hasta 30% de su peso seco en gases, como el nitrógeno o el

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

amonio, más de 70% en agua, y hasta 90% en ciertos hidrocarburos. La fórmula química de una zeolita es:



Donde M es un catión de valencia n , x es el número de aluminios, y es el número de átomos de silicio y $2(x+y)$ es el número de átomos de oxígeno (35).

Este material presenta una estructura particular, que está basada en una red tridimensional constituida por tetraedros formados por O^{2-} , en los vértices, y Si^{4+} en el centro, como se muestra en la Fig. 5. Si en el tetraedro se sustituye un Si^{4+} por un Al^{3+} la carga no está balanceada y se requiere un catión para lograrlo. Por lo tanto, la relación de Si/Al de la estructura de cada zeolita es la que determina la carga de la red y el número de cationes de compensación necesarios para lograr la neutralidad de carga. Cuantas más sustituciones de Si por Al haya, mayor será el exceso de carga negativa y más alta será la capacidad de intercambio catiónico.

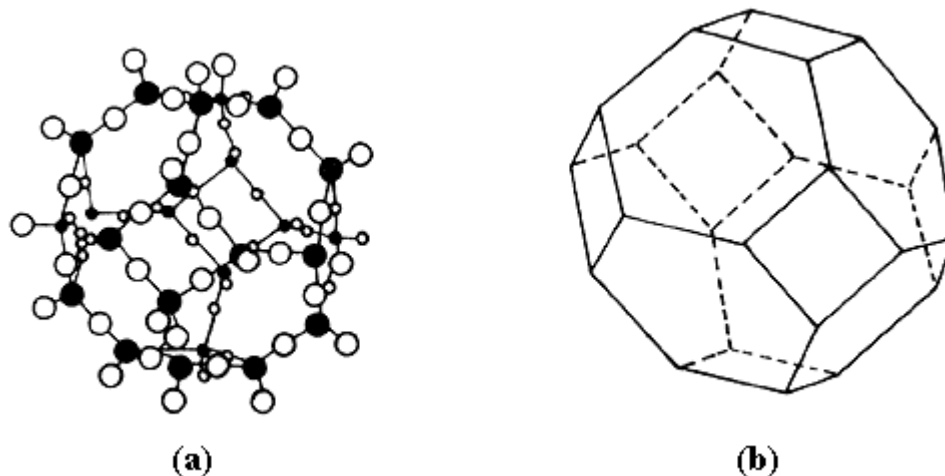


Fig. 5 Estructura de una cavidad cubo-octaédrica a menudo presente en ciertas zeolitas, a) se muestran los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio (•); b) una representación simplificada de la misma estructura. (35)

Las zeolitas son tectosilicatos (Anexo 3), en donde, todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros; los tetraedros SiO_4 forman redes unidas tridimensionalmente. Se caracterizan porque todos los tetraedros de silicio comparten sus vértices de oxígeno con otros vecinos, dando lugar a una estructura con fuertes enlaces.



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

b) Propiedades generales

Mencionar las propiedades de las zeolitas, es un tema muy extenso, debido a que cada una de ellas presenta propiedades físico-químicas particulares, como son el color, la dureza, la composición química, el peso molecular, etc. Sin embargo, una característica esencial e importante de todas las zeolitas es el intercambio de cationes. Este intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos:

- 1) Intercambio en contacto con una solución salina acuosa o con un solvente no acuoso;
- 2) Intercambio con una sal fundida;
- 3) Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso;

El intercambio de iones (cationes) de la zeolita depende de:

- 1) La naturaleza de las especies catiónicas, o sea, del catión, de su carga, etc.
- 2) La temperatura.
- 3) La concentración de las especies catiónicas en solución.
- 4) Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- 5) El solvente.
- 6) Las características estructurales de la zeolita en particular.

El intercambio de cationes en las zeolitas implica alteraciones drásticas de la estabilidad y del comportamiento fisicoquímico de la zeolita (35).

c) Clasificación

Las zeolitas se clasifican de diferentes maneras, una de ellas es según el parámetro R que es la razón entre el número de átomos de Si (y) y el número de átomos de Al (x)

$$R = y/x$$

El valor de R por ejemplo varía de 1 a 1.5, si se trata de una zeolita X, pero oscila entre 1.5 y 3 en la zeolita Y.

Las zeolitas por ser intercambiadores catiónicos no deben retener ni fluoruros ni cloruros por intercambio, si lo hacen será por otro tipo de mecanismo. En este sentido, comparar sus propiedades con las de la hidrotalcita es interesante.

Para poder comprender más acerca del intercambio que se realiza en la zeolita, se analizará una zeolita de tipo faujasita, mostrando las cavidades que se pueden llegar a

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

forma. En la Fig. 6, se muestra la estructura de una zeolita faujasita, en donde, las secciones azules son los cuboctaedros (formados por 24 tetraedros), mientras que la sección amarilla son las caras hexagonales por las que se unen los cuboctaedros (35).

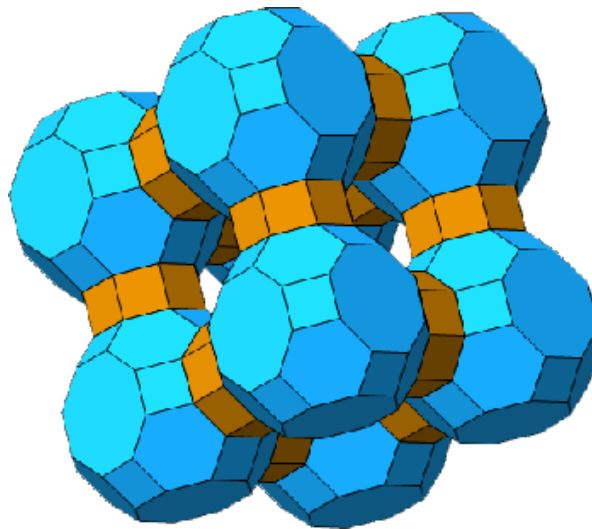


Fig. 6 Estructura de una zeolita faujasita. (35)

Con estas uniones se genera una red tridimensional en la que existen diferentes tipos de cavidades. Por ejemplo, en una zeolita faujasita se distinguen una gran cavidad, una cavidad sodalita y un prisma hexagonal; en la Fig. 7 se muestra la representación convencional de la zeolita, y además se incluye una esquematización de la red, en dos dimensiones, en donde se muestran las cavidades y las posiciones S de los cationes de compensación necesarios para balancear las cargas.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

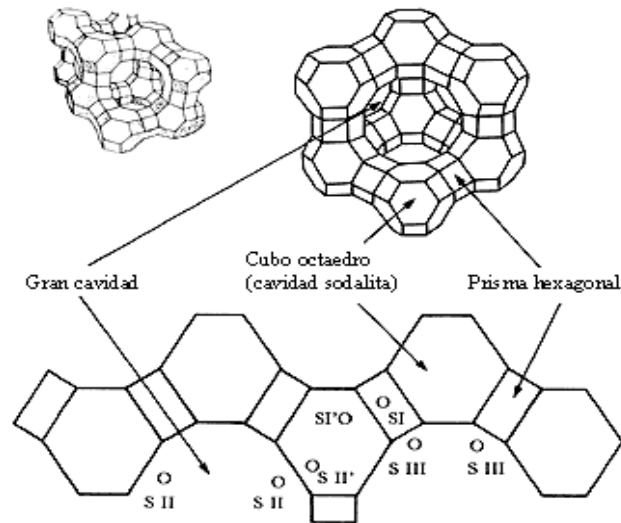


Fig. 7 Localización de los sitios de intercambio (S) ocupados por cationes intercambiables en la red de una zeolita faujasita. (35).

Para un mejor entendimiento de las diferentes familias de las zeolitas se muestra en el Anexo 1 las estructuras y características de estas.

1.4. Materiales compuestos

1.4.1. Definición

Los materiales compuestos, son aquellos que se encuentran formados por dos o más materiales diferentes, con propiedades peculiares, que hagan del nuevo material, un material más resistente y duradero, con propiedades únicas y exclusivas que solo se podrán obtener al combinarlos. Un material compuesto, se forma microscópicamente no químicamente, es un material heterogéneo (36).

Estos materiales surgen de la necesidad de obtener materiales con una combinación de propiedades que no se encuentran usualmente en cerámicos, plásticos o metales. Una de sus características, es que en cada uno, se pueden distinguir dos componentes, que están muy bien diferenciados: la matriz y el refuerzo o *fase discontinua*.

a) Matriz

Es la fase continua en la que el refuerzo queda “impregnado”. Las funciones de la matriz son:

- i. Definir las propiedades físicas y químicas
- ii. Transmitir las cargas al refuerzo
- iii. Protegerlo y brindarle cohesión



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

La matriz permite determinar algunas características del material compuesto como son la conformabilidad o el acabado superficial; de estas propiedades dependerá la capacidad que posea el material para ser conformado con geometrías complejas en procesos que no involucrarán posteriores etapas de acabado (37). El refuerzo, conocido como la fase discontinua (o dispersa), se agrega a la matriz para otorgarle al compuesto alguna propiedad que la fase continua no posea.

El refuerzo, se utiliza para incrementar la resistencia y la rigidez mecánica pero, también para alterar o complementar el comportamiento químico; así mismo, puede emplearse para mejorar el comportamiento a altas temperaturas o la resistencia a la abrasión. El refuerzo puede tener forma de partículas o de fibras. Es más efectivo cuanto menor sea el tamaño de las partículas y más homogéneamente distribuidas estén en la fase continua. Los materiales de refuerzo se presentan en forma de partículas en un amplio grupo de materiales compuestos, pero los más comunes son los que están reforzados con fibras. (37).

1.4.2. Clasificación de los materiales compuestos

Los materiales compuestos se han clasificado de diferentes formas dependiendo de las ideas y de los conceptos necesarios para identificarlos. La mayoría de los materiales que aparecen en la naturaleza obtiene sus magníficas propiedades combinando dos o más componentes que pueden distinguirse prontamente cuando se examinan con microscopios ópticos o electrónicos (37) se muestra una clasificación en la Tabla 4.

Tabla 4 Clasificación general de los materiales compuestos. (37)

Clasificación de los materiales compuestos	
Materiales compuestos naturales	Madera Hueso Bambú Músculos y otros tejidos
Materiales microcompuestos	Aleaciones metálicas Termoplásticos endurecidos Hojas para moldeo continuo (SMC) Termoplásticos reforzados
Macrocompuestos	Acero galvanizado Vigas de hormigón armado



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Basándose en este caso, el tamaño de los materiales se encuentra dado por la fase dispersa en donde:

- Nanocompuesto: el tamaño del refuerzo es del orden del nanómetro (10^{-9} m). En este caso, las interacciones matriz- refuerzo se dan a nivel molecular.
- Microcompuestos: el tamaño del refuerzo es del orden de la micra (10^{-6} m).

Una clasificación sugerida con base en la naturaleza de la matriz (en nuestro caso las matrices son cerámicas), puede ser:

Matriz polimérica

- Conocidos también como polímeros (plásticos) reforzados con fibras. La matriz es un polímero y fibras como vidrio o carbono funcionan como refuerzo.

Matriz metálica

- Se encuentran formados por metales "ligeros" como el aluminio y como fibras de refuerzo pueden incorporarse las de carburo de silicio. Este tipo de matrices se utilizan cada vez más en la industria automotriz.

Matriz cerámica

- Se utilizan en aplicaciones a altas temperaturas. Son materiales conformados por matrices cerámicas y reforzados con fibras cortas conocidas como *whiskers*, por ejemplo el nitruro de boro.

Una forma más según la cual pueden clasificarse los materiales compuestos es dependiendo de la forma del refuerzo:

- **Materiales compuestos reforzados con partículas.** Estos materiales, a su vez pueden clasificarse como materiales con partículas grandes o consolidados por dispersión.
 - ❖ Consolidados por dispersión: Sus partículas son de 10 a 250 nm de diámetro. Las partículas dispersas son, por lo general, óxidos metálicos. A temperatura ambiente los compuestos endurecidos por dispersión, pueden ser menos resistentes que las aleaciones tradicionales.



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

- ❖ Particulados verdaderos: Están diseñados para producir combinaciones de propiedades poco usuales y no para mejorar la resistencia mecánica. Las partículas pueden tener una gran variedad de formas pero pueden tener las mismas dimensiones en todas las direcciones (equiaxiales) lo cual es la gran diferencia con las fibras. El reforzamiento es más efectivo cuando las partículas están distribuidas homogéneamente en toda la matriz.
- **Materiales compuestos reforzados con fibras.** Este tipo de materiales consiguen una mejor resistencia al agotamiento y una mejor rigidez, al incorporar fibras resistentes y rígidas, aunque frágiles (6).

En este trabajo, se prepararon dos materiales compuestos. Nos pareció interesante probar en la retención de fluoruros y de cloruro, por un lado una hidrotalcita soportada sobre hidroxapatita y por otro una hidrotalcita soportada sobre una sílice altamente porosa obtenida de una SBA. Ambos materiales compuestos son de matriz cerámica, en un caso SiO_2 y en el otro HA. El refuerzo es la hidrotalcita tanto en un caso como en el otro, en forma de partículas. Se trata desde luego de materiales compuestos reforzados con partículas (consolidados por dispersión).

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL





CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.0. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se hace una breve descripción de las técnicas empleadas en la síntesis, caracterización y adsorción de iones, para analizar los materiales propuestos en este estudio.

2.1. Materiales

2.1.1. Síntesis de los materiales

Todos los materiales se sintetizaron en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por el método de co-precipitación a excepción de la zeolita, que es un material natural de Puebla.

En la bibliografía se encuentran diversos métodos para la síntesis de hidrotalcitas (26) (38) (39), así como la síntesis de sílices mesoporosas (40) (41). A continuación, se muestran algunos de los procedimientos para la síntesis de los materiales. Se hace hincapié en que los materiales presentes en el estudio ya se encontraban elaborados, a excepción de la zeolita que es natural, es decir, nuestro estudio solo se enfocó en usar estos materiales, no en sintetizarlos.

a) Procedimiento para Hidroxiapatita

La HA utilizada en este estudio es de tipo natural, por lo cual no existe un procedimiento en sí, para la síntesis de la misma.

b) Procedimiento para Hidrotalcita Li 5:1

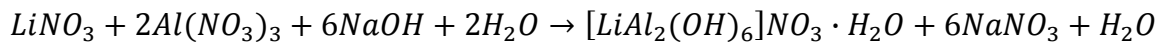
Tabla 5 Resumen de síntesis HT Li

Composición	Relación molar	Observaciones
HT-Li	5:1	Muestra sintetizada a pH11 con relación molar Li:Al 5:1; síntesis en presencia de microondas; soluciones de $LiNO_3$ (5M), de $Al(NO_3)_3$ (0.24M) y de NaOH (2M),



CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

La reacción para la obtención de la hidrotalcita de litio es la siguiente:



1. Para esta síntesis se calcula la proporción molar de 5:1 del litio con respecto al aluminio, es decir que se agrega un exceso de litio.
2. Se pesan las cantidades calculadas de los reactivos y se disuelven en un volumen calculado de agua destilada con agitación, se mide el pH de la mezcla de sales.
3. Después la mezcla de $LiNO_3$ (5M) y $Al(NO_3)_3$ (0.24M), por un lado, y la solución de $NaOH$ (2M), por otro, se colocan por separado en buretas de 50 mL, para agregarlas gota a gota en 50 mL de agua destilada (este volumen se usó como base para todas las muestras) bajo agitación vigorosa a pH constante, en este caso a un pH de 11 (el pH se debe mantener con la adición controlada de $NaOH$).
4. Al terminar la adición, se procede al tratamiento hidrotérmico que se lleva a cabo en un reactor de microondas en condiciones de 200 W durante 10 minutos a una temperatura de $80^\circ C$ con 160 rpm.
5. Terminado el tiempo en el reactor de microondas, se vierte la mezcla en un vaso de precipitados de 4000 mL, se deja enfriar, después de enfriarse se mide el pH y se procede al lavado con agua destilada (se realizan 3 lavados de 4000 mL cada uno).
6. Se decanta la muestra después de los lavados y el producto obtenido se coloca en un cristizador. Se coloca la muestra en una estufa a $65^\circ C$ para que la muestra se seque.
7. Una vez seca la muestra, se tritura y el producto resultante se pesa y se guarda en un frasco.

En la Fig. 8 se resume la síntesis recién descrita.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

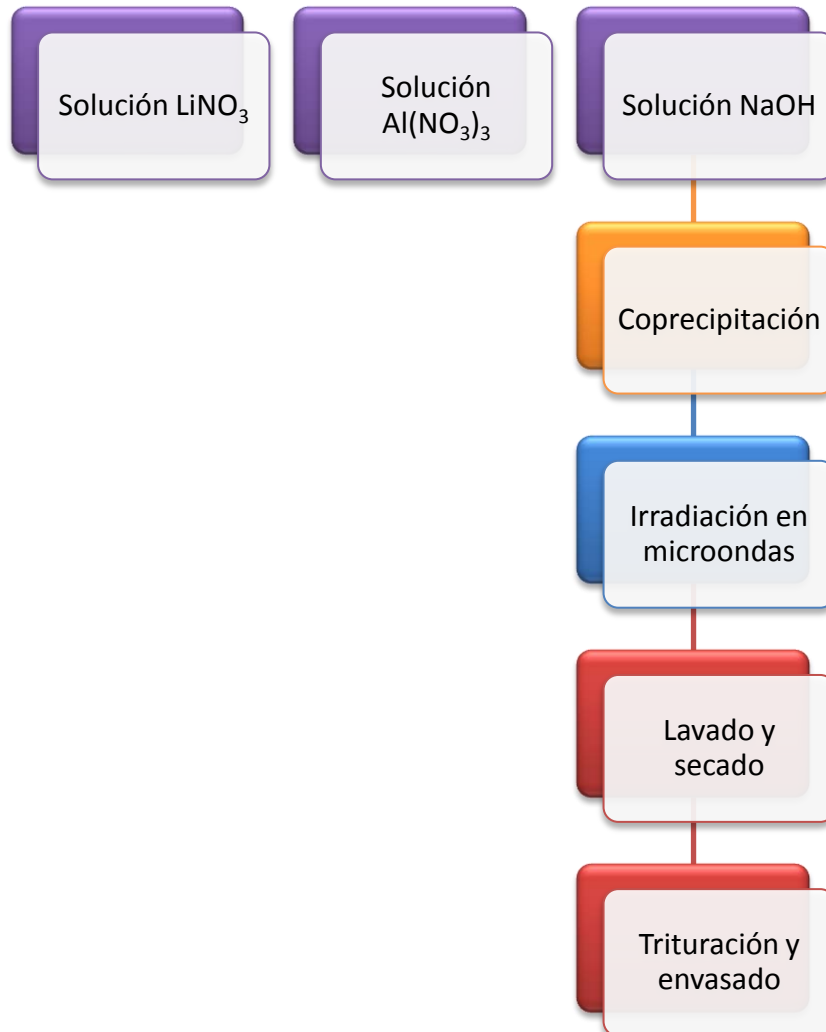


Fig. 8 Proceso de síntesis de la hidroxalita Li



CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

c) Procedimiento para obtener Hidrotalcita MgAl 3:1

Tabla 6 Resumen de síntesis de HT Mg/Al

Composición	Relación molar	Observaciones
HT-MgAl	3:1	Muestra sintetizada a pH=9 con concentración de sales 2.5 M, con relación molar MgAl 3:1; síntesis en presencia de microondas.

1. Se pesan las cantidades calculadas de los reactivos y se disuelven en un volumen calculado de agua destilada con agitación, se mide el pH de la mezcla de sales.
2. Después la mezcla de los metales (2.5 M) y la solución de NaOH (2M), se colocan por separado en buretas de 50 mL, para agregárselas gota a gota a 50 mL de agua destilada (este volumen se usó como base para todas las muestras) bajo agitación vigorosa a pH constante en este caso a un pH de 9 (el pH se debe mantener con la adición controlada de NaOH).
3. Al terminar la adición, se procede al tratamiento hidrotérmico que se lleva a cabo en un reactor de microondas a condiciones de 200 W por 10 minutos a una temperatura de 80°C con 160 rpm.
4. Terminado el tiempo en el reactor de microondas, se vierte la mezcla en un vaso de precipitados de 4000 mL, se deja enfriar, después de enfriarse se mide el pH y se procedie al lavado con agua destilada (se realizan 3 lavados de 4000 mL cada uno).
5. Se decanta la muestra después de los lavados y el producto obtenido se coloca en un cristizador. Se coloca la muestra en una estufa a 80 °C para que la muestra se seque.
6. Una vez seca la muestra, se tritura y el producto resultante se pesa y se guarda en un frasco.

La Fig. 9 muestra el proceso de síntesis de la HT.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

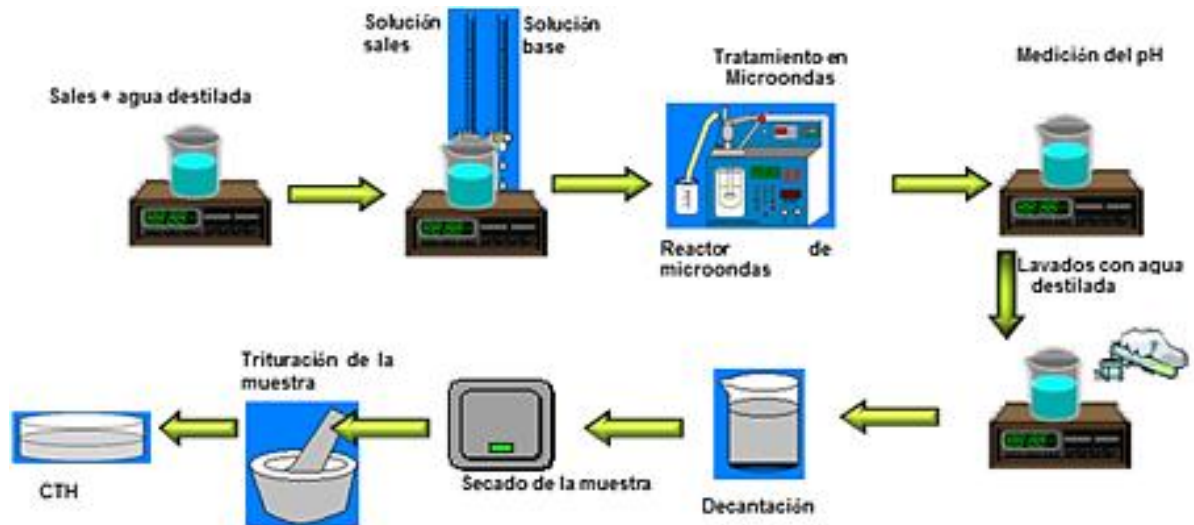


Fig. 9 Proceso de síntesis de la hidrotalcita.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

d) Procedimiento para la síntesis del material compuesto SiO_2 -HT

Tabla 7 Resumen de la síntesis de SiO_2 HT

Composición	Relación molar	Observaciones
SiO_2 -HT MgAl	HT-3:1 Composito: 70/30 % peso	La HT se sintetizó a pH=9 con una concentración de sales 2.5 M y relación molar Mg:Al = 3:1, en presencia de microondas. A esta muestra se le realizaron 3 lavados y finalmente se secó a 80 °C durante 24 h. Se dispersa la cantidad correspondiente de SiO_2 en 50 mL de agua y, en esta solución, se precipitó la HT.

La síntesis del material compuesto SiO_2 -Ht se resume en la Fig. 10:



Fig. 10 Proceso de síntesis de SiO_2 -HT



CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1.2. Técnicas de caracterización de los materiales

En este apartado se detallan las técnicas de caracterización y las condiciones de análisis empleadas para el estudio de las propiedades estructurales y físico-químicas de los materiales compuestos.

a. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Al incidir en el material, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen } \theta$$

La ecuación nos indica la relación entre el espaciado entre dos planos cristalinos (d_{hkl}), la longitud de onda de la radiación incidente (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractados (θ), siendo n un número entero (42).

Generalmente, esta técnica se emplea para identificar fases cristalinas ya que cada compuesto cristalino presenta un patrón de difracción de rayos X único. En caso de que el material fuese amorfo, como es el caso de la sílice, sólo se observa un reforzamiento de la línea de fondo en ciertos intervalos angulares. Los límites de esta técnica son:

1. El compuesto debe ser cristalino, es decir que el arreglo atómico debe ser periódico, al infinito y tridimensional.
2. El material debe estar en un 3% del total de la muestra. Una concentración inferior no se detecta claramente.
3. Los cristales que lo constituyen deben ser de un tamaño mayor a los 30 Å.

En caso de que algunos de los materiales que se encuentren dentro de la muestra a analizar, no cumpla con alguno de los tres puntos anteriores, será casi imposible detectarlo (42).

Equipo: Los análisis se llevaron a cabo en un Difractómetro de polvos Bruker-axs D8-Advance, q-2q, con monocromador primario de germanio, detector de área Vantec-1, software de medición Difraccplus 2005, base de estándares PDF-2 del ICDD.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

Técnica: La Difracción de Rayos X por el Método de polvos se usa para identificar las fases cristalinas presentes en una muestra, a partir de la interacción de los cristales con la radiación y su comparación con los datos de la base de estudios de fases cristalinas del *International Center for Diffraction Data* del ASTM.

Preparación de las muestras: Las muestras reportadas fueron estudiadas sin ninguna modificación para su identificación y para comprobar su cristalinidad. Posteriormente se realizó un segundo análisis, más preciso, para determinar el corrimiento de los picos característicos de la hidrotalcita y de la hidroxiapatita. Fue necesario usar un patrón interno, en este caso el corindón. La muestra se mezcló con una pequeña cantidad de corindón ($\alpha-Al_2O_3$) y en condiciones de alta resolución (mayor tiempo de medida, menor paso de barrido...) se midieron los picos de interés a saber el de la muestra y el del patrón interno.

b. Microscopía electrónica de barrido

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío alrededor de 10^{-7} torr. En ella, el haz inicial se focaliza con una serie de lentes electromagnéticas desde unos 25,000-50,000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual (42). En la Fig. 11 se muestra el esquema del equipo.

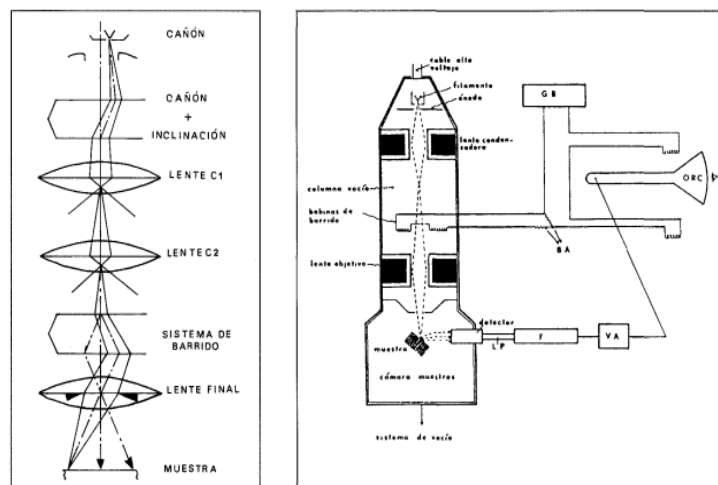


Fig. 11 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

El haz electrónico, casi puntual, se desplaza sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que iría barriendo la muestra en múltiples idas y venidas, lo que se consigue gracias a un sistema de bobina de barrido en la columna del instrumento.



CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

Equipo: Para los estudios por microscopía electrónica de barrido se utilizó un microscopio electrónico de barrido Jeol, JSM-7600 F Field Emission Scanning Electron Microscope el cual combina dos tecnologías - una columna electrónica con detectores y un campo de emisión - para lograr una resolución ultra alta con una amplia gama de corrientes de sonda para todas las aplicaciones (1 pA a más de 200 nA). El JSM-7600F integra un conjunto completo de detectores de electrones secundarios, electrones retrodispersados, EDS, WDS, EBSD y más [Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), Espectrometría de dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS), difracción de electrones retro-proyectados (EBSD)]

Técnica: El equipo, está compuesto por tres detectores que generan imágenes de electrones de retrodispersión y un analizador EDS de rayos X, los cuales están instalados dentro de la cámara de vacío. Así es posible obtener el espectro químico en un punto concreto de la muestra, además de la fotografía correspondiente de la zona.

Preparación de la muestra: Para este análisis se tomó una pequeña cantidad en polvo de cada material. Las muestras se colocaron sin ningún tratamiento previo en el portamuestras de la cámara de vacío del microscopio, en donde el haz de electrones barrió la superficie, convirtiendo las señales eléctricas en una imagen tridimensional, estas imágenes se observaron a diferentes ampliaciones.



CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.2. Soluciones

Las concentraciones de las soluciones de este estudio, están comprendidas entre 1000 ppm y 1500 ppm. Son concentraciones próximas a las que se encuentran en las aguas de consumo contaminadas. La preparación de las soluciones se resume en la Tabla 8.

Tabla 8 Preparación de las soluciones de fluoruros y cloruros.

Fluoruros	Cloruros
La solución se preparó con agua destilada y fluoruro de sodio (NaF).	La solución se preparó con agua destilada y cloruro de sodio (NaCl).

2.3. Prueba de los compuestos y materiales compuestos

Para determinar la cantidad de iones cloruro y fluoruro que se retenían al cabo de un cierto tiempo, se midió la concentración de fluoruros o de cloruros en las soluciones de antes y de después del proceso de retención. Las técnicas empleadas para ello se encuentran basadas en dos métodos encontrados en la literatura, a saber:

- “Método 9214, Determinación Potenciométrica de fluoruros en muestras acuosas con electrodo selectivo de iones.” (43)

Técnica: Este método puede ser utilizado para la medida de fluoruros totales solubilizados en aguas potables, aguas superficiales naturales, aguas subterráneas, aguas residuales domésticas e industriales, y en extractos de suelo (Métodos de ASTM D4646-87, D5233-92 o D3987-85). El límite de detección del método es 0,5 mg/L. Se pueden medir concentraciones de fluoruro hasta de 500 mg/L.

La cantidad de fluoruros se determina potenciométricamente usando un electrodo selectivo de iones fluoruro en conjunción con un medidor de pH con una escala de milivoltios expandido.

Los patrones y las muestras de solución se mezclan 1:1 con una solución tampón de ajuste de la fuerza iónica (Anexo 2), solución TISAB. La solución TISAB ajusta la fuerza iónica, y contiene un agente para romper complejos metal- fluoruro.



CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

Interferencias: Algunos cationes polivalentes (por ejemplo, Fe^{3+} y Al^{3+}) interfieren formando complejos con fluoruro que el electrodo no detecta.

El pH de la muestra es esencial. Los hidróxidos interfieren significativamente a concentraciones diez veces mayores a la concentración de fluoruros. Esta interferencia se evita mediante la adición de TISAB que amortigua la muestra a un pH de 5-5.5. A valores de pH bajos, puede llegar a formarse fluoruros que el electrodo no detecta.

Los cambios de temperatura afectan las medidas. Se debe estar consciente de la posibilidad de interferencias con sustancias coloidales y, por lo tanto, si es necesario, las muestras deben filtrarse.

- “Método 9212, Determinación Potenciométrica de cloruros en muestras acuosas con electrodo selectivo de iones.” (44)

Técnica: Este método puede utilizarse para medir cloruros solubilizados totales en aguas potables, aguas superficiales naturales, aguas subterráneas, aguas residuales domésticas e industriales, y en extractos de suelo (ASTM D4646-87 métodos, D5233-92 o D3987-85). El límite de detección del método es 2.0 mg / L. Concentraciones de cloruros de 1000 mg / L pueden medirse.

La cantidad de iones cloruros se determina potenciométricamente usando un electrodo selectivo de iones cloruro y un medidor de pH con una escala de milivoltios.

Los patrones y las muestras se mezclan 50: 1 con una solución de ajuste de la fuerza iónica (TISAB). La calibración se realiza mediante el análisis según una serie de normas y trazando el voltaje (mV) contra la concentración de cloruros.

Interferencias: Algunos cationes polivalentes (por ejemplo, Fe^{3+} y Al^{3+}) interfieren formando complejos con los cloruros que el electrodo no detecta.

El bromuro, el sulfuro, el cianuro y el amoníaco interfieren en la determinación de cloruros debido a la reacción que provocan. El sulfuro, el cianuro, y el amoníaco se pueden eliminar mediante la acidificación haciendo que la muestra tenga un pH de 4 con ácido sulfúrico diluido. El bromuro y el yoduro se pueden eliminar mediante el tratamiento de la muestra acidificada con bromato de potasio, lo que convierte los iones a bromo y yodato.



CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

Los cambios de temperatura afectan los potenciales del electrodo. Se debe ser consciente de la posibilidad de interferencias de sustancias coloidales y, si es necesario, habrá que filtrar las muestras.

Los equipos que se emplearon para la determinación de iones son:

1. Potenciómetro con electrodo de ion selectivo Mettler Toledo
2. Equipo Conductronic pH 120

A continuación se resumen en diagramas de flujo los métodos llevados a cabo para poder conocer la concentración de los iones a cierto tiempo de contacto con los materiales compuestos de este estudio.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1. En la retención de fluoruros

En la retención de fluoruros se realiza el siguiente proceso, Fig. 12:

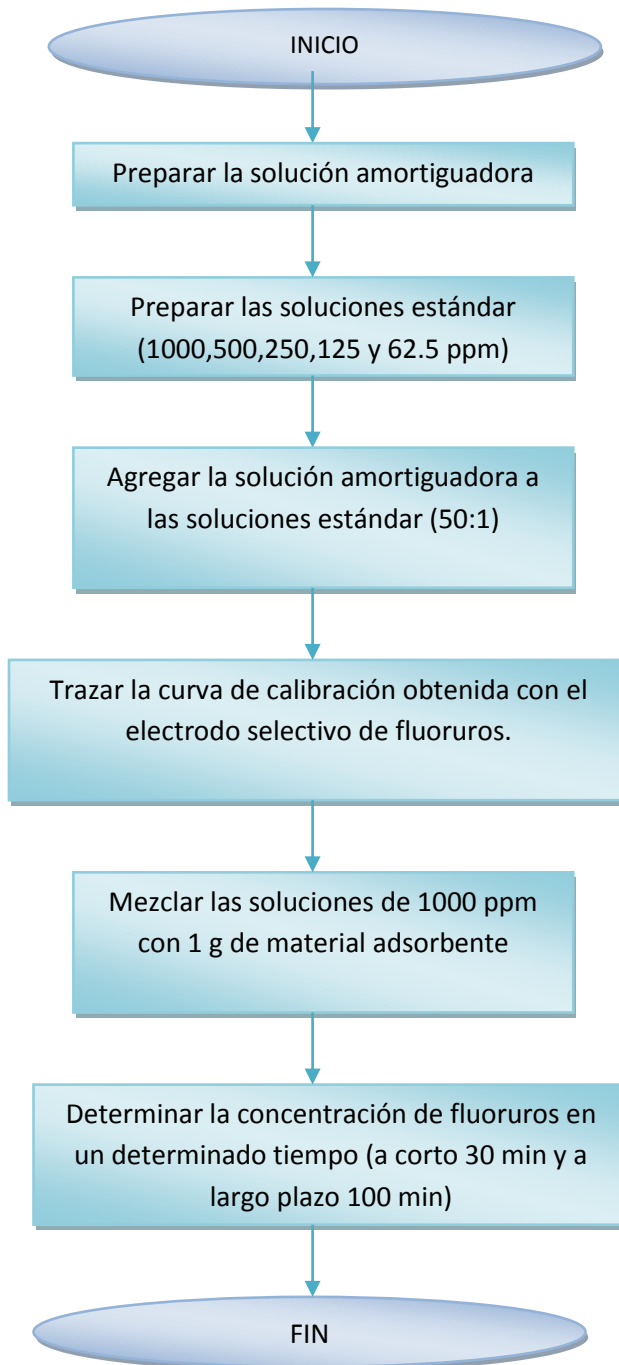


Fig. 12 Proceso de retención de fluoruros.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.3.2. En la retención de cloruros

El siguiente diagrama de flujo resume el proceso que se llevó a cabo para la retención de cloruros, Fig. 13:

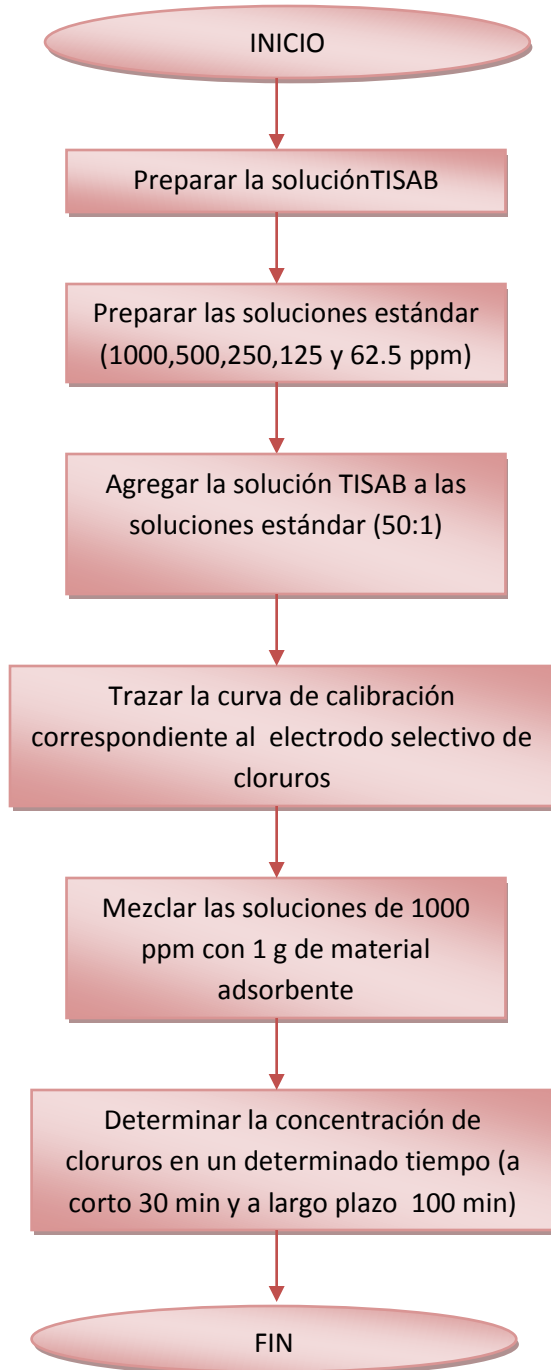


Fig. 13 Proceso de retención de cloruros.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS



CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.0. RESULTADOS

3.1. Hidroxiapatita

3.1.1. Caracterización

a) Difracción de rayos X

En la Fig. 14 se presenta el difractograma de la muestra de hidroxiapatita antes de probarla. Se comprueba la presencia de picos intensos (localizados en $2\theta = 25.8^\circ, 31.9^\circ, 32.2^\circ, 46.7^\circ$ y 49.3°) y muy estrechos, que se encuentran sobre un fondo relativamente intenso que va de 15 a 60° (2θ) y que se pueden atribuir a la hidroxiapatita. El fondo en donde se encuentran montados los picos, se atribuye a un material no cristalino. A partir de las áreas se puede estimar cuantitativamente la cantidad de material amorfo que en esta muestra resultó ser de 56.8% de material cristalino y 43.2% de material amorfo.

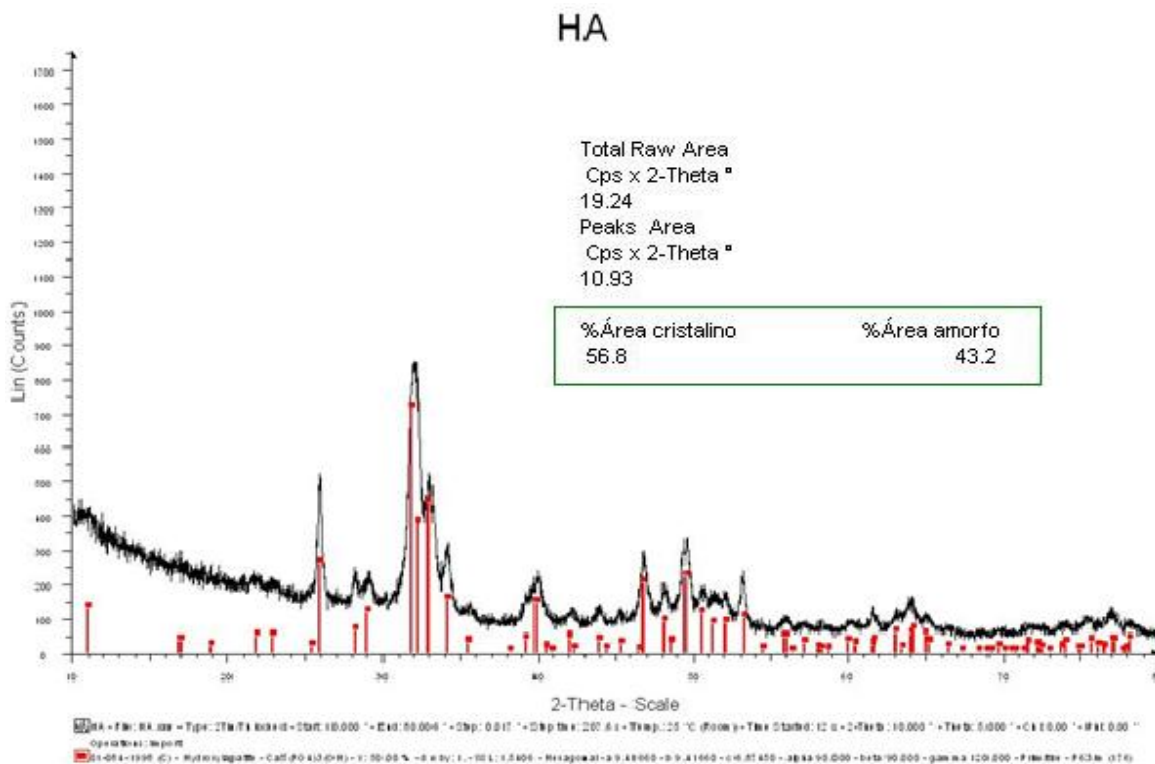


Fig. 14 Difractograma representativo de la muestra de hidroxiapatita.



CAPÍTULO 3. RESULTADOS

Para estimar los parámetros de red de la hidroxiapatita se midió la zona de $2\theta = 31^\circ$ a 36° en condiciones de alta resolución después de mezclar la muestra con un patrón interno (α -alúmina). Se sabe que a partir de la estructura cristalina (red) que presente cada uno de los materiales se puede obtener una ecuación con respecto a la distancia interplanar. Dado que la red de la hidroxiapatita es hexagonal, se utilizó la ecuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

en donde los índices de Miller de los picos localizados en $2\theta = 31.55^\circ$ y en 32.818° son (1 2 1) y (3 0 0). Se obtuvieron los valores $a = 9.880 \text{ \AA}$ y $c = 7.316 \text{ \AA}$. Según Bhatnagar (45) a debe ser 9.4192 \AA y $c = 6.8867 \text{ \AA}$. En nuestro caso, la celda elemental está notoriamente expandida seguramente por la sustitución de una parte de los iones que la forman; desde luego, se mantiene la estructura.

b) Microscopía electrónica de barrido

i. Morfología

La micrografía de la Fig. 15 muestra la morfología de la hidroxiapatita antes de probarla como sorbente de fluoruros o de cloruros, se observan aglomerados grandes y de forma similar. Los aglomerados se encuentran formados por partículas submicrométricas, cuyo tamaño se encuentra comprendido en un intervalo de $0.1 \mu\text{m}$ a $1 \mu\text{m}$, en promedio son de alrededor de $0.5 \mu\text{m}$. En algunas zonas se comprueba la presencia de partículas pequeñas facetadas seguramente cristalinas. A partir de los resultados obtenidos con la difracción de rayos X sabemos que el componente cristalino es hidroxiapatita (partículas facetadas) y que el resto es un compuesto amorfo.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

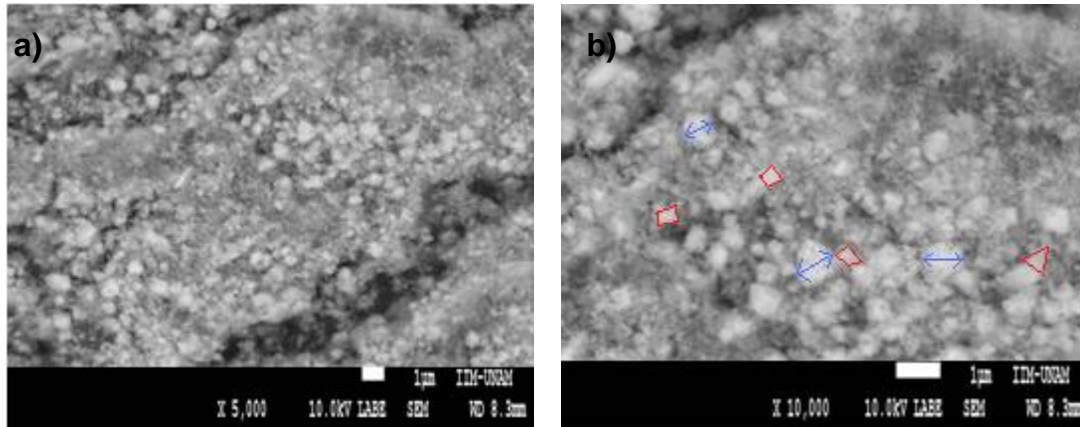


Fig. 15 Micrografía representativa de hidroxiapatita.

ii. Composición elemental

En la Fig. 16, se presenta el espectro EDS de la muestra de hidroxiapatita. Los únicos picos presentes se deben al oxígeno, al calcio y al fósforo. El pico asignado al carbono se superpone con los de calcio y debe corresponder a carbonatos a menudo presentes en la red de la hidroxiapatita. En efecto, los fosfatos pueden sustituirse con carbonatos. Por lo tanto, este análisis concuerda cualitativamente con la composición elemental esperada.

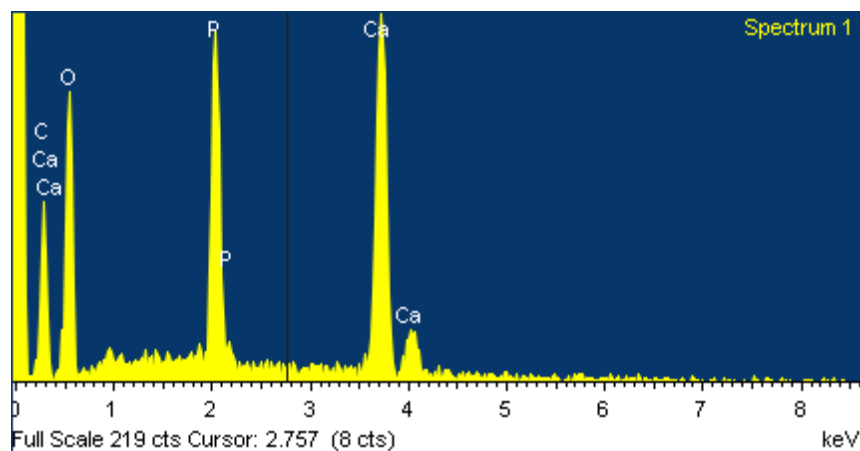


Fig. 16 Espectro EDS de la hidroxiapatita analizada.

Pero, el análisis elemental por EDS es además cuantitativo. Los resultados se presentan en la Fig. 17 en donde se expresan tanto como porcentaje atómico como en

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

masa. El valor de la razón molar Ca/P resultó ser de 2.06. La fórmula de la hidroxiapatita es $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ en donde la razón Ca/P correspondiente es: $10/6 = 1.66$. esta diferencia se puede atribuir a que el porcentaje de muestra amorfa contiene más calcio del estequiométrico para obtener hidroxiapatita o a que la hidroxiapatita contiene en su red otros iones, como carbonatos, que sustituyen a los fosfatos. La segunda propuesta estaría de acuerdo con las medidas de los parametros de red expuestas en los párrafos anteriores. Por lo tanto, una fracción importante de los fosfatos está sustituida por carbonatos.

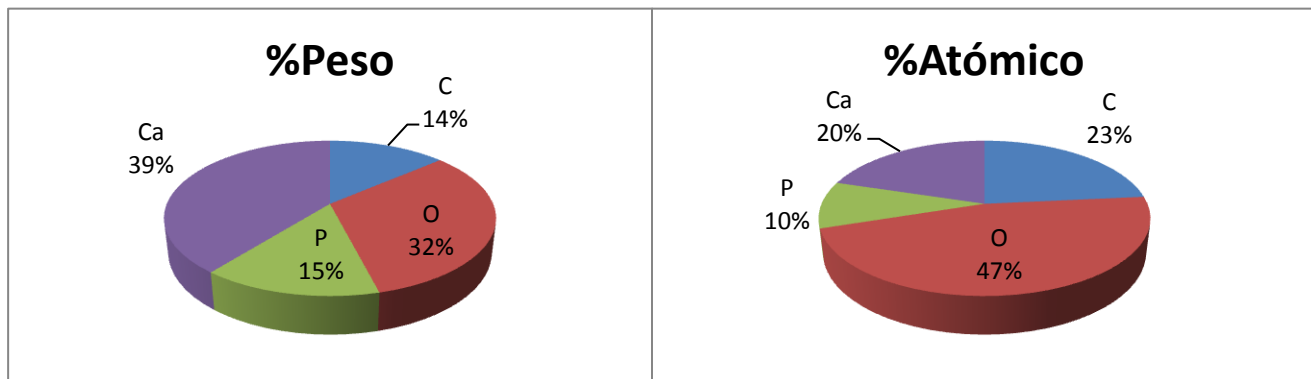


Fig. 17 Composición elemental de la muestra de HA.

3.1.2. Retención

a) Fluoruros

La gráfica presentada en la Fig. 18, muestra la curva de retención de iones fluoruro en contacto con la hidroxiapatita. La concentración inicial de la solución con la que estuvo en contacto la hidroxiapatita fue de 1000 ppm (1g/L), lográndose una retención de hasta 50% en un lapso mayor a 1 hora. Luego, la retención en hidroxiapatita es muy lenta ya que al cabo de 100 minutos sólo se llegó a retener poco más del 68% de los iones fluoruros presentes en la solución.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

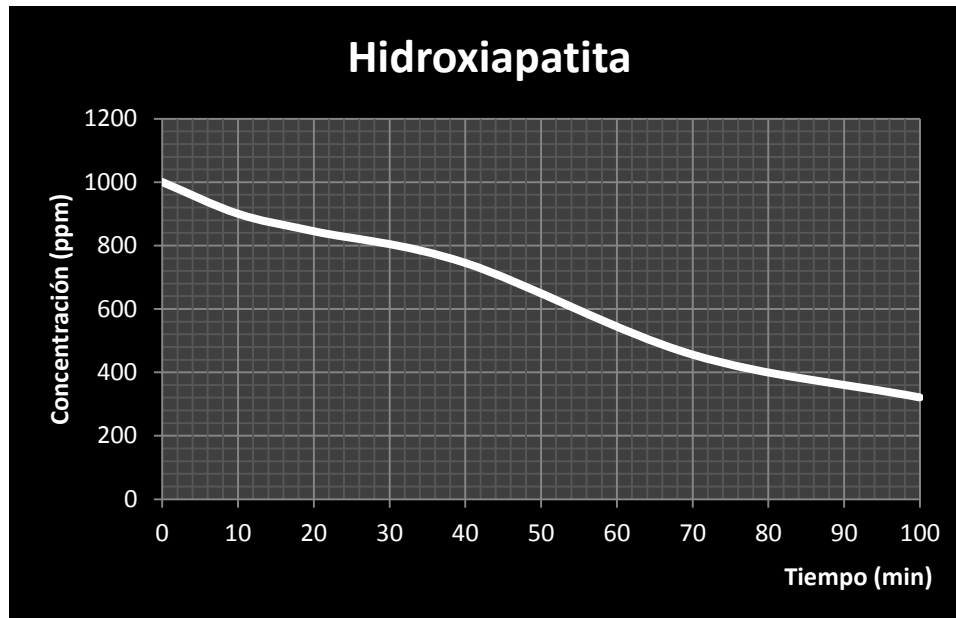


Fig. 18 Curva de retención de fluoruros de la HA.

b) Cloruros

En este caso, la concentración inicial de cloruros fue de 1160 ppm (1.6 g/L). La hidroxiapatita en contacto con la solución de cloruros, dio como resultado una curva continua. El decremento inicial, de 1200 a 600 ppm es muy rápido (15 minutos). En tan solo 35 minutos se retuvo el 65% de la concentración inicial de cloruros. Se puede apreciar que a partir de 30 minutos la retención alcanza una asíntota en 400 ppm. La curva de retención se observa en la Fig. 19.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

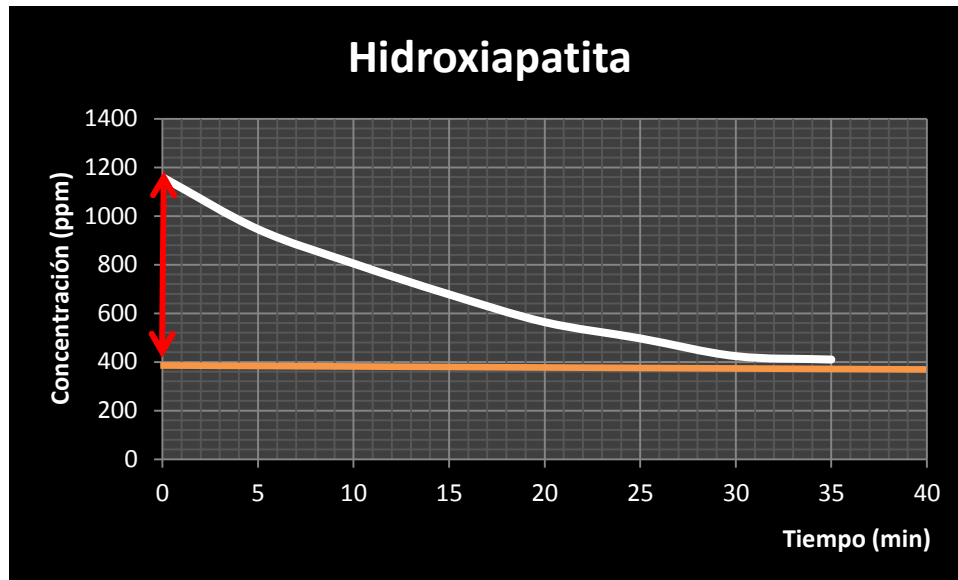


Fig. 19 Curva de retención de cloruros de la HA.

c) Comparación entre la retención de fluoruros y la de cloruros

En la siguiente tabla, Tabla 9, se compara el porcentaje de fluoruros y de cloruros retenidos en función del tiempo, tomando en cuenta que la concentración inicial de la solución de fluoruros es de 1000 ppm y la de cloruros de 1160 ppm. Se aprecia que la concentración de cloruros retenida es mucho más rápida que la de fluoruros.

Tabla 9 Comparación de la retención de fluoruros y de cloruros con hidroxiapatita en función del tiempo.

Tiempo de contacto	10	20	35	60	100
Retención de fluoruros	10%	15%	47%	56%	68%
Retención de cloruros	31%	40%	65%	--	--

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.2. Hidrotalcita

3.2.1. Caracterización

a) Difracción de rayos X

El compuesto es cristalino, ya que aparecen picos intensos y agudos, no se observa material amorfo, Fig. 20. Los picos en $2\theta = 11.8, 20.5, 21.4, 35.8, 39.5, 40.8^\circ$ se deben atribuir a un compuesto tipo hidrotalcita. Los picos intensos que aparecen en $19.0, 24.8, 26.0, 28.0, 29.6^\circ$ corresponden a un material no identificado.

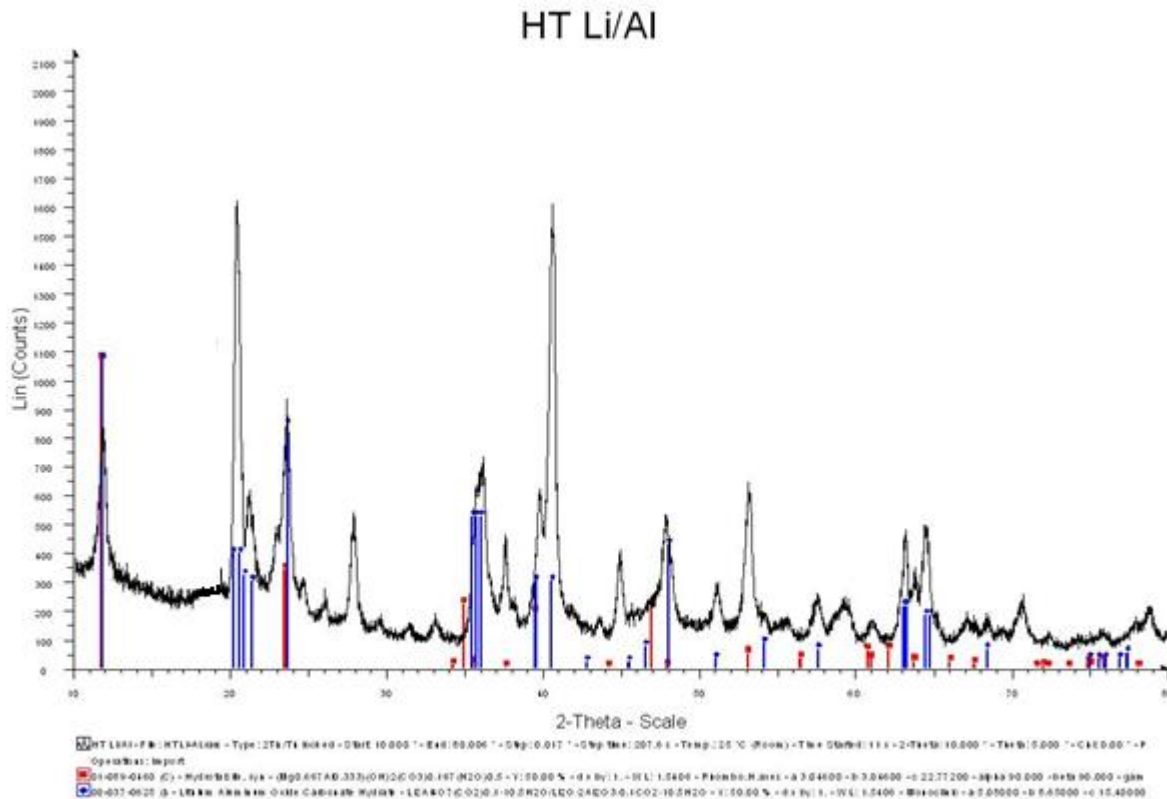


Fig. 20 Difractograma de la hidrotalcita Li/Al (picos marcados con barras azules).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

b) Microscopía electrónica de barrido

i. Morfología

La muestra del compuesto tipo hidrotalcita presenta una morfología laminar estructurada en forma de castillo de cartas. El diámetro de las placas es cercano a los $7 \mu m$ y el grueso a $0.5 \mu m$. Sin embargo, la distribución de tamaños no es homogénea y se observan placas de diámetros inferiores al μm y gruesos de $0.1 \mu m$. En la Fig. 21 se muestra las microfografías obtenidas.

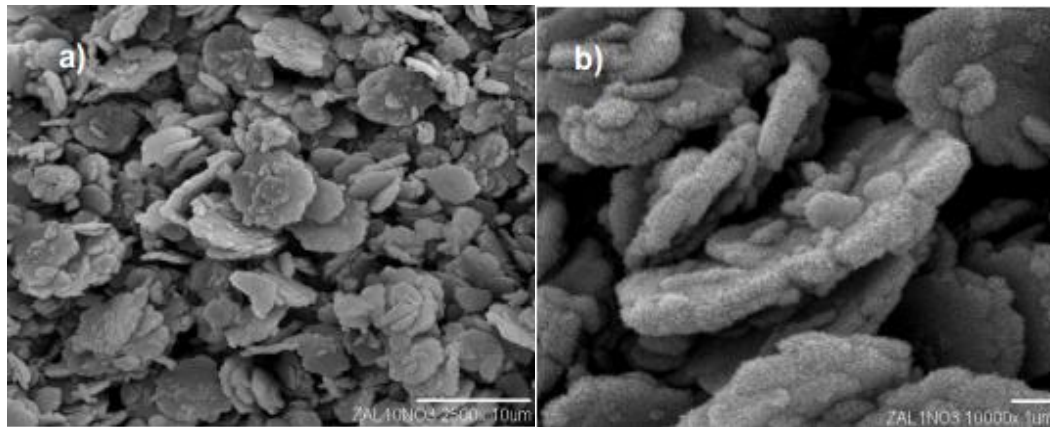


Fig. 21 Fotomicrografías de hidrotalcita a diferentes magnitudes a) 2500x y b) 10000x

ii. Composición elemental

El análisis elemental por EDS es cuantitativo y se presentan los resultados en la Fig. 22 en donde se expresan tanto como porcentaje atómico como en masa. El valor de la razón molar Li/Al resultó ser de 5.34, se esperaba que la razón fuese de 5.0 dadas las cantidades usadas en la preparación, véase la parte experimental. Queda claro que la hidrotalcita no se saturó con iones litio.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

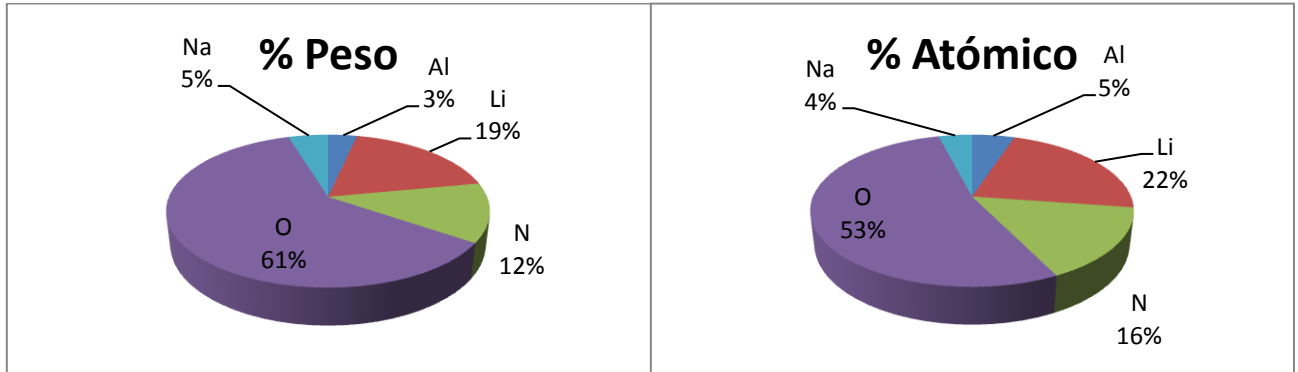


Fig. 22 Composición elemental de la muestra de HT.

3.2.2. Retención

a) Fluoruros

La retención de fluoruros con la muestra de hidrotalcita se muestra en la Fig. 23, iniciando con una concentración de 1000 ppm (1g/L). Se obtuvo una retención del 83%, en un lapso aproximado de 25 min. Nótese que cerca del 50 % de F^- se retiene en menos de 10 minutos.

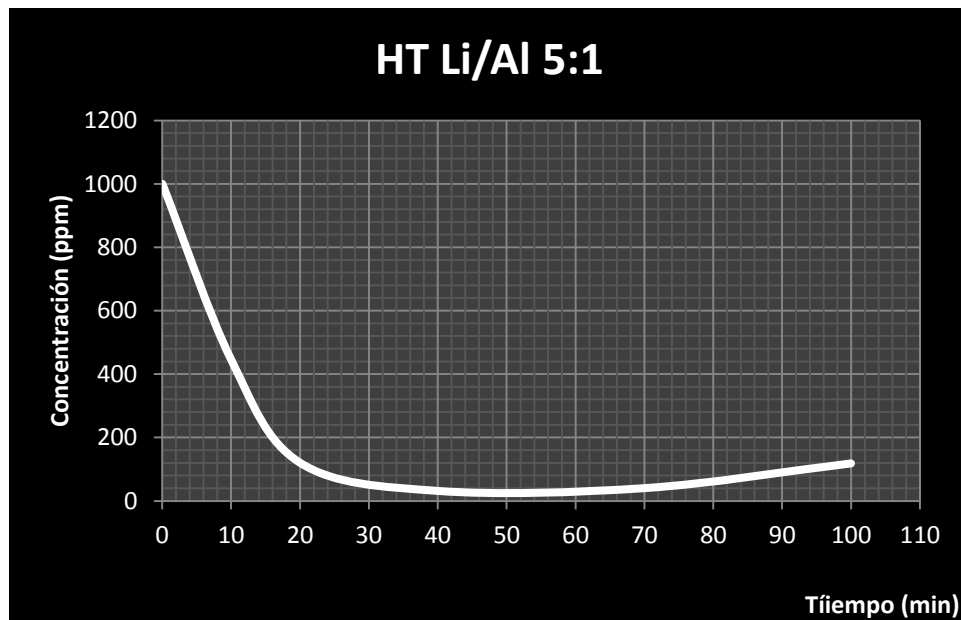


Fig. 23 Curva de retención de fluoruros en HT.



CAPÍTULO 3. RESULTADOS

b) Cloruros

La retención de los cloruros, Fig. 24, se inició con una concentración de 1200 ppm (1.2 g/L), lográndose una retención del 66.75% en un lapso de 60 minutos. La retención a diferencia de lo sucedido con el F^- es paulatina y al cabo de 15 minutos se retiene menos de 7 %.

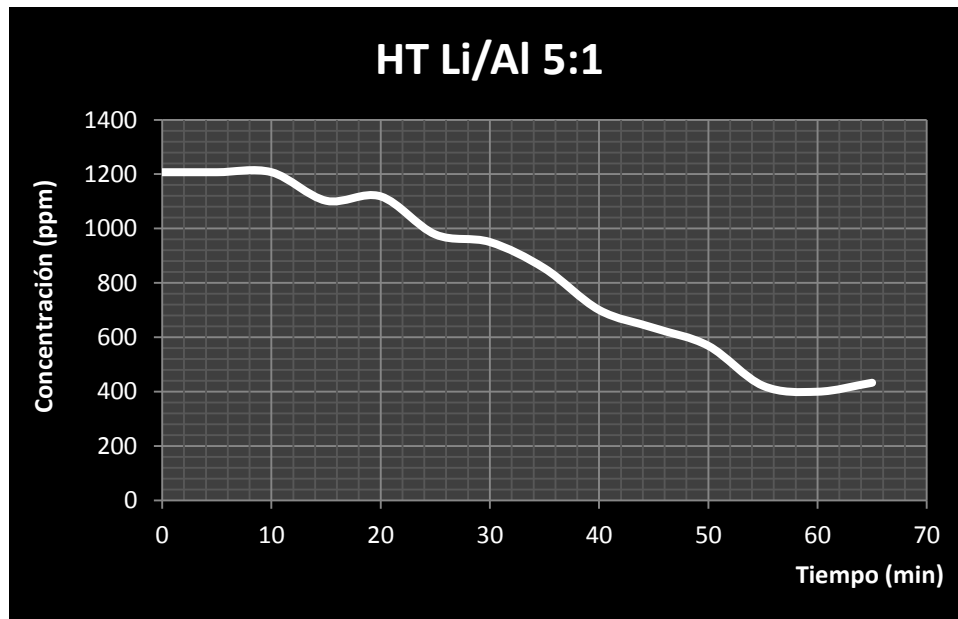


Fig. 24 Curva de retención de cloruros en la HT.



CAPÍTULO 3. RESULTADOS

c) Comparación entre la retención de fluoruros y de cloruros

En la Tabla 10 se compara la retención (porcentaje) de fluoruros y de cloruros en función del tiempo. Iniciando con una concentración de 1000 ppm en la solución de fluoruros y de 1200 en la solución de cloruros. Se logra apreciar, que con este material, a los 35 minutos, el porcentaje de retención de fluoruros es mucho mayor que el de cloruros.

Tabla 10 Comparación de la retención fluoruros y cloruros en función del tiempo en la hidrotalcita con litio.

Tiempo de contacto	10	20	35	60	100
Retención de fluoruros	55.50%	68%	77%	83%	70%
Retención de cloruros	0%	7.37%	29.32%	66.75%	---

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.3. Zeolita

3.3.1. Caracterización

a) Difracción de rayos X

En el difractograma de la Fig. 25 aparecen picos agudos de gran intensidad, localizados en $2\theta = 22.5^\circ$, 25.8° , 26.9° (siendo este pico el de mayor intensidad y el más agudo) y en 30.2° . Los picos se pueden atribuir a la zeolita heulandita-clinoptilolita. En el difractograma, además de los picos se observa una elevación en el fondo debido a la posible existencia de hierro en la muestra, ocasionando la fluorescencia de los rayos X cuya longitud de onda corresponde a la del cobre (Cu). Se estimó cuantitativamente la cantidad de material amorfo presente en la muestra a partir de las áreas; 64.5% resultó ser cristalino y 35.5% amorfo.

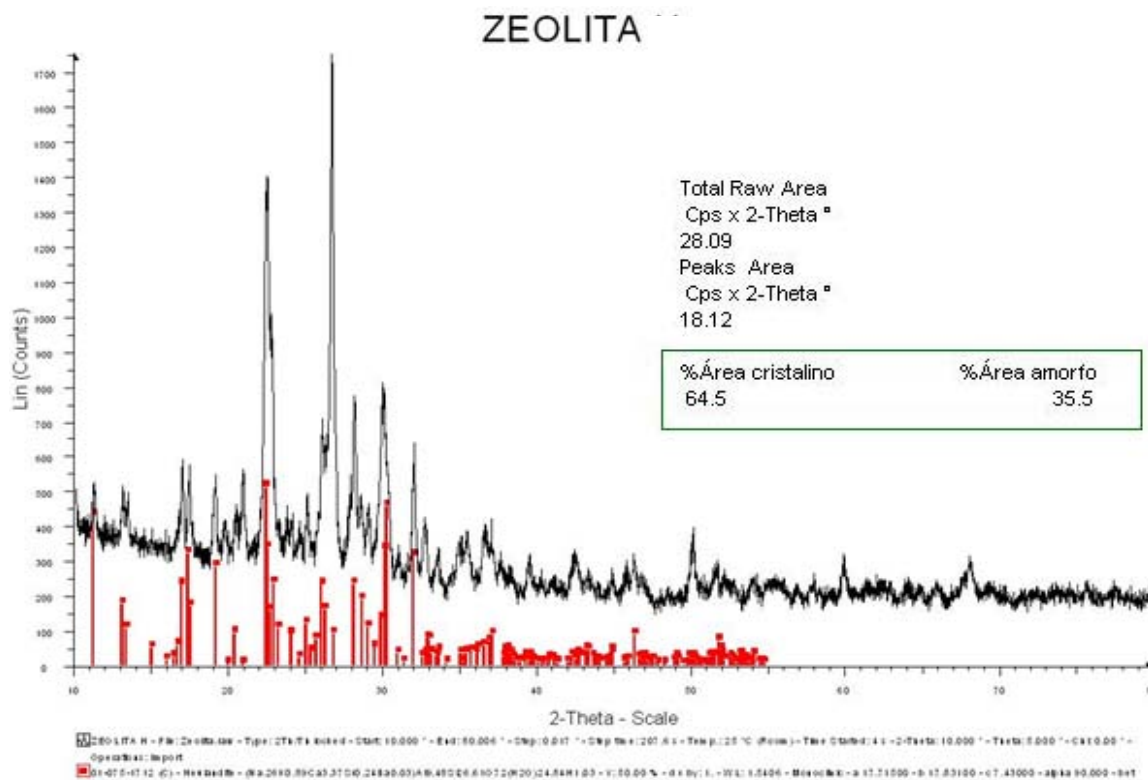


Fig. 25 Difractograma de la muestra de Zeolita.



CAPÍTULO 3. RESULTADOS

Con el fin de obtener los parámetros de red, se obtuvo el difractograma en condiciones de alta resolución añadiendo un estándar interno (alfa-alúmina), véase la sección experimental, en la zona de $2\theta = 31^\circ$ a 36° en este caso. La ecuación que relaciona los índices de Miller y la distancia interplanar correspondiente con los parámetros de red, si la red es monoclinica (caso de la heulandita-clinoptilolita), es:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right)$$

Para el cálculo se utilizan los picos localizados en $2\theta = 32.01^\circ$, 32.68° , 33.50° y en 35.13° cuyos índices de Miller son (5 3 0), (-2 6 1), (1 3 2) y (2 2 2). El resultado obtenido fue $a = 18.925 \text{ \AA}$, $b = 19.012 \text{ \AA}$ y $c = 7.765 \text{ \AA}$ con un ángulo β de 115° . A título comparativo mencionemos que la clinoptilolita cálcica, de simetría monoclinica, desde luego, tiene parámetros de red: $a = 17.66 \text{ \AA}$, $b = 17.96 \text{ \AA}$, $c = 7.4 \text{ \AA}$ y $\beta = 116.47^\circ$. (46).

b) Microscopía electrónica de barrido

i. Morfología

En la Fig. 26 se presenta la micrografía de la muestra. Se identifican láminas tabulares y aglomerados de partículas de un tamaño similar. Las láminas tienen un tamaño de 2 a 5 μm , mientras que los aglomerados tienen un tamaño comprendido en un intervalo de 0.5 a 1.5 μm . Se pueden apreciar diferentes partículas facetadas atribuibles a un compuesto cristalino. Rodeado con una línea roja algunas de ellas.

Por los resultados obtenidos en difracción de rayos X, sabemos que la muestra está compuesta por un compuesto cristalino (zeolita) además de un compuesto amorfo. En la micrografía aparecen además partículas más claras y brillantes, características de un elemento pesado; seguramente son zonas en las que el hierro está presente, hierro que genera la fluorescencia observada en los patrones de difracción de rayos X.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

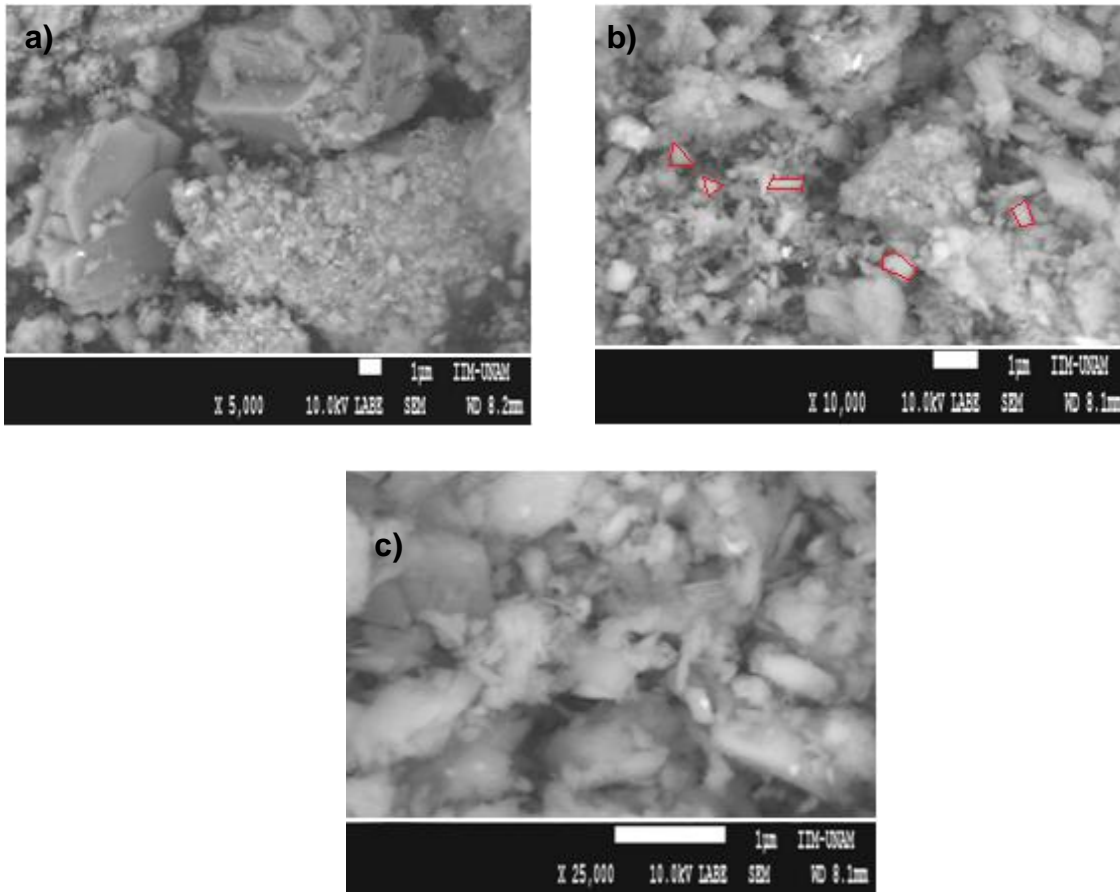


Fig. 26 Micrografías a diferentes ampliaciones de la muestra de zeolita a) 5000x; b) 10000x; c) 25000 x.

ii. Composición elemental

Se llevó a cabo un análisis por EDS de una pequeña área de la muestra (aproximadamente $25 \mu m \times 20 \mu m$) para determinar los elementos ahí presentes. En la Fig. 27 se despliega el espectro correspondiente, los picos se atribuyeron al Si, Ca, Fe, Mg, Al y K. Los picos correspondientes al C se superponen con los picos de Ca y de K. El análisis concuerda con lo esperado cualitativamente, dados los resultados de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de barrido.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

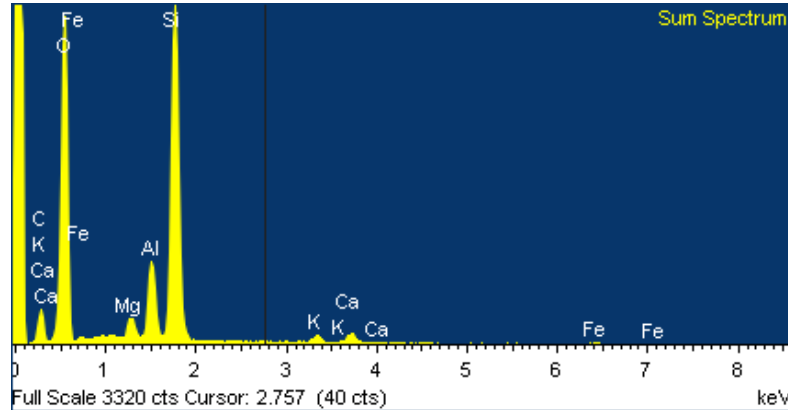


Fig. 27 Espectro de EDS de la muestra de zeolita.

En la Fig. 28, se presentan los porcentajes atómicos y en masa obtenidos. El resultado de la relación Si/Al es de 5.14. Este cociente corresponde a un promedio en la zona seleccionada y se debe tanto a la zeolita como al material amorfo. Según Mason y Sand (47) la heulandita se puede distinguir de la clinoptilolita por los cationes de compensación. En las heulanditas el catión dominante es el Ca pero en la clinoptilolita son el Na y el K. En nuestro análisis, aunque el Ca y el K se encuentren en la zeolita como cationes de compensación, la cantidad de calcio (1.13, atómico) es muy superior a la de K (0.82), sodio no hay, por lo tanto, la muestra de zeolita es de heulandita.

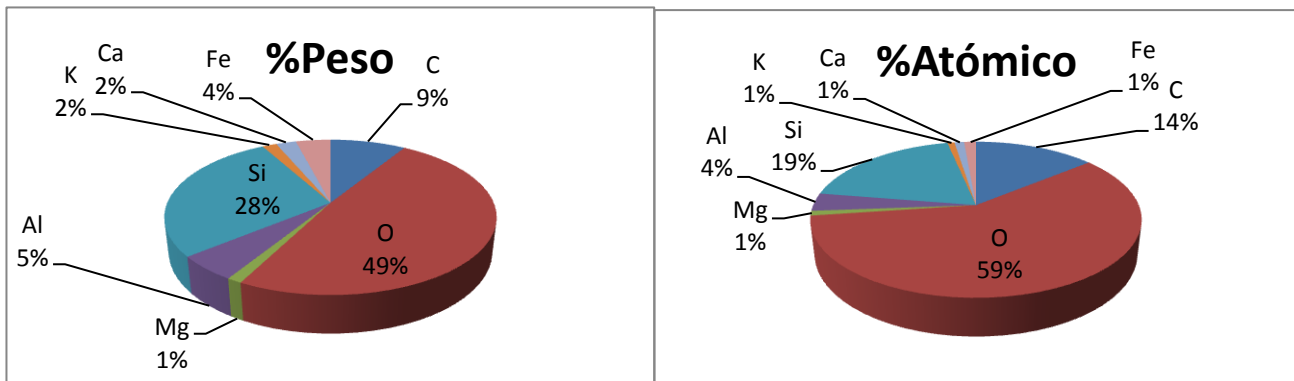


Fig. 28 Gráficas de los porcentajes atómicos y de masa de la muestra de zeolita.

Para confirmar la presencia de hierro y sobre todo determinar su distribución en la muestra de zeolita se decidió realizar un mapeo de la zona analizada. Se mapearon los

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

elementos Si, Al, C y Fe. En la Fig. 29, se puede observar que en la zona examinada el silicio y el aluminio (contraste azul y verde respectivamente) están homogéneamente distribuidos. En cambio el hierro y el carbono (contraste morado y rojo respectivamente) sólo aparecen en zonas correspondientes a partículas muy pequeñas alrededor de las partículas grandes en las que se determinó Si y Al, es decir de zeolita.

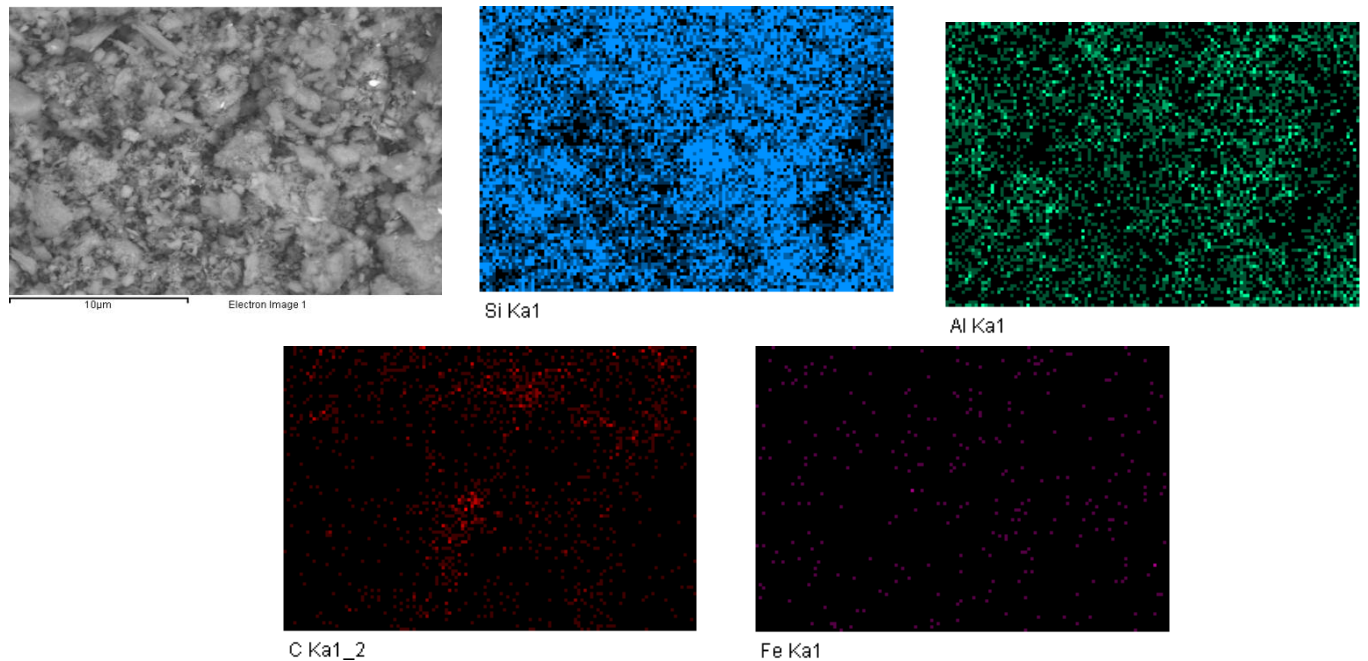


Fig. 29 Mapeo de la zona analizada de zeolita, mostrando los elementos Si, Al, C y Fe.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.3.2. Retención

a) Fluoruros

La zeolita se puso en contacto con una solución de concentración inicial de 1000 ppm (1g/L). La Fig. 30 representa la retención de fluoruros al poner en contacto la zeolita con la solución. La concentración de fluoruro decrece rápidamente en función del tiempo de contacto, de 1000 a 600 ppm en 42 minutos. Se establece entonces un equilibrio en los siguientes 25 minutos que se rompe para alcanzar una concentración de 360 a los 100 minutos. Se obtuvo, por lo tanto, una retención del 63% en un tiempo aproximado de 100 minutos.

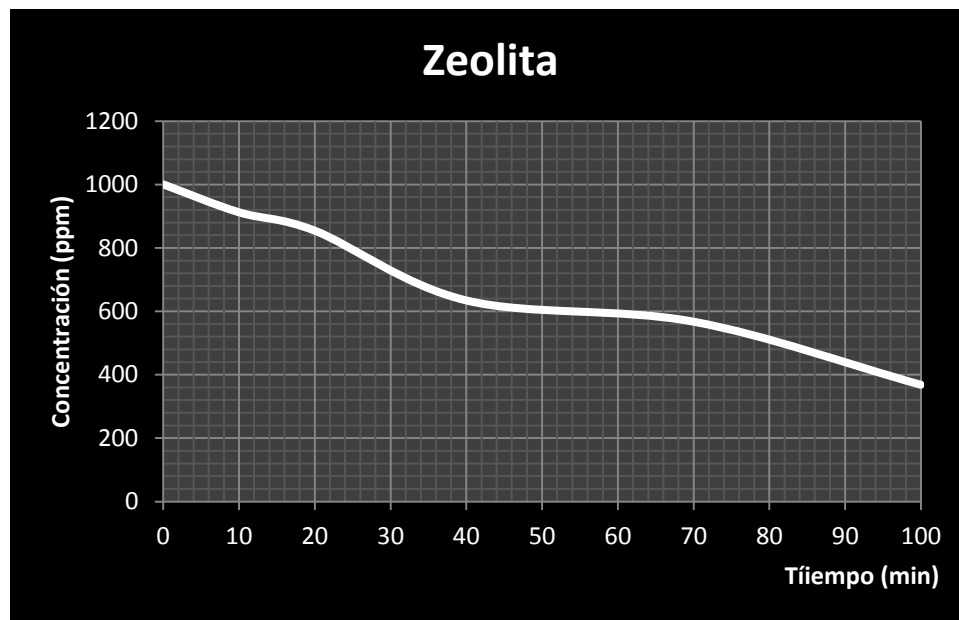


Fig. 30 Curva de retención de fluoruros de la zeolita.

b) Cloruros

La zeolita heulandita al entrar en contacto con una solución de cloruros de concentración 1340 ppm (1.340 g/L) retiene pocos cloruros al principio (0 a 10 minutos), Fig. 31. A partir de un tiempo de contacto de 10 minutos, la curva decrece hasta llegar a 610 ppm aproximadamente, 25 minutos después, es decir que a los 35 minutos de tiempo de contacto se logró retener el 59%.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS



Fig. 31 Curva de retención de cloruros de la zeolita.

c) Comparación entre la retención de fluoruros y de cloruros

La Tabla 11 compara la retención (en porcentaje) de fluoruros y de cloruros en función del tiempo para una solución de concentración inicial de fluoruros de 1000 ppm y una solución de concentración inicial de 1340 ppm de cloruros. Se comprueba que la retención de cloruros es mucho más rápida que la de fluoruros.

Tabla 11 Comparación de la retención fluoruros y cloruros en función del tiempo.

Tiempo de contacto	10	20	35	60	100
Retención de fluoruros	8.8 %	14.6 %	31.6 %	46.1 %	63.0 %
Retención de cloruros	3.1 %	27.0 %	59.0 %	---	---

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.4. Hidrotalcita- Material zeolítico mesoporoso (HT /SiO₂)

3.4.1. Caracterización

a) Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X de esta muestra no presenta picos definidos, Fig. 32. Sólo se observa un pico ancho que abarca desde 10 a 55 ° (2θ) típico de un material amorfo como la sílice (SiO₂). Hay que recalcar que no aparece ningún pico atribuible a la hidrotalcita. Para que un compuesto no se observe en un patrón de difracción de rayos X debe encontrarse en un porcentaje inferior alrededor del 3 %, o presentar un tamaño de cristalito inferior a los 30 Å, o no ser cristalino. En este caso hay que suponer que la hidrotalcita forma cristalitos extremadamente pequeños que pasan desapercibidos en la difracción de rayos X.

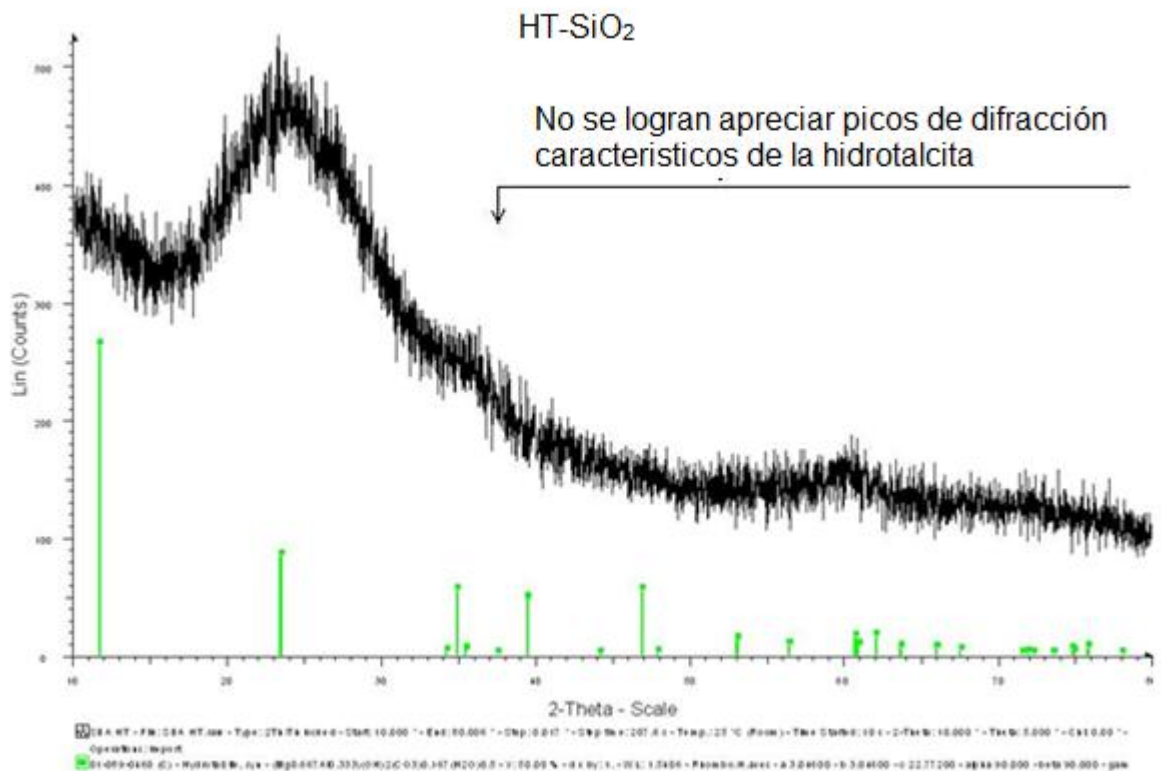


Fig. 32 Difractograma de la muestra HT/SiO₂.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

b) Microscopía electrónica de barrido

i. Morfología

En la muestra de HT-SiO₂ se identifican partículas aglomeradas y secciones con pequeñas laminillas, Fig. 33. Los aglomerados llegan a tener un tamaño promedio de 5 μ m. En las micrografías, aparecen poros característicos de un tamaño inferior a 1 μ m. También se observa un material aparentemente laminar, probablemente hidrotalcita de tamaño nanométrico distribuido de modo homogéneo.

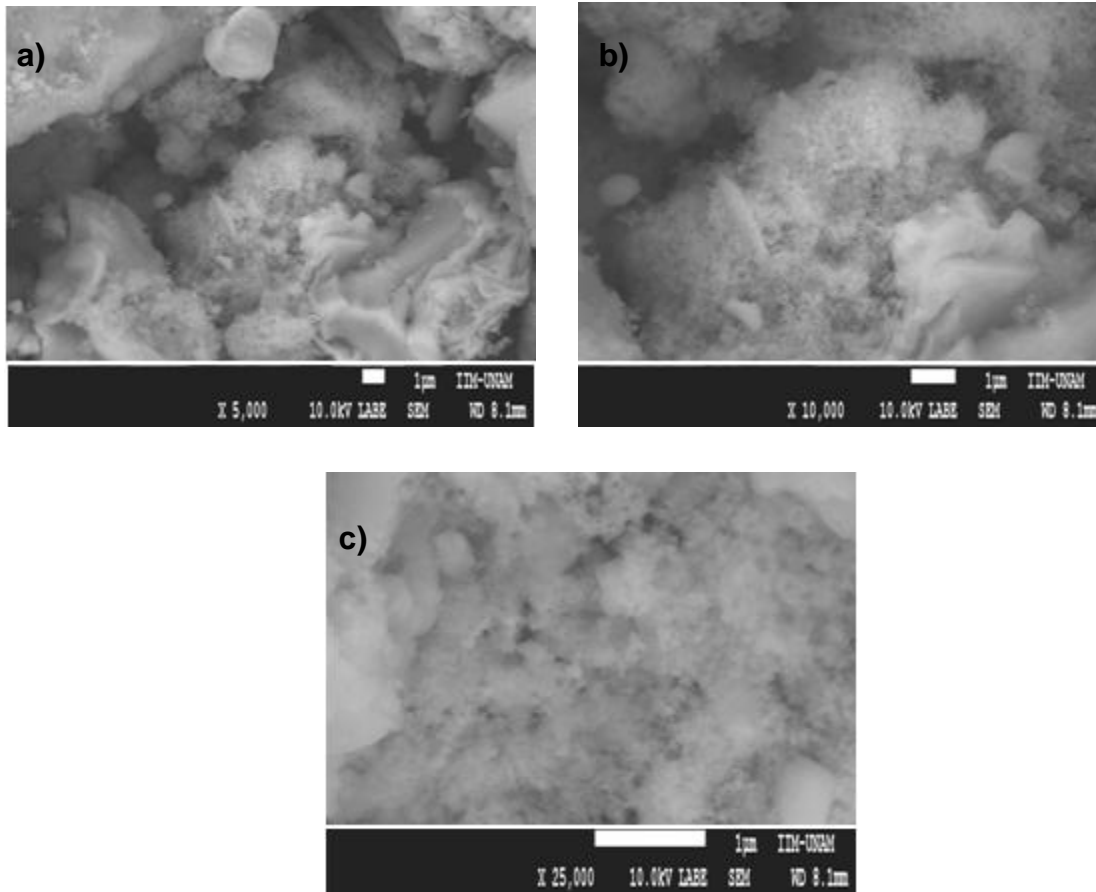


Fig. 33 Micrografías de la muestra HT-SiO₂ a diferentes ampliaciones a) 5,000x b) 10,000x y c) 25,000 x

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

ii. Composición elemental

En el espectro EDS de la muestra HT-SiO₂, Fig. 34, se identificaron picos atribuibles al silicio, al oxígeno, al magnesio y al aluminio. Además aparecen picos poco intensos debidos al carbono y al sodio. El resultado de este análisis concuerda cualitativamente con la composición elemental esperada.

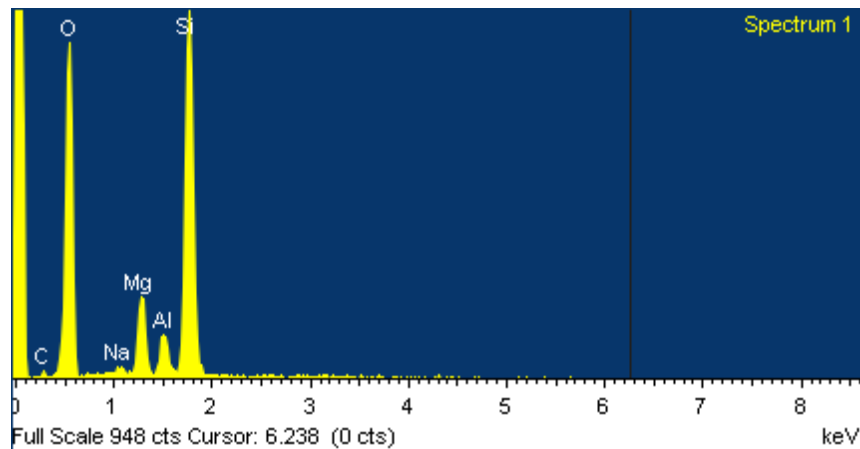


Fig. 34 Espectro EDS de HT-SiO₂ analizada.

Los resultados del análisis elemental por EDS son cuantitativos y se muestran en la Fig. 35, expresados en porcentaje atómico y de masa. El análisis realizado es global. Se muestra la composición esperada, ya que más del 80% se debe al óxido de silicio (SiO₂), mientras que un pequeño porcentaje, menor al 20%, le corresponde a los elementos Mg y Al (hidrotalcita).

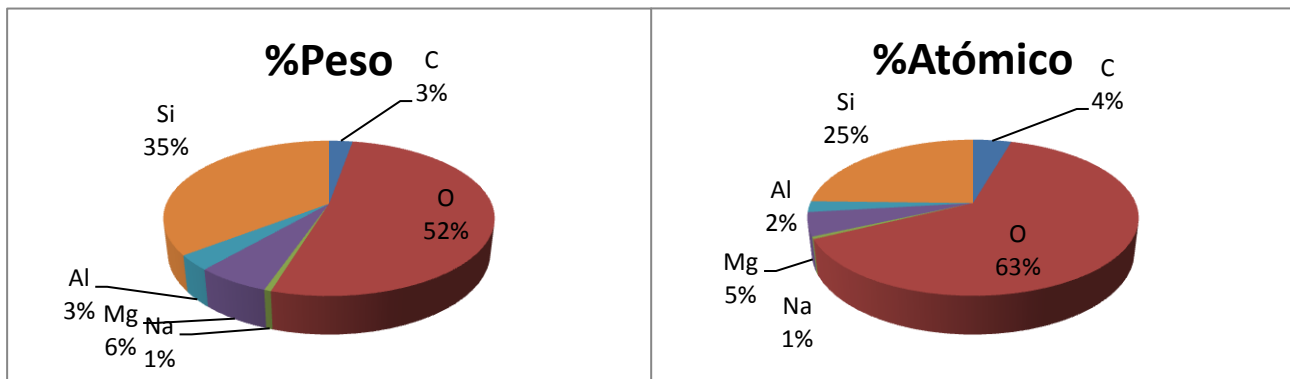


Fig. 35 Composición elemental de la muestra HT-SiO₂.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.4.2. Retención

a) Fluoruros

La gráfica de la Fig. 36 representa la curva de retención de fluoruros con el compuesto. La retención de iones F^- en este material es muy rápida, la curva está perfectamente definida. La solución de 1000 ppm (1.0 g/L) estuvo en contacto con HT-SiO₂ durante un tiempo de 100 minutos, llegando a retener hasta un 91%. En 20 minutos, se retuvo casi el 50% de los fluoruros presentes en la solución. La retención comenzó a tornarse lenta aproximadamente en los 70 minutos.

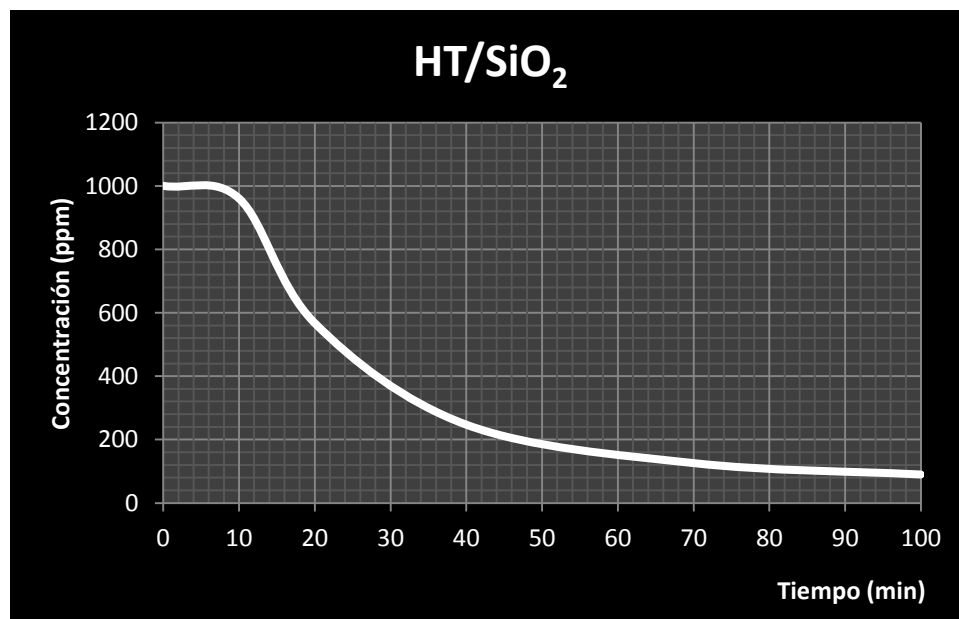


Fig. 36 Curva de retención de fluoruros de HT-SiO₂.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

b) Cloruros

En la Fig. 37, se presenta la gráfica correspondiente a la retención de cloruros en el material compuesto HT-SiO₂. La retención en este material es lineal y muy rápida. El material compuesto de Hidrotalcita-SiO₂ estuvo en contacto 45 minutos con una solución de concentración 1164 ppm (1.664 g/L), la retención lograda fue de 88%. A los 20 minutos se había retenido cerca del 50% de los iones cloruro.

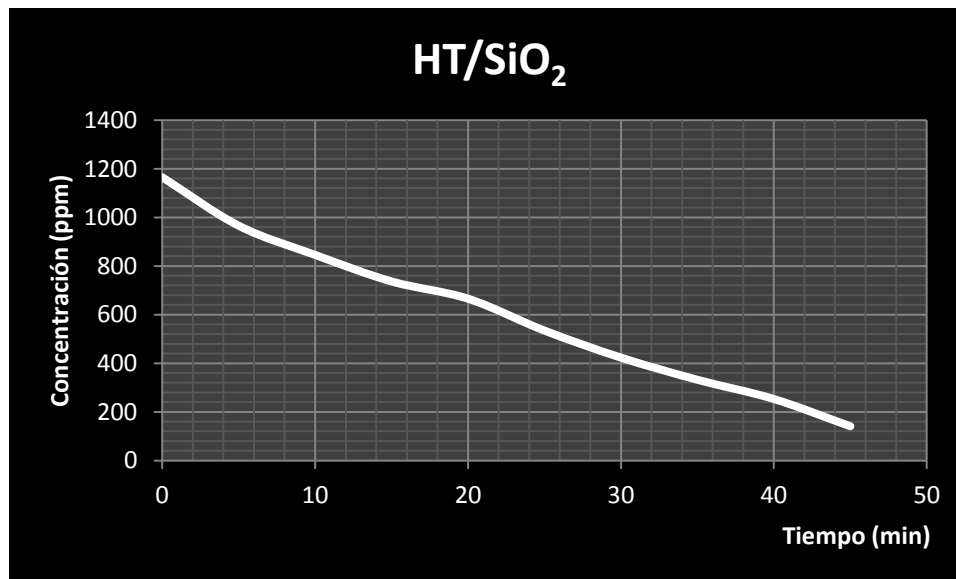


Fig. 37 Curva de retención de cloruros de HT-SiO₂.

c) Comparación entre la retención de fluoruros y de cloruros

En la Tabla 12 se compara la retención de fluoruros con la de cloruros, en porcentaje y en función del tiempo, tomando en cuenta que la concentración inicial de la solución de fluoruros es de 1000 ppm y la de la de cloruros es de 1160 ppm.

Tabla 12 Comparación entre la retención de fluoruros y la de cloruros en función del tiempo usando HT-SiO₂.

Tiempo de contacto	10	20	35	60	100
Retención de fluoruros	1%	43.3%	75.3%	87.4%	91%
Retención de cloruros	24.75%	56.7%	88%		

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.5. Hidrotalcita-Hidroxiapatita (HT/HA)

3.5.1. Caracterización

a) Difracción de rayos X

El material compuesto de hidrotalcita-hidroxiapatita es un material parcialmente cristalino. Así se puede apreciar en la Fig. 38, en donde se observan picos agudos con gran intensidad en $2\theta = 25.8^\circ$, 31.9° , 32.2° y 49.3° atribuidos a la hidroxiapatita. Mientras que los picos en $2\theta = 11.8^\circ$, 21.4° , 39.5° se atribuyen a la hidrotalcita. Se puede apreciar que los picos atribuidos a la hidroxiapatita son de mayor intensidad que los de la hidrotalcita por lo tanto el contenido de hidroxiapatita es mayor. Se obtuvo cuantitativamente la cantidad de material amorfo y material cristalino presente en la muestra a partir de las áreas, siendo 45.8% amorfo y 54.2% cristalino.

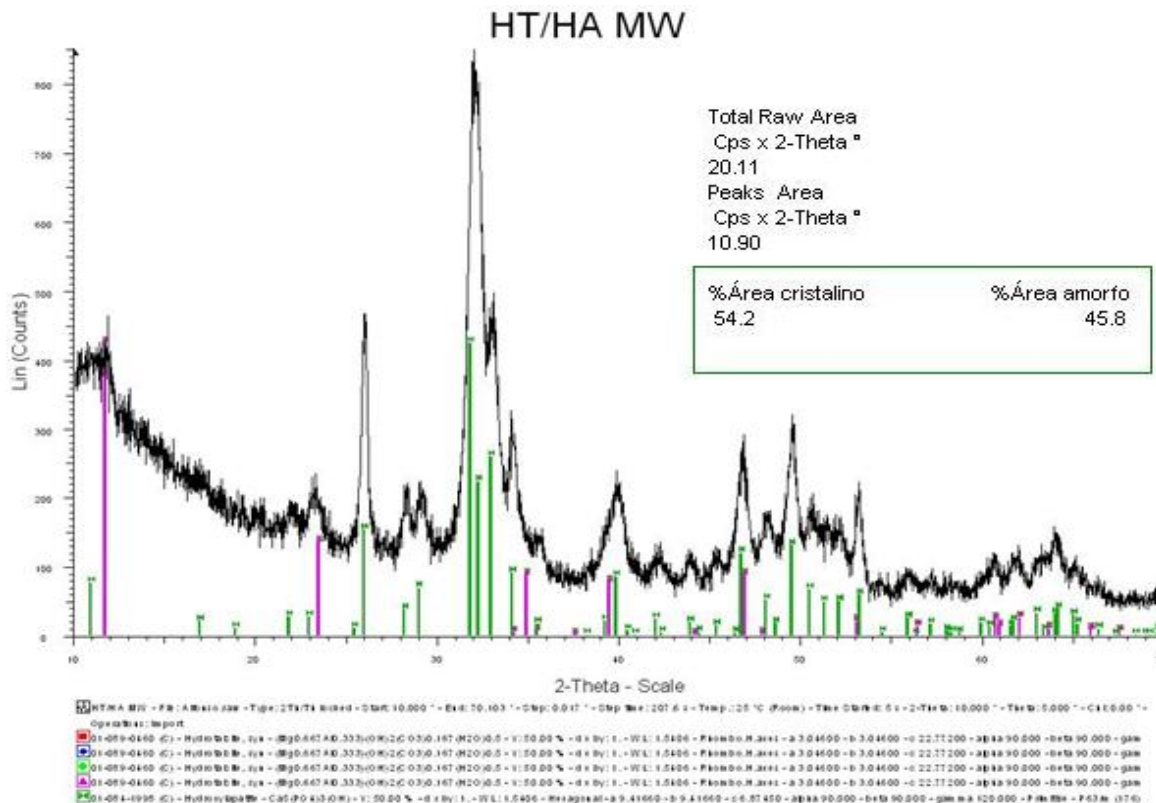


Fig. 38 Difractograma de la muestra de HT/HA.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

La ecuación entre los índices de Miller, la distancia interplanar correspondiente y los parámetros de red, si la red es hexagonal (caso de la hidroxiapatita) es:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right) \frac{l}{a^2}$$

Pero, si la red es trigonal (caso de la hidrotalcita) resulta ser:

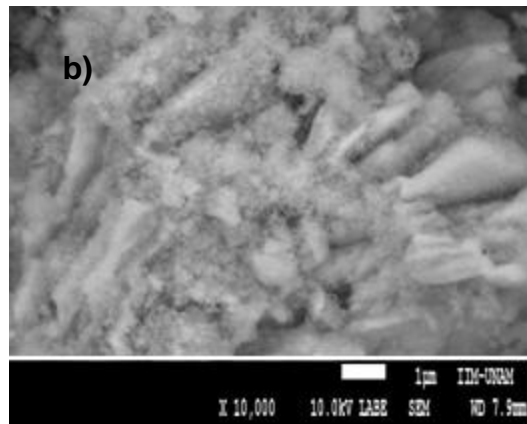
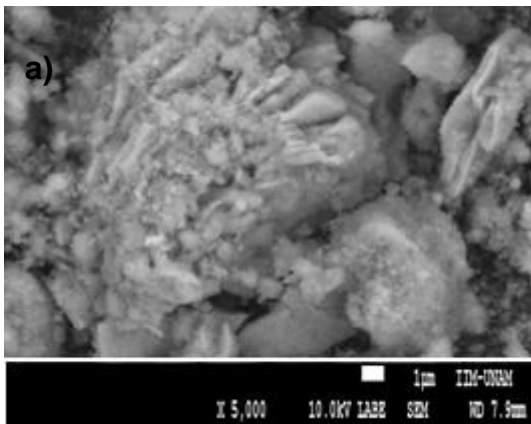
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = [(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - 2\cos\alpha)] \frac{1}{A^2(1 + 2\cos^2\alpha - 3\cos^2\alpha)}$$

Debido a la complejidad de las ecuaciones se prescindió de estas medidas.

b) Microscopía electrónica de barrido

i. Morfología

En la micrografía del material compuesto hidrotalcita-hidroxiapatita, Fig 39, se pueden observar placas y aglomerados de partículas. Los aglomerados tienen un tamaño de $0.5 \mu\text{m}$ a $1.5 \mu\text{m}$. Mientras que las placas muestran tamaños mayores a $1 \mu\text{m}$, cuya distribución es heterogénea. En la imagen se distinguen partículas facetadas, pertenecientes a posibles compuestos cristalinos.



CAPÍTULO 3. RESULTADOS

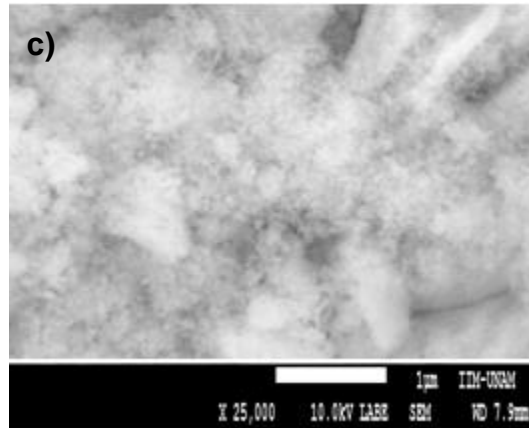


Fig. 39 Fotomicrografías de la muestra HT/HA a diferentes ampliaciones a) 5,000x; b) 10,000 x; c) 25,000 x.

ii. Composición elemental

Para poder conocer la composición de la muestra, se llevó a cabo un análisis EDS en una pequeña área de la muestra. En la Fig. 40, se presenta el espectro correspondiente, cuyos picos corresponden al Ca, Mg, Al, P y O. Se superponen, como en los espectros EDS anteriormente discutidos, los picos de Ca y C. Este análisis concuerda con lo cualitativamente esperado, debido a los resultados obtenidos en difracción de rayos X y en microscopía electrónica de barrido ya que los picos de P y Ca (debidos a la hidroxiapatita) son mucho mayores que los de Mg y Al (correspondientes a la hidrotalcita).

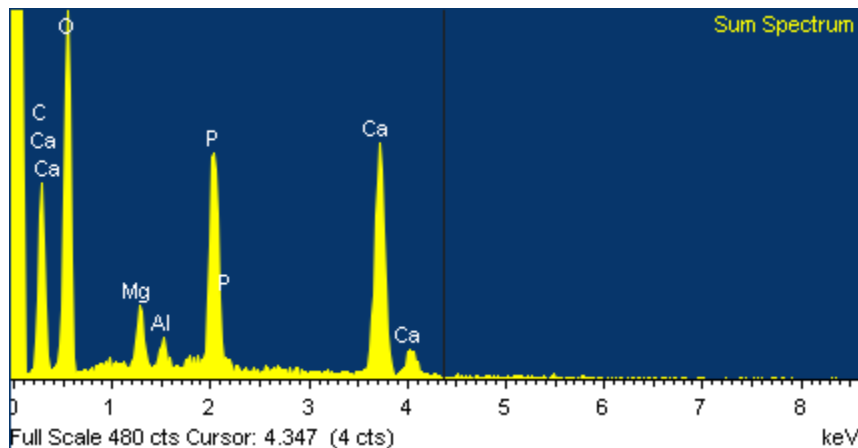


Fig. 40 Espectro de EDS de la muestra HT-HA.

Se presentan los porcentajes de masa y atómicos obtenidos en el análisis en la Fig. 41. Se aprecia que la mayor parte de la sección analizada contiene hidroxiapatita, con una

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

relación atómica de Ca/P de 1.80. A partir de las cantidades de Mg y Al se determinó la razón Mg/Al de la hidrotalcita que resultó ser de 2.5.

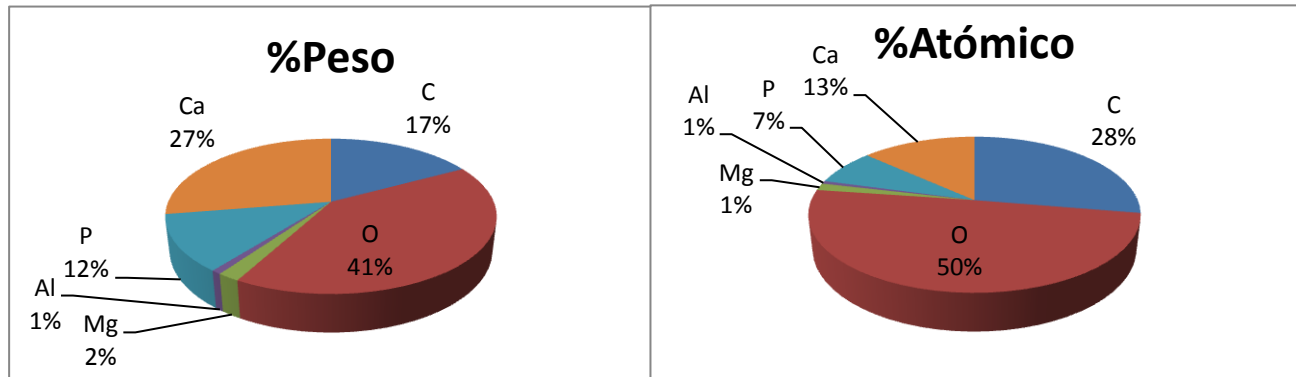
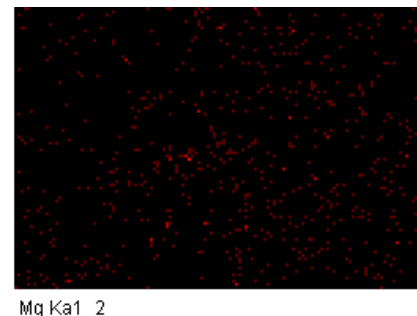
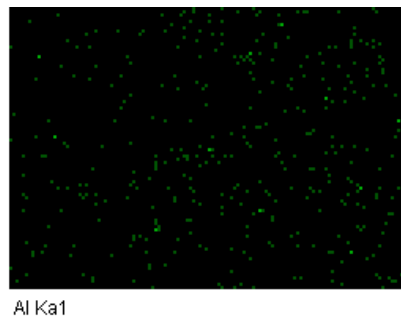
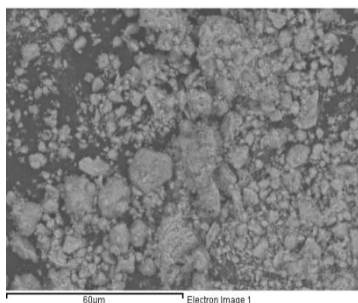


Fig. 41 Gráfica de los porcentajes atómicos y de masa de la muestra HT-HA.

Para confirmar la presencia de la hidrotalcita en la muestra del compuesto se realizó un mapeo de una de las zonas analizadas. Para esta técnica es necesario elegir los elementos que se cree que están presentes; por lo tanto, los elementos que se “mapearon” son: Al, Mg, pertenecientes a la hidrotalcita; Ca y P, que conforman a la hidroxiapatita. En la Fig. 42, se puede observar que en la zona examinada el aluminio y el magnesio (contraste verde y rojo respectivamente) se encuentran distribuidos en la misma sección alrededor de las partículas grandes. En cambio el calcio y el fósforo (contraste amarillo y azul respectivamente) se encuentran en la mayor parte de la sección examinada.



CAPÍTULO 3. RESULTADOS

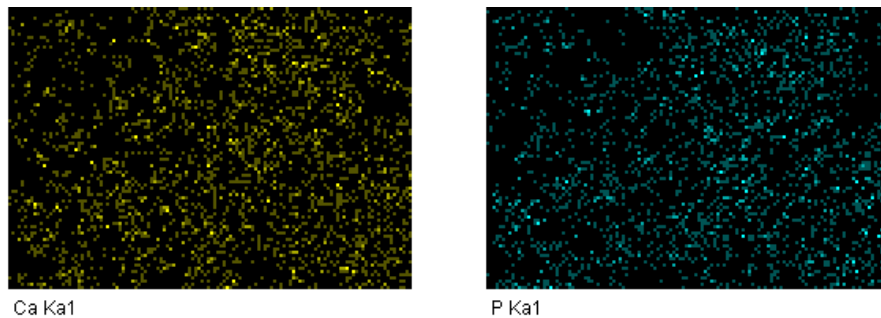


Fig. 42 Mapeo de la zona analizada de HT-HA, mostrando los elementos Al, Mg, Ca y P.

3.5.2. Retención

d) Fluoruros

En la Fig. 43, se muestra la retención de iones F^- . Se comprueba que la retención de fluoruros se logra muy rápido en los primeros 60 minutos, tomando en consideración, que la concentración inicial fue de 1000 ppm (1.0 g/L). Después de este tiempo (60 minutos), la retención continúa, proporcionalmente, hasta alcanzar una retención de más del 90%.

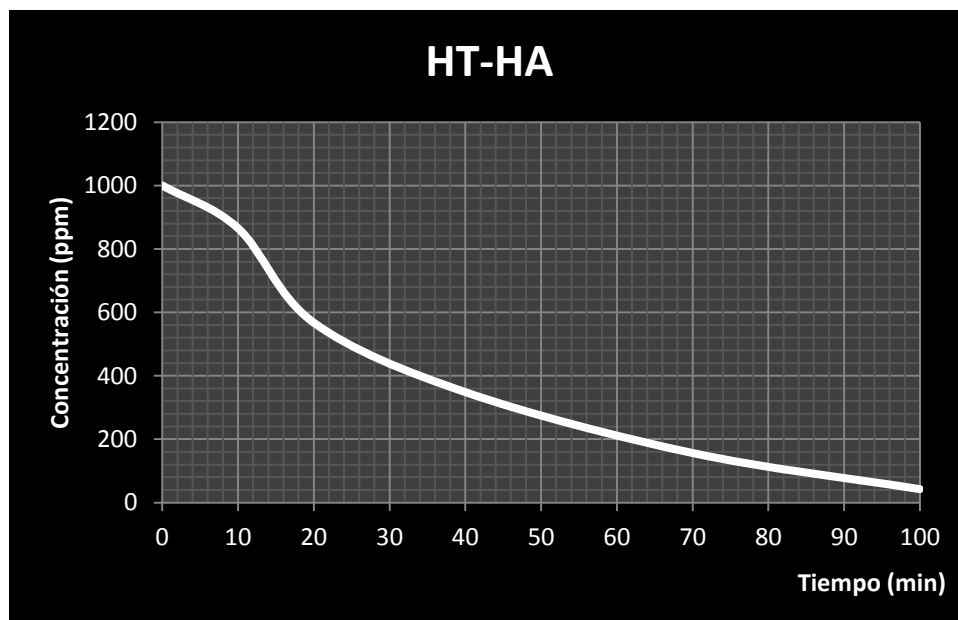


Fig. 43 Curva de retención de fluoruros de HT-HA.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

e) Cloruros

La retención de cloruros en la muestra del material compuesto por hidrotalcita-hidroxiapatita alcanzó un 90% en 50 minutos, notándose que en menos de 20 minutos se tenía retenido un poco más de la mitad de la concentración inicial de 1200 ppm (1.2 g/L) después de este tiempo, continúa la retención de los iones Cl^- . La curva de retención se observa en la Fig. 44.

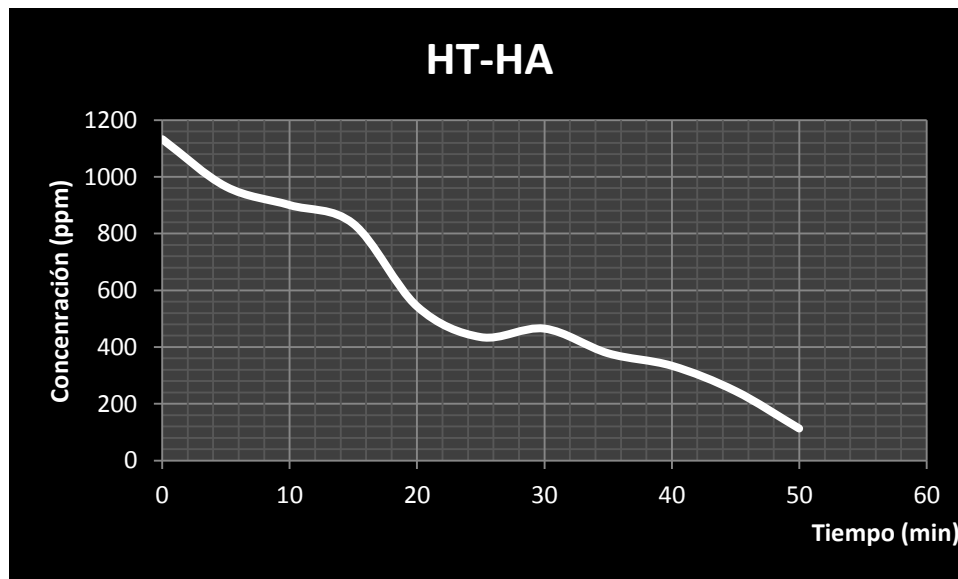


Fig. 44 Curva de retención de cloruros de HT-HA.

f) Comparación entre la retención de fluoruros y de cloruros

En la Tabla 13 se realiza la comparación entre la retención (porcentaje) de fluoruros y de cloruros en función del tiempo. Iniciando con una concentración de 1000 ppm en la solución de fluoruros y de 1160 en la solución de cloruros. Se logra apreciar, que con este material a los 35 minutos la retención es de más del 50% tanto en la solución de fluoruros como de cloruros.



CAPÍTULO 3. RESULTADOS

Tabla 13 Comparación de la retención de fluoruros y e cloruros en función del tiempo.

Tiempo de contacto	10	20	35	60	100
Retención de fluoruros	13.50%	43.30%	65.20%	84.40%	95.80%
Retención de cloruros	20.49%	52.03%	66.60%	---	---

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

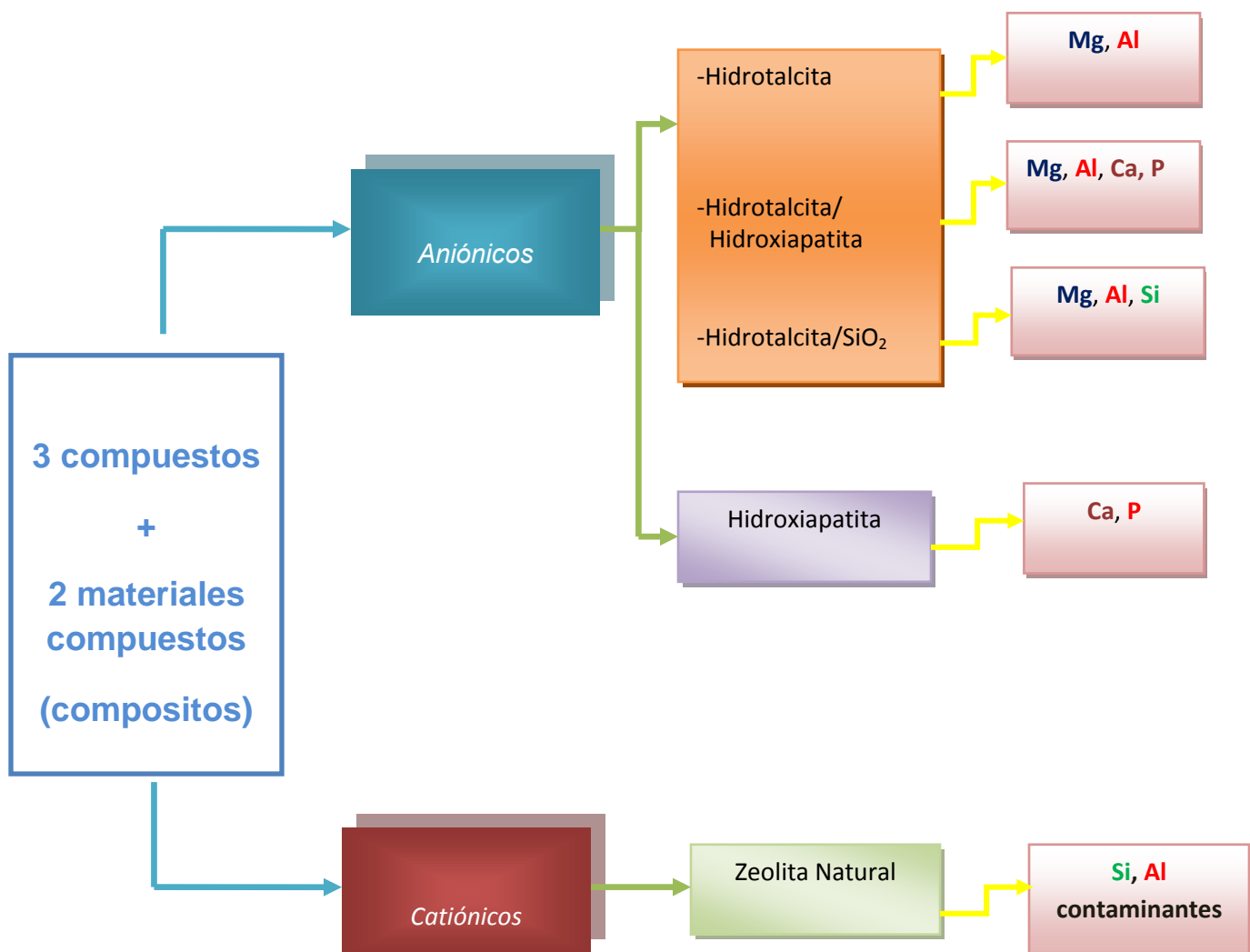


CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.0. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se analizan los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización. Se establecen correlaciones entre la retención de los iones (F^- y Cl^-) y la estructura y las propiedades de los materiales.

En resumen los materiales usados como adsorbentes son:





CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Cada uno de los materiales está conformado por diferentes elementos, sin embargo, todos excepto uno, deben sus propiedades de adsorción al aluminio que se encuentra mal equilibrado ya sea por exceso o por falta de carga. En la hidroxiapatita, en cambio, el radical fosfato es el responsable de las propiedades adsorptivas.

Es más los materiales estudiados presentan morfologías y estructuras diferentes, se sugiere la siguiente clasificación para los materiales estudiados:



Son tanto las propiedades macroscópicas (materiales laminares o volumétricos) como las nanométricas (estructura, composición local o morfología) las que determinan la capacidad adsorptiva de los materiales.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

La retención de cloruros y de fluoruros en función de los materiales usados en este estudio, se puede comparar en las Fig. 45 y 46.

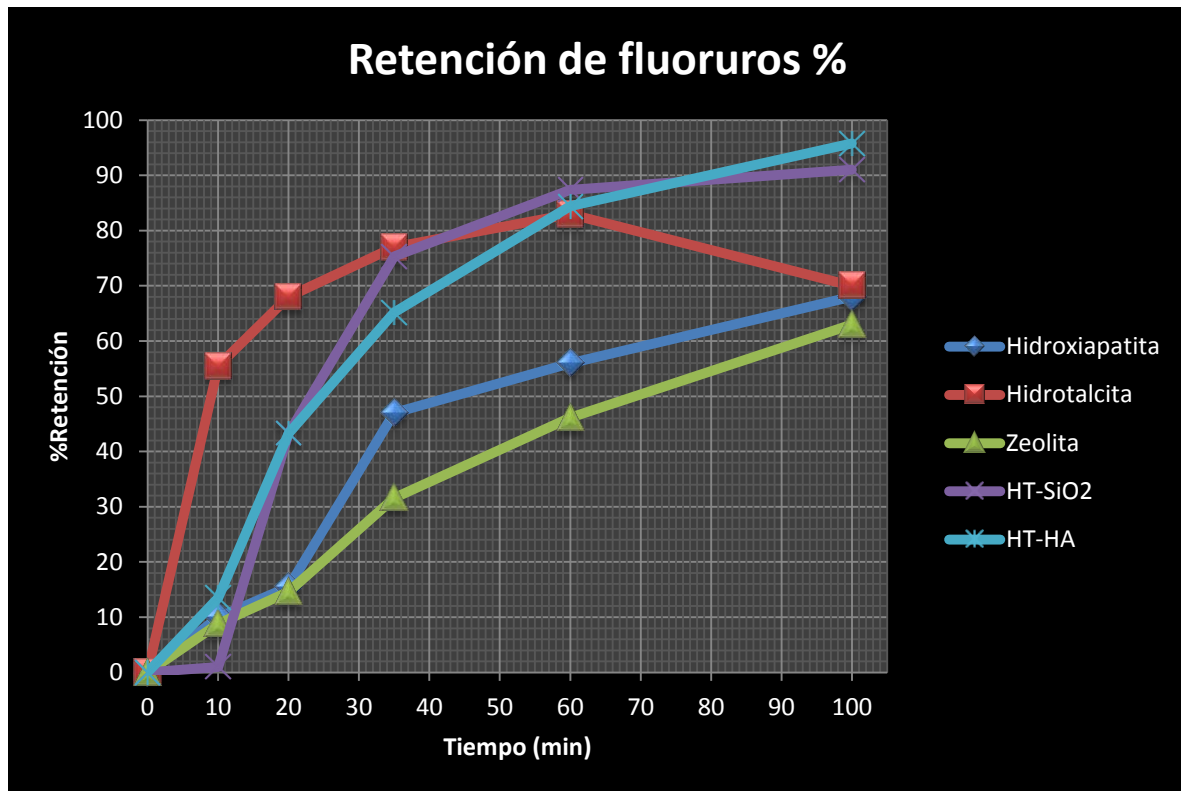


Fig. 45 Comparación de la retención de fluoruros en función del tiempo de contacto entre los distintos adsorbentes.

Es claro que la HT/HA y la HT/SiO₂ superan en más del 30% a los demás adsorbentes al cabo de 100 minutos. Sin embargo, la hidrotalcita pura (litiada), es la muestra que retiene F^- más rápidamente ya que al cabo de 20 minutos a adsorbido el 70%. Resulta interesante que la zeolita a pesar de ser un intercambiador catiónico retenga una alta proporción de flúor (63%) a los 100 minutos.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

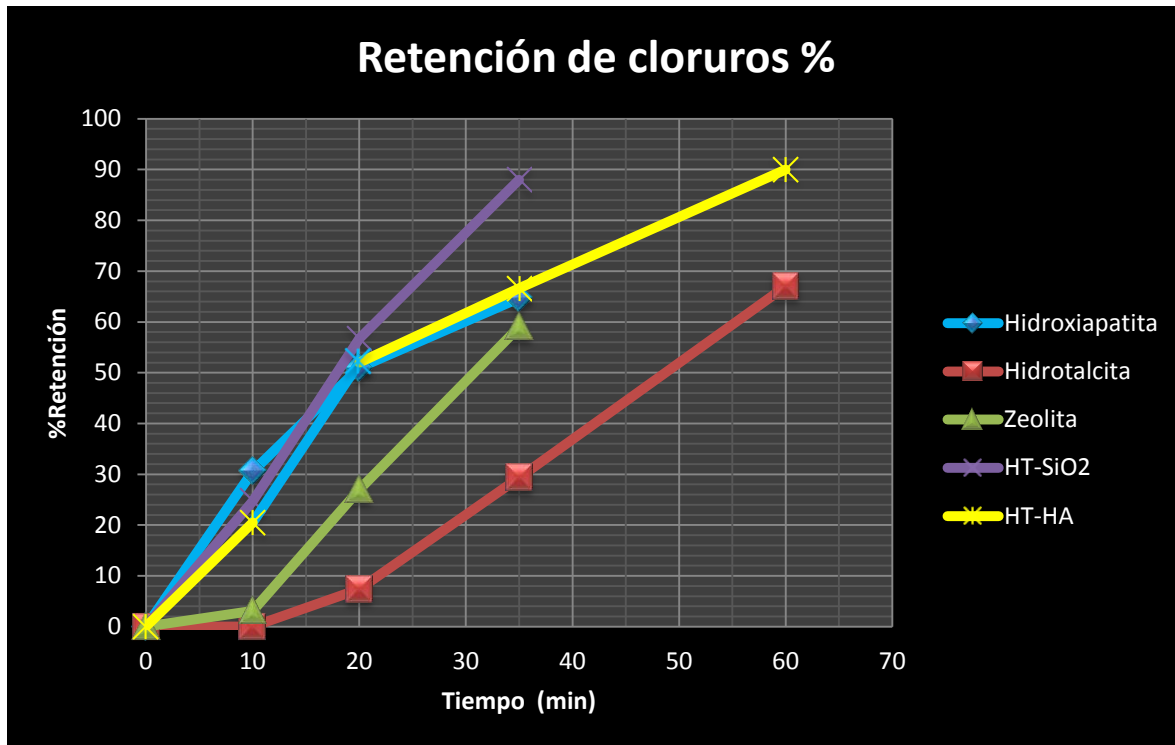


Fig. 46 Comparación de la retención de cloruros en función del tiempo de contacto, entre los distintos adsorbentes.

En el caso de los cloruros, el material que retuvo más, fue el material compuesto formado por hidrotalcita soportada en hidroxiapatita (90%, al cabo de 60 minutos). Sin embargo, a tiempos menores (35 minutos) retiene 65% lo cual es inferior al 88% de la hidrotalcita soportada en sílice. Por otro lado, el material con menor retención de iones Cl^- fue la zeolita heulandita (59%). Nuevamente el comportamiento de la zeolita es inusual ya que se trata de un intercambiador catiónico. Además se aprecia que la hidrotalcita, a los 10 minutos de tiempo de contacto, tuvo una retención nula, así como la heulandita. En cambio, el resto de las muestras, hidroxiapatita, HT/HA, HT/SiO₂, adsorben de un 20 a un 30% en un tiempo de contacto aproximado de 10 minutos.



CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Queda claro que los materiales estudiados son todos buenos adsorbentes, sin embargo permanecen algunas incógnitas que resolver:

1. *¿Por qué la zeolita logra retener aniones?*
2. *¿Por qué son las hidrotalcitas depositadas sobre un soporte (hidroxiapatita o sílice) más efectivas que la hidrotalcita pura?*
3. *¿Cuál es la razón por la que el compuesto HT/HA, después de un tiempo de contacto de 100 minutos (F^-) y 60 minutos (Cl^-), logra retener una mayor cantidad de iones?*
4. *¿Cuáles serán los posibles mecanismos de retención de iones en dichos materiales?*

4.1. Retención de aniones con la heulandita natural

a) F^-

La zeolita siendo un intercambiador catiónico, no debería retener F^- , pero según los resultados obtenidos, se adsorbe más del 50% de los fluoruros iniciales después de 60 minutos. Por lo tanto, las propiedades adsorptivas de esta muestra se deben atribuir a las impurezas detectadas. Se comprobó por DRX que en la zeolita natural están presentes compuestos amorfos, formados por Al, Si, Fe, según las medidas obtenidas por EDS. En este estudio se encontró que el 35% de la muestra es de material amorfo. En la bibliografía hay un gran número de ejemplos en los que los hidróxidos de aluminio o de hierro o los óxidos de Si, de Al, o de Fe son excelentes adsorbentes de fluoruros (17) (48) (49). Por lo tanto las propiedades adsorptivas de la muestra de heulandita natural se le deben atribuir al material no cristalino. La zeolita no adsorbe los iones F^- , son las impurezas las que incorporan el F^- por sustitución de algunos hidroxilos.

b) Cl^-

De igual manera se puede explicar la retención del Cl^- en la muestra de zeolita natural. La retención del Cl^- por hidróxidos de aluminio se encuentra reportada en la bibliografía (50) (51).



CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.2. Retención de fluoruros y cloruros en compuestos intercambiadores de aniones

c) Hidroxiapatita

i. F^-

Como era de esperarse la hidroxiapatita retiene una cierta cantidad de fluoruros, esto debido a que es un material con facilidad de intercambio iónico, debido a los fosfatos e hidroxilos que la constituyen. La retención de esta muestra es superior solo en un 5% a la zeolita heulandita, es decir, con respecto al resto de los materiales involucrados en este estudio, la hidroxiapatita se encuentra en penúltimo lugar en adsorción de F^- al cabo de 100 minutos. La hidroxiapatita cambia sus radicales (OH) para poder formar la conocida fluorapatita, tal y como se ha descrito en la bibliografía (52) (53).

ii. Cl^-

De la misma forma, la captura de iones cloruro, es la esperada según la bibliografía (54). Se puede apreciar en la Fig. 46 que se llega a un equilibrio, es decir, a una asíntota para un porcentaje de retención aproximado al 65%. Así mismo, se observa que en ambas retenciones (fluoruros y cloruros) el porcentaje no es tan diferente, ya que en ambos casos, se encuentra una adsorción de iones de 65 al 70%. La adsorción se atribuye nuevamente a la sustitución de OH por cloros en la estructura de la hidroxiapatita. Los mecanismos de adsorción deben ser semejantes independientemente del tamaño de cloro y del flúor. La forma de las dos curvas de adsorción es muy semejante.

d) Materiales con hidrotalcita

- Hidrotalcita

i. F^-

La hidrotalcita, como se esperaba (55), presenta una adsorción de fluoruros muy rápida en los primeros 60 minutos, con una retención aproximada de 80%. Sin embargo, es a partir de este tiempo, cuando la retención comienza a disminuir, es decir, existe tanta desorción como adsorción. Se proponen cuatro hipótesis para explicar los datos experimentales:



CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

1. La hidrotalcita es más estable con carbonatos, por lo cual el F^- no desplaza dichos aniones. El F^- sólo puede adsorberse en los puntos de carga externos de la HT.
2. Elementos presentes en el agua forman complejos con el F^- , los cuales no permiten que exista adsorción.
3. Existe un exceso de carga en la superficie de la partícula, generando una adsorción competitiva entre el F^- que se retiene en la superficie de la partícula y el F^- que sustituye a los carbonatos interlaminares.
4. El flúor reacciona con el litio de las láminas de hidrotalcita.

Por DRX, encontramos que los parámetros de red de la HT, son los mismos antes y después de la adsorción de fluoruros. Dado que el tamaño del anión carbonato es mucho mayor que el del flúor, de sustituir el flúor al carbonato, los parámetros de red, sobre todo el "c", deberían alterarse notablemente. Por lo tanto, el F^- , no sustituye a los carbonatos. Este resultado está de acuerdo con la bibliografía (56) ya que la HT siempre prefiere a los carbonatos (57). Por lo tanto, la hipótesis 3 propuesta anteriormente queda descartada. La formación de complejos que no se adsorban debe desecharse porque sí se observa una adsorción. La hipótesis 4 no se fundamenta ya que la estructura cristalina de la HT permanece. Si el litio reaccionara con el flúor se descompensaría la estructura cristalina. Por lo tanto, queda solo la posibilidad, de que los fluoruros se retengan en sitios de alta carga, en la superficie externa de la partícula de HT. Dichos sitios deben situarse ante todo en los bordes de las partículas de la hidrotalcita, una propuesta para dicha hipótesis se presenta en la Fig. 47.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

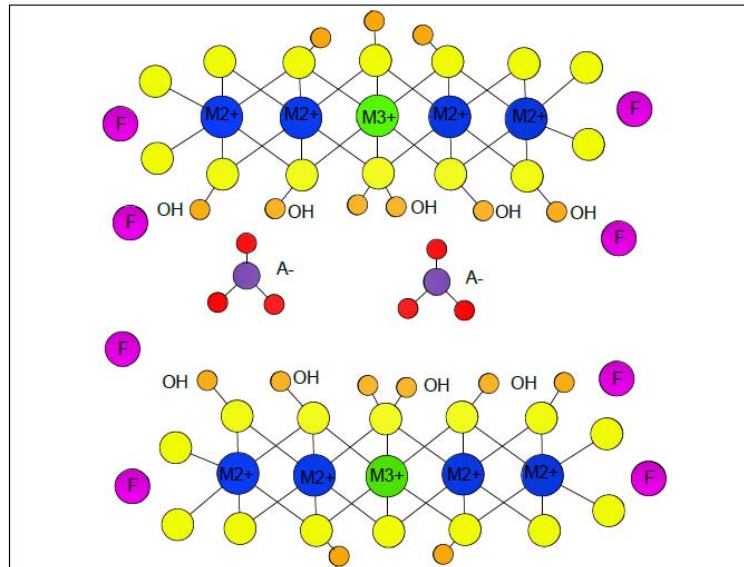


Fig. 47 Esquema donde se presenta la posible retención de iones F^- en los bordes de las láminas de hidrotalcita.

ii. Cl^-

La retención de cloruros, es un caso muy especial, ya que al cabo de 10 minutos la retención es nula. Sin embargo, después de 60 minutos se logró retener más del 65% de la concentración inicial. Debido al tamaño iónico del Cl^- (1.88 Å) y la preferencia de la hidrotalcita por los carbonatos, se puede suponer que el cloro no desplaza a los carbonatos de la HT. Por lo cual el cloro debe quedar retenido, como sucede con los fluoruros, en los bordes de las láminas, Fig. 48.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

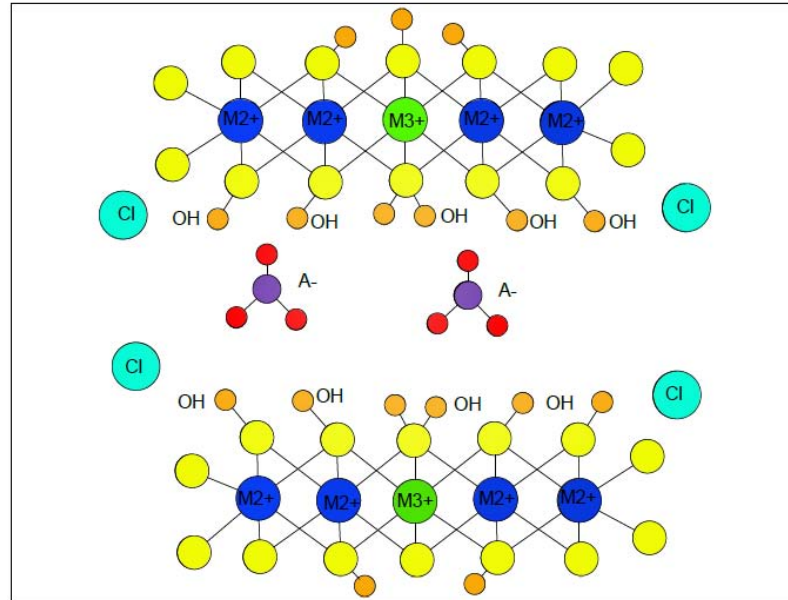


Fig. 48 Esquema donde se presenta la posible retención de iones Cl^- en los bordes de la hidrotalcita.

La razón, por la cual, el cloruro se retiene después de los 10 minutos, es que el Cl^- al ser agregado al agua, forma compuestos hidratados con las moléculas de agua (polares). Por lo tanto, el tiempo de contacto para que el cloro se retenga en la hidrotalcita debe ser largo ya que el cloruro se debe liberar de las aguas que lo rodean para interactuar con la superficie de la HT (58).



CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

- Hidrotalcita/ SiO_2
 - i. F^-

La adsorción resultó ser mejor que la de los materiales anteriores, ya que más del 50% de la concentración inicial de fluoruros, se retuvo en tan solo 25 minutos. Por DRX, se comprobó una vez más que los parámetros de red de la hidrotalcita no cambian, es decir, que los fluoruros quedan retenidos en los “labios” de la partícula, ya que es esta zona en donde la densidad de carga positiva es mayor. Desde luego, mientras mayor sea el número de ese tipo de sitios mejor será la retención. Es decir, que entre menor sea el tamaño de las partículas de hidrotalcita mejor será su desempeño en la retención de fluoruros. Como lo observamos en microscopia electrónica de barrido las partículas de hidrotalcita soportada en sílice son de orden nanométrico (tan es así que no se observan picos de difracción correspondientes a la hidrotalcita en el patrón de difracción) mientras que las de hidrotalcita pura son de orden micrométrico. Estamos en presencia de un claro efecto del tamaño de las partículas de hidrotalcita.

- ii. Cl^-

En tan solo 35 minutos el 88% del total de iones iniciales de Cl^- queda retenido. La retención se lleva a cabo, una vez más en los labios de la hidrotalcita, debido a que no muestran cambios los valores de la celda unidad. Así mismo, es conocido y en algunos casos reportado, el uso de materiales nanométricos para la adsorción (59). Este resultado parece estar en contradicción con el que reportamos en la sección anterior en donde comprobamos que hace falta un cierto tiempo para que el cloruro se libere de las moléculas de agua que lo rodean y logre entrar en contacto con la hidrotalcita. Recuérdese que la hidrotalcita que probamos es una hidrotalcita de litio aluminio mientras que ésta es de magnesio aluminio además de que el tamaño es muy distinto, aquí es posible demostrar que una HT tiene mejor retención, como se ha explicado en la bibliografía (33).

- Hidrotalcita-Hidroxiapatita
 - i. F^-

Después de 100 minutos, el material compuesto HT/HA, es la muestra que mayor cantidad de iones retuvo (96% del total de iones). La adsorción podría atribuirse a que ambos materiales, por separado, lograron una retención apreciable. Si suponemos que las propiedades adsorptivas del compuesto son el resultado de la adición de las propiedades adsorptivas de cada uno de sus componentes se puede efectuar el cálculo



CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

de la tabla 13. Tomando en consideración que el material compuesto, tiene una relación de 3:1 (HT/HA) y la adsorción de cada uno, se hace el siguiente análisis:

Tabla 14 Retención hipotética del compuesto hidrotalcita-hidroxiapatita, si la adsorción fuese aditiva.

Retención en un gramo	Cantidad de material	Total
80%	1 g	80%
82%	3 g	246%
	Total de la muestra	326%

$$326\% \rightarrow 4g \therefore 81.5\% / g \text{ de compuesto si fuese aditivo}$$

Este valor (81.5%) es el que se esperarí­a obtener al combinar ambos materiales, sin embargo, el valor obtenido fue superior. Por lo tanto, hay que atribuir la retención de fluoruros a que al unirse los dos materiales (HT e HA) se genera una cierta sinergia (60). En el compuesto la hidrotalcita resultó ser nanométrica, a diferencia de la muestra HT y además su composición es otra (no contiene litio). Por lo tanto, debido a que tiene más bordes más cargados absorbe más. Se trata, pues, de un efecto de tamaño adicionado a las propiedades intercambiadoras de ambos compuestos, hidrotalcita e hidroxiapatita.

ii. Cl^-

De igual manera, la retención de cloruro, alcanza un 90% de la concentración inicial a los 60 minutos, mostrando así que la muestra HT/HA es más efectiva que el resto de los materiales de este estudio. Se atribuyan las propiedades adsorptivas al intercambio de grupos hidroxilos por cloro, propiedad que tiene la HA. En efecto se comprueba que el cambio en los valores a, b y c de la red cristalina, era apreciable solo en la hidroxiapatita. Además, como se discutió en los casos anteriores, el cloruro se debe retener en los bordes de las nanopartículas de HT.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIÓN



CAPÍTULO 5. CONCLUSIÓN

4.3. Conclusión

El material compuesto por HT/HA es un material con grandes propiedades adsorptivas, por lo cual, puede ser considerado para el uso en la retención de fluoruros y cloruros en aguas con exceso de ambos. Queda claro, que el material conformado por hidrotalcita e hidroxiapatita retiene perfectamente cloruros y fluoruros. Por lo tanto, puede ser un excelente material adsorbente que puede ayudar a reducir la contaminación de aguas con dichos iones. Asimismo, puede llegar a tener y construir un proceso más viable, con la posible construcción de un equipo capaz de llegar a retener grandes cantidades de iones F^- y Cl^- , en donde se haga uso del material compuesto HT/HA.

Al realizar la comparación de los materiales usados en este estudio se pudo comprobar que todos son excelentes adsorbentes, sin embargo, los materiales que contienen hidrotalcita, presentan mejores propiedades adsorptivas. Se debe tomar en consideración el tamaño de partícula de la HT, debe de ser nanométrico, ya que así se logra una mayor superficie externa para retener los iones F^- y Cl^- . La hidrotalcita puede tener este tamaño debido a que se encuentra soportado en un material altamente poroso como el SiO_2 y en algún otro con propiedades como las de la hidroxiapatita, ambos materiales ayudan a que la HT, pueda encontrarse en este tamaño. Se puede suponer que todos los materiales que contengan hidrotalcita son reactivables ya que, solo se forman “enlaces” débiles o muy débiles entre el adsorbente y el F^- o el Cl^- ; en cambio los materiales que contienen HA o impurezas como en el caso de la zeolita se enlazarán fuertemente con el fluoruro y el cloruro. Se espera que en la muestra HT/HA se presenten los dos tipos de enlaces. Es importante destacar que si el F^- o el Cl^- están enlazados débilmente, el material se puede regenerar y se puede disponer del flúor o el cloro desorbido para otros propósitos. En el caso de los materiales comparados en esta tesis, se puede concluir que:

- La zeolita natural, no es un buen material para la adsorción de los iones F^- y Cl^- , aunque en la experimentación de este trabajo llego a retener un 63% de estos iones. Se debe entender que la adsorción depende de la proporción de material no zeolítico, o sea del material amorfo que varía tanto en composición como en cantidad, dependiendo del origen de la muestra.
- Un material nanométrico (dividido) es un material con mayor adsorción.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIÓN

- El material HT/HA es el que resultó tener mayor retención a tiempos largos (**96%**) y a cortos el HT/ SiO_2 (**75%**). Este desempeño se atribuyó, en ambos casos, ante todo, a la presencia de hidrotalcita nanométrica.

Se puede establecer una secuencia de los materiales estudiados en función de la retención de iones fluoruros y cloruros, como se muestra en la siguiente figura, Fig. 49:

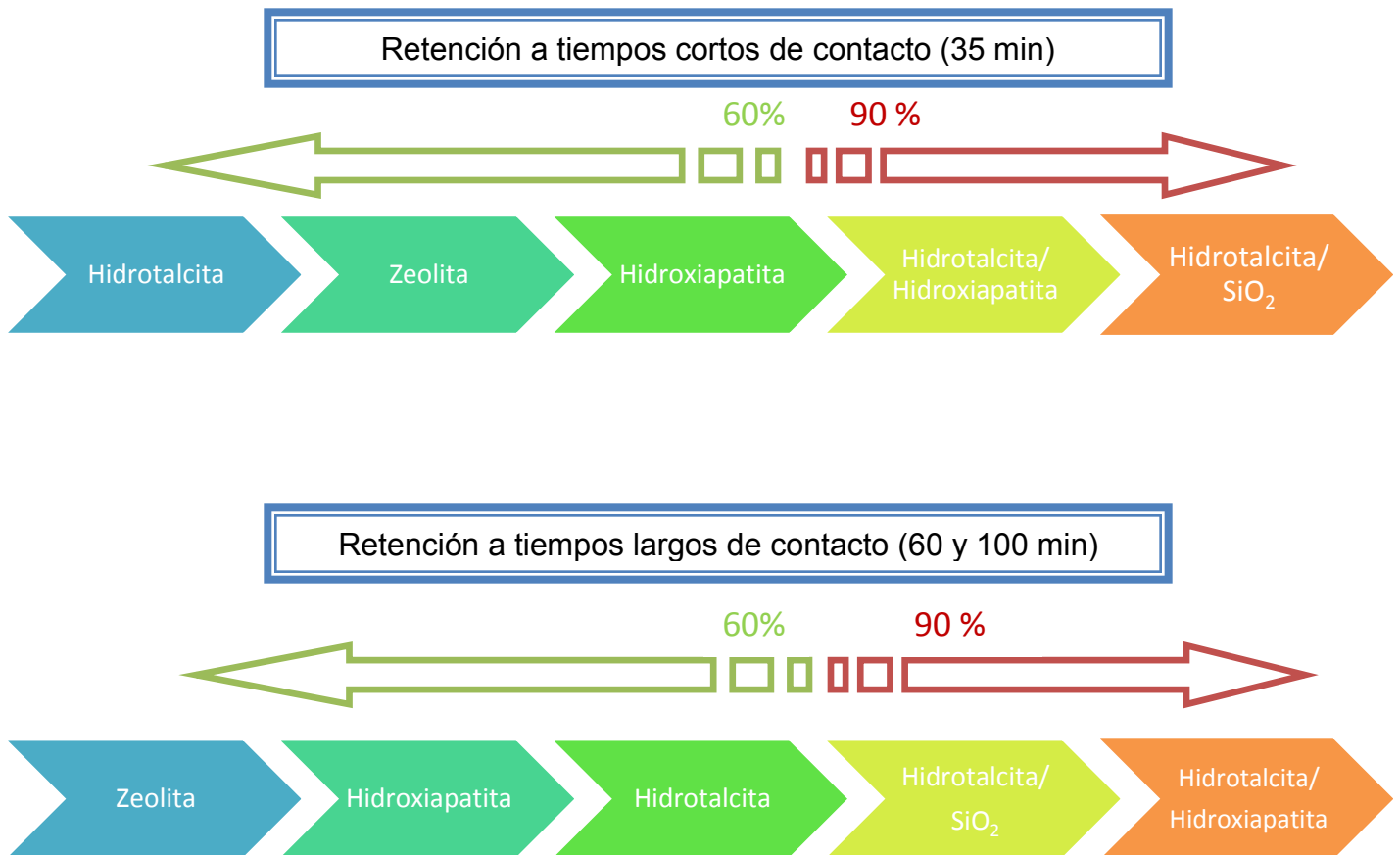


Fig. 49 Esquema de retención en los materiales analizados en función del tiempo.



CAPÍTULO 5. CONCLUSIÓN

Para finalizar, en el esquema muestra como el material compuesto HT/HA, llega a retener mayor cantidad de fluoruros y cloruros tanto en tiempos cortos como largos, exponiendo una cualidad más de este material.



ANEXOS

ANEXO 1 FAMILIA DE ZEOLITAS

Grupo de la Natronila

Presentan una estructura basada en la unión de los tetraedros formando cadenas. Por esta razón estas zeolitas presentan un hábito tabular. Son conocidas como el grupo C-4/T1.

Tabla 15 Grupo de la Natronila

Zeolita	Número de tetraedros por celda	Relación Si/Al	Fórmula	Volumen de poro
Edigtonita	10	1-2	$Ba_{16}(Al_4Si_6O_{20})6H_2O$	0.35
Mesolita	120	1-2	$Na_2Ca_2(Si_9Al_6O_{30})8H_2O$	
Thomsonita	40	1-2	$Na_4Ca_8(Al_{20}Si_{20}O_{80})24H_2O$	0.32
Scolecita	40	1-2	$Ca(Si_2Al_2O_{10})3H_2O$	
Natrolita	40	1-2	$Na_{16}(Al_{16}Si_{24}O_{80})6H_2O$	0.21
Gonnardita	20	1-2	$(Na, Ca)_2(Si, Al_5O_{10})3H_2O$	

Grupo de la Analcima

Presentan una estructura basada en la unión de los tetraedros formando láminas en las que la celdilla tiene una estructura cuadrada. Se denominan como el grupo C-4/C-4.

Tabla 16 Grupo de la Analcima

Zeolita	Número de tetraedros por celda	Relación Si/Al	Fórmula	Volumen de poro
Analcima	48	1-3	$Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96})6H_2O$	0.18



ANEXOS

Leucita	48	1-3	$K_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96})$	0.18
Wairakita	48	1-3	$Ca_8(Al_{16}Si_{32}O_{96})16H_2O$	0

Grupo de la Laumontita

Esta clase de zeolita presenta una estructura similar a las del grupo de la analcima. Se conoce como el grupo C-8

Tabla 17 Grupo de la Laumontita

Zeolita	Número de tetraedros por celda	Relación Si/Al	Fórmula	Volumen de poro
Laumontita	24	1-2	$Ca_4(Al_8Si_{16}O_{48})16H_2O$	0.35

Grupo de la Filipsita

El tipo de estructura que presenta es en cadenas con anillos en zig-zag, estas cadenas a su vez se unen de dos. Se conoce como el grupo C-4

Tabla 18 Grupo de la Filipsita

Zeolita	Número de tetraedros por celda	Relación Si/Al	Fórmula	Volumen de poro
Filipsita	16	1-3	$(K, Na)_5(Al_5Si_{11}O_{52})10H_2O$	0.30
Yugawaralita	16	1-3	$Ca(Si_6Al_2O_{16})4H_2O$	
Garronita	16	1-3	$NaCa_{2.5}(Al_6Si_{10}O_{32})14H_2O$	0.41
Harmotoma	16	1-3	$Ba_2(Si_{12}Al_4O_{32})12H_2O$	
Amicita	16	1-3	$K_2Na_2(Al_4Si_4O_{16})5H_2O$	



ANEXOS

Gismondita	16	1-3	$Ca_4(Al_8Si_8O_{32})16H_2O$	0.47
Merlionita	32	1-3	$(K, Ca, Mg)_2((Al, Si)_{36}O_{72})28H_2O$	

Grupo de la Chabasita

La celdilla unidad de esta zeolita presenta una estructura cúbica, además presenta grandes huecos de geometría octaédrica. Grupo C-6.

Tabla 19 Grupo de la Chabasita

Zeolita	Número de tetraedros por celda	Relación Si/Al	Fórmula	Volumen de poro
Chabasita	36	2.5-4	$Ca_2(Al_4Si_8O_{24})13H_2O$	0.48
Sodalita	12	2.5-4	$Na_4(Si_3Al_3O_{12})Cl$	
Cancriñita	12	2.5-4	$(Na, Ca)_8(Al_6Si_6O_{24})(CO_3, SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	
Erionita	36	2.5-4	$(Ca, Mg, Na, K)_{4.5}(Al, Si)_{27}O_{72})18H_2O$	0.36
Ofreita	18	2.5-4	$(K, Ca)_5(Al_{10}Si_{26}O_{72})30H_2O$	
Gmelita	24	2.5-4	$(Na_2, Ca)(Al_2Si_4O_{12})6H_2O$	
Liotita	36	2.5-4	$(Na, K)_{16}(Ca_8)(Si_{18}Al_{18}O_{72})(SO_4)_5Cl_4$	
Mazzita	36	2.5-4	$K_2CaMg_2((Al, Si)_{36}O_{72})28H_2O$	
Levynita	54	2.5-4	$(Ca, Na_2, K_2)(Al_2Si_4O_{12})6H_2O$	
Aghanita	48	2.5-4	$(Na, Ca)_{32}((Si, Al)_{48}O_{96})(SO_4)_{5,3}CO_3Cl_2)4H_2O$	



ANEXOS

Grupo de la Modernita

Este grupo presenta una estructura laminar, en la que aparecen anillos formados por seis tetraedros, a su vez se unen las láminas unas con otras. Se conoce como el grupo C-8/T-1.

Tabla 20 Grupo de la Modernita

Zeolita	Número de tetraedros por celda	Relación Si/Al	Fórmula	Volumen de poro
Modernita	48	4-7	$Na_8(Al_8Si_{40}O_{96})24H_2O$	0.26
Ferrierita	36	4-7	$Na_{1.5}Mg_2(Al_{5.5}Si_{30.5}O_{72})18H_2O$	0.24
Deschiardita	24	4-7	$(Ca, Na_2, K_2)(Al_5Si_{10}O_{38})35H_2O$	
Epistilbita	24	4-7	$Ca_5(Al_6Si_{18}O_{48})16H_2O$	0.34

Grupo de la Faujasita

Presenta una estructura en cuboctaedros. Es conocido como el grupo C-6/C-6.

Tabla 21 Grupo de la Faujasita

Zeolita	Número de tetraedros por celda	Relación Si/Al	Fórmula	Volumen de poro
Faujasita	192	1-3	$Na_{12}Ca_{12}Mg_{11}(Al_{59}Si_{155}O_{384})26H_2O$	0.53
Paulingita	672	1-3	$(K, Na)_2Ca(Si_{13}Al_4O_{34})13H_2O$	



ANEXOS

Grupo de la Heulandita

Tabla 22 Grupo de la Heulandita

Zeolita	Número de tetraedros por celda	Relación Si/Al	Fórmula	Volumen de por
Heulandita	36	2.5-5	$Ca_4(Al_8Si_{28}O_{72})24H_2O$	0.35
Brewsterita	16	2.5-5	$(Sr, Ba, Ca)_2(Al_2Si_6O_{16})5H_2O$	
Estilbita	72	2.5-5	$Na_2Ca_4(Al_{10}Si_{26}O_{72})32H_2O$	0.38
Estellearita	72	2.5-5		
Barretita	72	2.5-5	$(K, Na, Ca)(Al_2Si_7O_{18})7H_2O$	
Clinoptilolita	48	2.5-5	$Na_6(Al_6Si_{30}O_{72})24H_2O$	0.34



ANEXO 2 FUERZA IÓNICA

La fuerza iónica es una medida de la intensidad del campo eléctrico en una solución y puede expresarse como:

$$\mu = 1/2 \sum c_i z_i^2$$

Donde z_i es la valencia del ión i . El coeficiente de actividad iónica media es función de la fuerza iónica, lo mismo que otros fenómenos diversos como las solubilidades de sustancias poco solubles, la rapidez de las reacciones iónicas, los efectos de las sales sobre el pH de las soluciones tamponadas (buffers), etc.

Para los electrólitos de cationes y aniones monovalentes (llamados electrólitos monovalentes o electrólitos 1-1), la fuerza iónica es idéntica a la molaridad. Para los electrólitos de cationes bivalentes y aniones monovalentes (electrólitos bimonovalentes 2-1), o de cationes monovalentes y aniones bivalentes (electrólitos monobivalentes 1-2), la fuerza iónica es tres veces la molaridad. Para los electrólitos de cationes y aniones bivalentes (electrólitos bibivalentes 2-2), la fuerza iónica es cuatro veces la molaridad.

La fuerza iónica de una solución que contiene más de un electrólito es la suma de las fuerzas iónicas de las sales individuales que la componen. Por ejemplo, la fuerza iónica de una solución que contiene $NaCl$, Na_2SO_4 , $MgCl_2$ y $MgSO_4$, todos en concentraciones 0.1 M, es de 1.1. (61)



ANEXOS

ANEXO 3 TECTOSILICATOS

Aproximadamente el 64% de la corteza terrestre está constituida por minerales formados alrededor de un armazón tridimensional de tetraedros SiO_4 enlazados, estos minerales pertenecen a la clase de los tectosilicatos los que todos los iones oxígeno de cada tetraedro SiO_4 están compartiendo con los tetraedros vecinos dando lugar a una estructura con fuertes enlaces, en la que la relación Si : O es 1 : 2 (62).

TECTOSILICATOS	
Grupo SiO_2	
Cuarzo	SiO_2
Tridimita	
Cristobalita	
Ópalo	$SiO_2 \cdot nH_2O$
Grupo de los feldespatos	
<i>Serie de los feldespatos potásicos</i>	
Microclina	$KAlSi_3O_8$
Ortosa	
Sanidina	
<i>Feldespatos plagioclasas</i>	
Albita	$NaAlSi_3O_8$
Anortita	$CaAl_2Si_2O_8$
Grupo de los feldespatoides	
Leucita	$KAlSi_2O_6$
Nefelina	$(Na, K)AlSiO_4$
Sodalita	$Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$
Lazurita	$(Na, Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4, S, Cl)_2$
Petalita	$LiAlSi_4O_{10}$
Serie de las escapolitas	
Marialita	$Na_8(AlSi_3O_8)_6(Cl_2, CO_2, SO_2)$
Meionita	$Ca_8(Al_2Si_2O_8)_6(Cl_2, CO_2, SO_2)$
Analcima	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$
Grupo de las zeolitas	
Natrolita	$Na_2Al_2Si_7O_{19} \cdot 2H_2O$
Chabazita	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$
Heulandita	$CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$
Estilbita	$NaCa_2Al_3Si_7O_{36} \cdot 14H_2O$

Fig. 50 Grupo de los Tectosilicatos

AGRADECIMIENTOS:

Mtra. Adriana Tejeda y Dr. Omar Novelo, por su ayuda en la caracterización de los materiales en DRX y EDS, respectivamente.

Dr. Geolar Fetter, Véronica Segura, Franchescoli Velázquez y compañeros de la BUAP, por su incondicional ayuda en mi estancia en la ciudad de Puebla.



BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

1. *Mg Al Li Mixed Oxides Derived from Hydrotalcite for Catalytic Transesterification*. **S. Castro, Cinthia, y otros, y otros**. s.l. : Springer Science, 2011.
2. *Small-angle X-Ray scattering study of oil- and deposit-asphaltene solutions*. **Consultchi, A., Bosch, P. y Lara, V.H.** s.l. : Springer-Verlag, 2002.
3. **Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad**. Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad. [En línea] Gobierno de España, 2003. [Citado el: 23 de Octubre de 2013.] <http://www.msssi.gob.es/ca/profesionales/saludPublica/saludAmbLaboral/calidadAguas/legNacional.htm>.
4. **Gutiérrez P., René**. *El flúor: esbozo histórico de su aislamiento*. Universidad Autónoma de Puebla : Unidad de Investigación en Síntesis Orgánica, 2008.
5. *Fluoride in drinking water and defluoridation of water*. **Jagtap, S., y otros, y otros**. 4, 2012, Chemical reviews, Vol. 112, págs. 2454-2466.
6. **Hull, Derek**. *An Introduction to Composite Materials*. Barcelona : Reverté, 1987.
7. **Torrens, M. H.** *Química del flúor*. México, Distrito Federal : División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.
8. **Agrícola, G.** *Bermannus sine de re metallica, en la sección: "De ortu et causis subterraneorum"*. Basilea : s.n., 1558.
9. **Trifonov, D.N. Trinov, D.V.** *Cómo fueron descubiertos los elementos químicos*. Moscú : MIR, 1984.
10. *Traité de Chimie Minerale*. **H.Moissan**. París : s.n., 1904, Vol. 1, págs. 64-65.
11. *Mémoires de l'Académie des Sciences de Stockholm*. **Scheele, K.** 1771.
12. *Journal de Physique, de Chimie et de Histoire Naturelle*. **K., Scheele**. 1771, Vol. 2, pág. 473.
13. *Annales de Chimies et de Physique*. **Gay-Lussac, J. y Thenard, L.** 1809, Vol. 69, pág. 204.
14. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. **Davy, H.** 1813, Vol. 103, pág. 263.
15. **Green Facts**. Facts on Health and the Environment. [En línea] Green Facts, 2001. [Citado el: 30 de Abril de 2015.] <http://www.greenfacts.org/es/fluoruros/>.



BIBLIOGRAFÍA

16. **Elvers, B.** *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Nueva York : Editorial VCH, 1989.
17. *Defluoridation of water using inexpensive adsorbents.* **Jamode, A V., Sapkal, V. S. y Jamode, V. S.** 5, 2013, Journal Of Indian Institute Of Science, Vol. 84, pág. 163.
18. **PRTR España.** Coruros (CL Total). [En línea] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. [Citado el: 12 de MAYO de 2015.] <http://www.prtr-es.es/Cloruros-Cl-total,15666,11,2007.html>.
19. **Fertilizer.** El cloruro en las Plantas, Agua y Suelo. [En línea] Smart Fertilizer, 2013. [Citado el: 12 de MAYO de 2015.] <http://www.smart-fertilizer.com/articulos/cloruro>.
20. *La hidroxiapatita, su importancia en los tejidos mineralizados y su aplicación biomédica.* **García Garduño, Margarita Victoria y Reyes Gasga, José.** 2, 2006, Revista especializada en Ciencias Químico-Biológicas, Vol. 9, págs. 90-95.
21. *Cinnabar in Mesoamerica: poisoning or mortuary ritual?* **Avila, Alfonso, y otros, y otros.** 2014, Journal of Archaeological Science, Vol. 49, págs. 48-56.
22. *Visualización cristalográfica de la hidroxiapatita.* **Gómez Ortega, José Luis, Elizondo Villareal, Nora y Guerrero Villa, Héctor Martín.** 24, 2004, Ingenierías, Vol. 7, págs. 46-50.
23. —. **Gómez Ortega, José Luis, Elizondo Villarreal, Nora y Guerrero Villa, Héctor Martín.** 24, Nuevo León : Facultad de Ciencias Fisico Matemáticas UANL, 2004, Vol. 7.
24. *Caracterización estructural y morfológica de hidroxiapatita nanoestructurada: estudio comparativo de diferentes métodos de síntesis.* **Martínez Valencia, A. B. y Esparza-Ponce, H. E.** 4, 2008, Superficies y vacío, Vol. 21, págs. 18-21.
25. **AzoNetwork.** Azo Materials. [En línea] Azo Network, 23 de Febrero de 2001. [Citado el: 19 de Marzo de 2014.] <http://www.azom.com/article.aspx?articleid=107>.
26. **Ocaña Zarceño, María de los Ángeles.** *Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica.* Madrid : Universidad Complutense de Madrid , 2005.
27. *Hidrotalcitas: precursores de materiales adsorbentes de SOX.* **López Salinas, E. y Pedraza, F.** 2004, Instituto Mexicano del Petróleo.
28. *Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review.* **Gogh, K., Lim, T. y Dong, Z.** 2008, Water Res., págs. 1343-1368.



BIBLIOGRAFÍA

29. *Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products*. **Wang, H., y otros, y otros**. 2007, Appl. Clay Sci., Vol. 35, págs. 59-66.
30. *Sorption of fluoride ions from aqueous solutions and well drinking water by thermally treated hydrotalcite*. **Díaz-Nava, C., Solache Ríos, M. y Olguin, M. T.** 2003, Sep. Sci. Technol., Vol. 38, págs. 131-147.
31. *Defluoridation of drinking water using adsorption processes*. **Loganathan, P., y otros, y otros**. 2013, Journal of hazardous materials, Vol. 248, págs. 1-19.
32. *Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides*. **Lv, L., y otros, y otros**. 2006, Journal Hazard. Mater, Vol. B133, págs. 119-128.
33. *Synthesis and Structure of the Gibbsite Intercalation Compounds [LiAl₂(OH)₆]X {X = Cl, Br, NO₃} and [LiAl₂(OH)₆]Cl·H₂O Using Synchrotron X-ray and Neutron Powder Diffraction*. **Besserguenev, A. V., y otros, y otros**. 1997, Chem. Mater, Vol. 9, pág. 241.
34. *Structural Analysis and CO₂ Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates (Li_{2+x}CuO_{2+x/2})*. **Palacios Romero, Luis M., Lima, Enrique y Pfeiffer, Heriberto**. 1, 2009, J. Phys. Chem., Vol. 113, págs. 193-198.
35. **Bosch, Pedro y Schifter, Isaac**. *La zeolita una piedra que hierve*. Distrito Federal : Fondo de Cultura Económica , 1998.
36. **Harris, Bryan**. *Engineering Composite Materials*. Londres : The Institute of Materials, 1999.
37. **Stupenengo, Franco**. *Materiales y materias primas*. Buenos Aires : Instituti Nacional de Educación Tecnológica, 2011.
38. *Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties*. **Sato, T., y otros, y otros**. 2, 1988, Reactivity of solids, Vol. 5, págs. 219-228.
39. *Synthesis of hydrotalcite with high layer charge for CO₂ adsorbent*. **Yamamoto, T., y otros, y otros**. 6, 1995, Energy conversion and management, Vol. 36, págs. 637-640.
40. *Producción de sílice mesoporosa empleando monoestereato de glicerol como porógeno oleoquímico*. **D. Peña, Juan, y otros, y otros**. 6, 2009, Información Tecnológica, Vol. 20, págs. 67-74.
41. *Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela*. **Arellano, Nohemí, y otros, y otros**. 2, 2008, Ciencia , Vol. 16, págs. 226-233.



BIBLIOGRAFÍA

42. **Esquivel Merino, María Dolores.** *Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícos*. Córdoba : Facultad de Ciencias Departamento de Química Orgánica, 2011.
43. **EPA.** Method 9214 Potentiometric Determination of fluoride in aqueous samples with ion-selective electrode. [En línea] Diciembre de 1996 . [Citado el: 14 de Febrero de 2014.]
<http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9214.pdf>.
44. —. Method Potentiometric Determination of chloride in aqueous samples with ion-selective electrode. [En línea] Diciembre de 1996. [Citado el: 14 de Febrero de 2014.]
<http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9212.pdf>.
45. *Refinement of the synthetic hydroxyapatite cell parameters.* **Bhatnagar, V. M.** 1969, Contr. Mineral and Petro, Vol. 22, págs. 375-378.
46. **Mindat.** Clinoptilolite-Ca. [En línea] Mindat.org, 1993. [Citado el: 13 de Diciembre de 2014.]
<http://www.mindat.org/min-6882.html>.
47. *Clinoptilolite from Patagonia: the relationship between clinoptilolite and heulandite.* **Mason, B. y Sand, L. B.** 1960, Vol. 45.
48. *Defluoridation of water by adsorption on fly ash.* **Chaturvedi, A. K., y otros, y otros.** 1, 1990, Water, air and soil pollution, Vol. 49, págs. 51-61.
49. *Natural Zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water.* **Gomez-Hotigüela, L., y otros, y otros.** 2013, Separation and purification Technology, Vol. 120, págs. 224-229.
50. *Adsorption of sulfate and chloride ions on aluminum.* **Kolics, A., Polkinghome, J. C. y Wieckwski, A.** 18, 1998, Electrochimica Acta, Vol. 43, págs. 2605-2618.
51. **Oliveira, Cristiane da Rosa y Rubio, Jorge.** Adsorption of ions into treated natural zeolite. [En línea] oct/dec de 2007. [Citado el: 18 de noviembre de 2014.]
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392007000400014.
52. *Preparation and characterization of fluoride-substituted apatites.* **Jha, L. J., y otros, y otros.** 4, 1997, Journal of materials science: materials in Medicine, Vol. 8, págs. 185-191.
53. *The product of the reaction between stannous fluoride and hydroxyapatite.* **Jordan, T. H., y otros, y otros.** 3, 1971, Archives of oral biology, Vol. 16, págs. 241-246.
54. *An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions.* **Reichert, J. y Binner, J. G.P.** 5, 1996, Journal of materials science, Vol. 31, págs. 1231-1241.



BIBLIOGRAFÍA

55. *Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite*. **Jiménez-Reyes, M. y Solache-Ríos, M.** 1, 2010, *Journal of hazardous materials*, Vol. 180, págs. 297-302.
56. *Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds*. **Miyata, S.** 4, 1983, *Clays Clay Miner*, Vol. 31, págs. 305-311.
57. *Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites*. **Chalet, L., y otros, y otros.** 3, 1996, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 111, págs. 167-175.
58. **Mountain Empire Community College.** Wasterwater Treatment Plant Operation. [En línea] VCCS. [Citado el: 5 de Noviembre de 2014.] <http://water.me.vccs.edu/courses/ENV149/>.
59. *% Nanoscale Imaging of Molecular Adsorption of Metal Complexes on the Surface of a Hydrotalcite Crystal*. **Yao, K., y otros, y otros.** 9, 1998, *Langmuir*, Vol. 14, págs. 2410-2414.
60. **Hernández Turcios, Marvin Alfredo.** *Las comunicaciones interpersonales como herramientas para sinergia en la cututa organizacional a los docentes de la escuelade ciencias de la comunicación* . Guatemala : Universidad de San Carlos de Guatemala, 2005.
61. **Remington: The Science and Practice of Pharmacy.** *Remington Farmacia.* Montevideo : Médica Panamericana S.A. , 2000. 20.
62. **Cornelis, Klein y Cornelius, S. Hurlbut.** *Manual de Minerología.* España : Reverté, 1997. 4.
63. **Elementos.** Elementos de la tabla periódica y sus propiedades. [En línea] [Citado el: 11 de Febrero de 2014.] <http://elementos.org.es/fluor>.
64. **(EPA), Enviromental Protection Agency.** Chemical Profile and Emergency First Aid Treatment Guide for Chlorine. [En línea] EPA. [Citado el: 23 de Febrero de 2013.] yosemite.epa.gov/oswer/ceppoehs.nsf/Alphabetical.Results?Openview&Star=30.
65. **Lenntech.** Water Treatment Solutions. [En línea] Lenntech, 1998. [Citado el: 25 de Julio de 2014.] <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/li.htm#ixzz3BS4yVJte>.
66. **VLP Comunicaciones.** Litio. [En línea] VLP, 2012. [Citado el: 25 de Julio de 2014.] [http://lithiumsite.com/facts2%20\(2\).html](http://lithiumsite.com/facts2%20(2).html).
67. *Características Cristalooquímicas de la Hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas*. **Lonño, Marta Elena, Echavarría, Alejandro y de la Calle, Francenith.** 5, 2006, *Revista EIA*, págs. 109-118.



BIBLIOGRAFÍA

68. *Defluoridation of water by adsorption on fly ash*. **Chaturvedi, A. K., y otros, y otros.** 1-2, 1990, Water, Air and soil pollution, Vol. 49, págs. 51-161.
69. **Lenntech.** Water Treatment Solutions. [En línea] Lenntech B.V., 1998. [Citado el: 23 de Febrero de 2014.] <http://www.lenntech.es/procesos/desinfeccion/quimica/desinfectantes-cloro.htm>.
70. *Estructura química de las zeolitas así como sus aplicaciones industriales*. **Ruíz Hidalgo, Javier.** 6, 2011, Innovación y experiencias, Vol. 45.
71. **D. Callister, William.** *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Barcelona : Reverté, 2007.
72. **Dullien F., A. L.** *Porous media fluid transport and pore structure*. San Diego : Academic Press, 1992.
73. **Benavente, D.** *Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales*. Alicante, España : Universidad de Alicante.
74. *Defluoridation of water using as-synthesized Zn/Al/Cl anionic clay adsorbent: equilibrium and regeneration studies*. **Mandal, S. y Mayadevi, S.** 1, 2009, Journal of hazardous material, Vol. 167, págs. 873-879.
75. *Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita sintetizados por irradiación de microondas*. **Rivera-Ortega, J. A., Fetter, G. y Bosch Giral, P.** 3, 2006, Revista mexicana de Ingeniería Química, Vol. 5, págs. 263-268.
76. *Natural Zeolites in Water Treatment-How Effective is Their Use*. **Margeta, Karmen, y otros, y otros.** 2013, INTECH, págs. 82-112.
77. *Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxide: equilibrium and kinetic studies*. **Lv, L., y otros, y otros.** 2006, Water Research Vol 40, págs. 735-743.
78. *Adsorción de Nd, Pm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb y Lu en hidroxiapatita en medio tartrato de sodio*. **de Oca, F. G.G.M. y Guzmán, F. M.** de Oca, F. G. G. M., & Guzmán, F. M. Adsorción de Nd, Pm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb y Lu en Memorias del XLI Congreso Mexicano de Química, Vol. 24, págs. 1-8.
79. *An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions*. **Reichert, J. y Binner, J. G.P.** 5, 1996, Journal of materials science, Vol. 31, págs. 1231-1241.