



# **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA**

**PROGRAMAS MULTIDISCIPLINARIOS DE POSGRADO EN CIENCIAS  
AMBIENTALES**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

## **MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PREPARACIÓN Y MODIFICACIÓN DE CARBONES DE HUESO PARA LA  
REMOCIÓN DE FLUORUROS EN SOLUCIÓN ACUOSA**

PRESENTA:

**L. Q. LEONARDO DANIEL TOVAR GARCÍA**

**DIRECTOR DE TESIS:**

DR. NAHUM ANDRÉS MEDELLÍN CASTILLO

**ASESORES:**

DRA. MARÍA DEOGRACIAS ORTIZ PÉREZ

DRA. CANDY CARRANZA ALVAREZ

**08 DE DICIEMBRE DE 2014**

## **CRÉDITOS INSTITUCIONALES**

**PROYECTO REALIZADO EN:**

**Facultad de Ingeniería, Centro de Investigación y Estudios de Posgrado y el  
Laboratorio de Investigación y Tratamiento de Aguas Residuales**

**CON FINANCIAMIENTO DE:**

**PROMEP/103.5/12/3953**

**A TRAVÉS DEL PROYECTO DENOMINADO:**

**Uso de semilla de chile como biosorbente en la remoción de metales  
pesados tóxicos presentes en solución acuosa**

**AGRADEZCO A CONACyT EL OTORGAMIENTO DE LA BECA-TESIS**

**Becario No. 278138**

**LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES RECIBE APOYO ATRAVÉS  
DEL PROGRAMA NACIONAL DE POSGRADOS DE CALIDAD (PNPC)**

## **AGRADECIMIENTOS**

A dios por haberme permitido obtener un logro más en mi vida y por brindarme la bendición de conservar a toda mi familia para que puedan ver este gran alcance.

A mis padres Rolando Tovar Martínez y Lorena García Pineda a quienes les debo todo lo que soy, por apoyarme en todo momento a lo largo de este camino y que con su amor me han dado fuerzas a pesar de la distancia.

A mi hermana Mayra por ser una gran amiga en mi vida y con quien he compartido muchas experiencias en toda mi vida de estudiante y que también me ha apoyado en este largo camino.

A mis tíos Rosemberg Tovar Martínez y Aracely Carrillo Coronado quienes también me han apoyado incondicionalmente en todo momento y cuyo cariño siempre ha estado presente.

A toda mi familia en Monclova y Saltillo quienes también me han brindado apoyo y cariño en diversas formas para superar todos los retos del día a día.

A mi asesor Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto que hoy concluye, le agradezco de manera sincera el apoyo académico y profesional que me ha proporcionado a través del desarrollo de esta experiencia ya que sin ello este proyecto no se hubiera logrado de la manera en la que hoy termina y que gracias a todo lo que me brindo he crecido de manera profesional, muchas gracias.

A mi comité académico integrado por la Dra. María Deogracias Ortiz Pérez y la Dra. Candy Carranza Álvarez quienes también me brindaron un gran apoyo profesional y académico durante este proyecto y que gracias a ello he crecido como profesional.

## **AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO**

A las L.Q. Laura Guadalupe Hernández de la Rosa y L.Q. Gloria Korina Loredo Martínez por su apoyo en la realización de los análisis de contenido elemental por medio de Absorción Atómica en el laboratorio de Servicios Analíticos e Investigación.

Al Dr. Aragón Piña Antonio por su tiempo dedicado para la realización de los análisis por medio de Microscopía Electrónica de Barrido en el Instituto de Metalurgia.

Al M en C. Francisco Galindo Murillo por su cooperación en la realización de los estudios de Difracción de Rayos X de los carbones de hueso en el Instituto de Metalurgia.

Al I.Q. Pedro Coronado Oyervide por su apoyo en los estudios de determinación de la concentración de los sitios activos así como de los análisis termogravimétricos de los materiales en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas.

Al Dr. Leyva Ramos Roberto y a la Q.F.B. Mendoza Barrón Jovita por permitirme el uso de las instalaciones y equipos del laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas así como asesoría técnica durante mi proyecto.

A la Dra. María Elena García Arreola por los análisis de contenido elemental por medio de ICP en el laboratorio de Geoquímica del Instituto de Geología.

A la Dra. Padilla Ortega Erika por su apoyo en los análisis de Difracción de Rayos X.

Al M. en C. Saúl Enrique Escoto Chávez por su apoyo en la realización de los estudios de Infrarrojo de los carbones de hueso en el laboratorio de Ciencias Ambientales.

Al Dr. Ocampo Pérez Raúl por su apoyo en el desarrollo de métodos de síntesis de los carbones empleados así como en la interpretación de resultados.

# ÍNDICE

---

	Página
Índice	i
Índice de Tablas	iv
Índice de Figuras	vi
Resumen	viii
Abstract	xi
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. MARCO TEORICO</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Química del flúor</b>	5
<b>2.2 La presencia de fluoruros en agua</b>	6
<b>2.3 Generalidades de los fluoruros en la salud</b>	7
<b>2.3.1 Beneficios para la salud por el consumo de fluoruros</b>	8
<b>2.3.2 Efectos adversos de los fluoruros en la salud</b>	9
<b>2.3.3 Mecanismos de acción de los fluoruros en el cuerpo humano</b>	11
<b>2.3.3.1 Absorción</b>	11
<b>2.3.3.2 Distribución</b>	11
<b>2.3.3.3 Excreción</b>	12
<b>2.4 Políticas de control de fluoruros a nivel mundial</b>	12
<b>2.5 Leyes de control de fluoruros en México</b>	14
<b>2.6 La remoción de fluoruros de soluciones acuosas</b>	15
<b>2.7 El fenómeno de adsorción</b>	17
<b>2.8 La isoterma de adsorción</b>	18
<b>2.8.1 Isoterma de Langmuir</b>	18
<b>2.8.2 Isoterma de Freundlich</b>	19
<b>2.8.3 Isoterma de Prausnitz-Radke</b>	20
<b>2.9 La adsorción de fluoruros</b>	20
<b>2.9.1 Mecanismos de adsorción de fluoruros</b>	21
<b>2.9.2 Materiales adsorbentes de fluoruros</b>	21
<b>2.9.3 Estudios de adsorción de fluoruros</b>	22
<b>2.10 El carbón de hueso como adsorbente de contaminantes</b>	24
<b>2.10.1 El carbón de hueso como adsorbente de fluoruros</b>	25
<b>2.11 Preparación y modificaciones al carbón de hueso</b>	27
<b>3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA</b>	<b>30</b>
<b>4. JUSTIFICACIÓN</b>	<b>32</b>

# ÍNDICE

---

<b>5. OBJETIVOS</b>	
5.1 Objetivo General	34
5.2 Objetivos Especificos	34
<b>6. EQUIPOS Y REACTIVOS</b>	36
6.1 Hueso de res	36
6.2 Carbón de hueso comercial	36
6.3 Reactivos y soluciones valoradas	37
6.4 Soluciones patrón y de reactivo	37
6.5 Equipo analítico y de laboratorio	38
6.6 Adsorbedor experimental en lote	40
<b>7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	41
7.1 Pretratamiento de los huesos de res	41
7.2 Carbonización de los huesos de res	41
7.3 Pretratamiento del carbón de hueso comercial	42
7.4 Modificación de los carbones de hueso	42
7.5 Método para la obtención de los datos experimentales de las isotermas de adsorción de fluoruros	42
7.6 Procedimiento para el análisis de fluoruro en solución acuosa	44
7.7 Análisis por fisorción de nitrógeno	45
7.8 Caracterización por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	47
7.9 Caracterización por medio de Espectroscopia Infrarroja (IR)	48
7.10 Caracterización por medio de Difracción de Rayos X (DRX)	49
7.11 Análisis Termogravimétrico	49
7.12 Concentración de sitios activos	50
<b>8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	52
Introducción al Capítulo 8	52
8.1 Propiedades de textura de los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio	53
8.2 Punto de carga cero (PCC) de los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio	55
8.3 Caracterización de los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio por medio de Espectroscopia Infrarroja (IR)	56
8.4 Caracterización de los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio por medio de Difracción de Rayos X (DRX)	66
8.5 Análisis termogravimétrico de los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio	71
8.6 Composición química de los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio	77
8.7 Determinación de los sitios activos de diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio	78
8.8 Análisis por medio de Microscopía Electrónica de Barrido	79
8.9 Determinación de la concentración de fluoruro en solución acuosa	84

# ÍNDICE

---

8.10	Cálculo de la masa del fluoruro adsorbido sobre los diferentes carbones	85
8.11	Datos experimentales de las isotermas de adsorción de fluoruro sobre los diferentes carbones de hueso comerciales	86
8.12	Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro sobre los diferentes carbones de hueso sintetizados en este estudio	86
8.13	Isotermas y capacidades de adsorción de los diferentes carbones de hueso sintetizados en este estudio para remover fluoruro	96
8.13.1	<i>Efecto del pH en las isotermas de adsorción de fluoruros sobre los carbones de hueso comerciales CHN, CHM0.5N y CHM1.0N</i>	96
8.13.2	<i>Efecto de la temperatura en las isotermas de adsorción de fluoruros sobre los carbones de hueso comerciales CHN, CHM0.5N y CHM1.0N</i>	99
8.13.3	<i>Comparativo de las capacidades de adsorción de fluoruros de los carbones de hueso sintetizados en este estudio</i>	102
8.13.4	<i>Efecto del pH en las isotermas de adsorción de fluoruros sobre el carbón de hueso Gy</i>	104
8.13.5	<i>Efecto de la temperatura en las isotermas de adsorción de fluoruros sobre el carbón de hueso Gy</i>	105
8.13.6	<i>Comparativo de las isotermas de adsorción de fluoruros sobre los carbones de hueso empleados en este estudio</i>	
8.14	Mecanismo de adsorción de fluoruro sobre los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio	109
<b>9. CONCLUSIONES</b>		111
<b>10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>		114
<b>Apéndice A. Datos experimentales de las isotermas de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre diferentes carbones</b>		122
<b>Apéndice B. Curvas de calibración para la cuantificación de fluoruro en solución acuosa</b>		147
<b>Apéndice C. Parámetros de las isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre diferentes carbones de hueso</b>		152

# ÍNDICE DE TABLAS

---

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 6.1</b>	Propiedades del carbón de hueso comercial (Fija Flúor). 36
<b>Tabla 6.2</b>	Características de los reactivos y soluciones valoradas. 37
<b>Tabla 8.1</b>	Diversas propiedades de los materiales usados en este estudio. 55
<b>Tabla 8.2</b>	Constituyentes presentes en los materiales acorde a su relación molar Ca/P. 78
<b>Tabla 8.3</b>	Concentraciones de los sitios activos de diferentes materiales. 79
<b>Tabla 8.4</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial sin modificar (CHN) a pH= 5.0 y T= 25 °C. 87
<b>Tabla 8.5</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial sin modificar (CHN) a pH= 7.0 y T= 25 °C. 87
<b>Tabla 8.6</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial sin modificar (CHN) a pH= 9.0 y T= 25 °C. 88
<b>Tabla 8.7</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 0.5 N de ácido nítrico (CHM0.5N) a pH= 5.0 y T= 25 °C. 88
<b>Tabla 8.8</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 0.5 N de ácido nítrico (CHM0.5N) a pH= 7.0 y T= 25 °C. 89
<b>Tabla 8.9</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 0.5 N de ácido nítrico (CHM0.5N) a pH= 9.0 y T= 25 °C. 89
<b>Tabla 8.10</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico (CHM1.0N) a pH= 5.0 y T= 25 °C. 90
<b>Tabla 8.11</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico (CHM1.0N) a pH= 7.0 y T= 25 °C. 90
<b>Tabla 8.12</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico (CHM1.0N) a pH= 9.0 y T= 25 °C. 91
<b>Tabla 8.13</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial sin modificar (CHN) a pH= 7.0 y T= 35 °C. 91
<b>Tabla 8.14</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa, sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico (CHM1.0N) a pH= 7.0 y T= 35 °C. 92
<b>Tabla 8.15</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 0.5 N de ácido nítrico (CHM0.5N) a pH= 7.0 y T= 35 °C. 92
<b>Tabla 8.16</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial sin modificar (CHN) 93

## ÍNDICE DE TABLAS

---

	a pH= 7.0 y T= 15 °C.	
<b>Tabla 8.17</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico (CHM1.0N) a pH= 7.0 y T= 15 °C.	93
<b>Tabla 8.18</b>	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 0.5 N de ácido nítrico (CHM0.5N) a pH= 7.0 y T= 15 °C.	94
<b>Tabla 8.19</b>	Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso calcinado a 400 °C (G) y modificado con soluciones de ácido nítrico de concentraciones 0.5 N (Gx), 1.0 N (Gy) y 1.5 N (Gz) a pH= 7.0 y T= 25 °C.	94
<b>Tabla 8.20</b>	Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso calcinado a 500 °C (H) y modificado con soluciones de ácido nítrico de concentraciones 0.5 N (Hx), 1.0 N (Hy) y 1.5 N (Hz) a pH= 7.0 y T= 25 °C.	94
<b>Tabla 8.21</b>	Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso calcinado a 600 °C (I) y modificado con soluciones de ácido nítrico de concentraciones 0.5 N (Ix), 1.0 N (Iy) y 1.5 N (Iz) a pH= 7.0 y T= 25 °C.	95
<b>Tabla 8.22</b>	Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso calcinado a 700 °C (J) y modificado con soluciones de ácido nítrico de concentraciones 0.5 N (Jx), 1.0 N (Jy) y 1.5 N (Jz) a pH= 7.0 y T= 25 °C.	95
<b>Tabla 8.23</b>	Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso calcinado a 800 °C (K) y modificado con soluciones de ácido nítrico de concentraciones 0.5 N (Kx), 1.0 N (Ky) y 1.5 N (Kz) a pH= 7.0 y T= 25 °C.	95

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 6.1</b>	Adsorbedor experimental de lote. 40
<b>Figura 8.1</b>	Espectro Infrarrojo del carbón de hueso comercial. 58
<b>Figura 8.2</b>	Espectro Infrarrojo de los carbones de hueso sintetizados sin modificar. 59
<b>Figura 8.3</b>	Espectro Infrarrojo de los carbones de hueso G, Gx, Gy y Gz. 60
<b>Figura 8.4</b>	Espectro Infrarrojo de los carbones de hueso H, Hx, Hy y Hz. 61
<b>Figura 8.5</b>	Espectro Infrarrojo de los carbones de hueso I, Ix, Iy y Iz. 61
<b>Figura 8.6</b>	Espectro Infrarrojo de los carbones de hueso J, Jx, Jy y Jz. 62
<b>Figura 8.7</b>	Espectro Infrarrojo de los carbones de hueso K, Kx, Ky y Kz. 62
<b>Figura 8.8</b>	Espectro Infrarrojo del carbón de hueso comercial CHN saturado y sin saturar con fluoruros. 63
<b>Figura 8.9</b>	Espectro Infrarrojo del carbón de hueso comercial CHM1.0N saturado y sin saturar con fluoruros. 64
<b>Figura 8.10</b>	Espectro Infrarrojo del carbón de hueso sintetizado G saturado y sin saturar con fluoruros. 65
<b>Figura 8.11</b>	Espectro Infrarrojo del carbón de hueso sintetizado Gy saturado y sin saturar con fluoruros. 65
<b>Figura 8.12</b>	Difractograma de los carbones de hueso comerciales CHN, CHM0.5N y CHM1.0N sin saturar con fluoruro. 67
<b>Figura 8.13</b>	Difractogramas de los carbones de hueso sintetizados G, Gx, Gy y Gz sin saturar con fluoruro. 68
<b>Figura 8.14</b>	Difractogramas de los carbones de hueso sintetizados H, Hx, Hy y Hz sin saturar con fluoruro. 69
<b>Figura 8.15</b>	Difractogramas de los carbones de hueso sintetizados I, Ix, Iy y Iz sin saturar con fluoruro. 70
<b>Figura 8.16</b>	Difractogramas de los carbones de hueso sintetizados J, Jx, Jy y Jz sin saturar con fluoruro. 70
<b>Figura 8.17</b>	Difractogramas de los carbones de hueso sintetizados K, Kx, Ky y Kz sin saturar con fluoruro. 71
<b>Figura 8.18</b>	Termograma del hueso (L). 72
<b>Figura 8.19</b>	Termograma del CHN. 73
<b>Figura 8.20</b>	Termograma del CHM0.5N. 74
<b>Figura 8.21</b>	Termograma del CHM1.0N. 75
<b>Figura 8.22</b>	Termograma del G. 75
<b>Figura 8.23</b>	Termograma del Gy. 76
<b>Figura 8.24</b>	Fotomicrografías del hueso L. (a) 100x y (b) 1000x. 80
<b>Figura 8.25</b>	Fotomicrografías de CHN. (a) 2000x y (b) 4000x. 81
<b>Figura 8.26</b>	Fotomicrografías de CHM0.5N (a) 1000x y (b) 4000x. 82
<b>Figura 8.27</b>	Fotomicrografías de CHM1.0N. (a) 1000x y (b) 4000x. 83
<b>Figura 8.28</b>	Fotomicrografías de Gy. (a) 2000x y (b) 4000x. 83
<b>Figura 8.29</b>	Curva de calibración B.1 para la determinación de fluoruro en solución acuosa. Intervalo de concentraciones de 0.1 a 12 mg/L. 85
<b>Figura 8.30</b>	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHN a pH= 5.0, 7.0 y 9.0 y T= 25°C. 96
<b>Figura 8.31</b>	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHM0.5N, pH= 5.0, 7.0 y 9.0 97

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

	y T= 25°C.	
<b>Figura 8.32</b>	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHM1.0N a pH= 5.0, 7.0 y 9.0 y T= 25°C.	98
<b>Figura 8.33</b>	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHN, CHM0.5 y CHM1.0N a pH= 5.0 y T= 25°C.	99
<b>Figura 8.34</b>	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHN, pH= 7.0 y T= 15, 25 y 35°C.	100
<b>Figura 8.35</b>	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHM0.5N, pH= 7.0 y T= 15, 25 y 35°C.	101
<b>Figura 8.36</b>	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHM1.0N, pH= 7.0 y T= 15, 25 y 35°C.	102
<b>Figura 8.37</b>	Capacidades de adsorción de fluoruro de los diversos carbones de hueso sintetizados, pH= 7.0, T= 25°C y Co= 20 mg/L.	104
<b>Figura 8.38</b>	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre Gy, pH= 5.0, 7.0 y 9.0 y T= 25°C.	105
<b>Figura 8.39</b>	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre Gy, pH= 7.0 y T= 15, 25 y 35 °C.	107
<b>Figura 8.40</b>	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHN, CHM0.5N, CHM1.0N y Gy a diferentes pH y T= 25°C.	108

## RESUMEN

---

El objetivo general de la presente investigación fue estudiar la adsorción de fluoruros en solución acuosa sobre carbones de huesos sintetizados a partir de huesos de res a diferentes temperaturas de calcinación y posteriormente modificados con soluciones ácidas de diversas concentraciones de ácido nítrico. También, se empleó un carbón de hueso comercial para evaluar el efecto de la modificación sobre la capacidad para adsorber fluoruro y los resultados se compararon con los de los carbones de hueso sintetizados en este estudio. De igual manera, se determinaron las propiedades fisicoquímicas y de textura de los carbones de hueso y se relacionaron con el proceso de síntesis de los materiales y el mecanismo de adsorción de fluoruro.

La disminución del área específica así como del volumen de poros de los materiales sintetizados a distintas temperaturas (400 a 800 °C) y sin modificar con soluciones de ácido nítrico evidenciaron que la temperatura influye de manera directa sobre estas propiedades debido al reacomodo estructural de la hidroxiapatita contenida en el carbón de hueso la cual se convierte en monetita al incrementar la temperatura de calcinación y a las reacciones químicas tales como la deshidroxilación de la hidroxiapatita.

Las diversas propiedades generadas en los carbones por los tratamientos ácidos con soluciones 0.5 y 1.0 N de HNO<sub>3</sub> demuestran que estas modificaciones causaron una disminución del área específica y del volumen de poros y aumento en el diámetro promedio de los poros y esto se atribuyó a la posible formación de monetita hidratada y a la disolución parcial o completa de los constituyentes de los carbonizados de hueso así como a la coalescencia de las partículas en el material y la subsecuente reducción del tamaño de poros.

Las propiedades fisicoquímicas tales como Punto de Carga Cero (PCC) y concentración de sitios activos de los diferentes carbones evidenciaron como se incrementa el PCC conforme aumenta la temperatura de calcinación debido a la generación de CaO y MgO en los carbones, mientras que los carbones tratados químicamente el PCC disminuyó drásticamente debido a la generación de monetita y a la disolución de los constituyentes presentes en los carbones.

El análisis por espectroscopia infrarroja reveló como los tratamientos térmicos dados al hueso generaron un reacomodo estructural de la hidroxiapatita contenida en ellos, la cual se convirtió en monetita, así como la deshidroxilación de la hidroxiapatita, mientras

## RESUMEN

---

que los tratamientos ácidos favorecieron la formación de monetita hidratada además de que se disolvió la hidroxiapatita contenida en el carbón de hueso y otros constituyentes. En los espectros de IR de los carbones saturados y sin saturar con fluoruro se observó como en los materiales sin modificar con soluciones ácidas los cambios en la bandas de los espectros fueron mínimos lo cual demuestra que el proceso de adsorción fue por medio de interacciones electrostáticas, no obstante en los carbones modificados con soluciones ácidas se observaron cambios radicales entre las bandas de los espectros saturados y sin saturar con fluoruro lo cual evidencia un proceso de quimisorción que se lleva a cabo entre los constituyentes de los carbones de hueso y el fluoruro en solución.

Los análisis de difracción de rayos X evidenciaron la presencia de hidroxiapatita y monetita en los carbones. La disminución del contenido de hidroxiapatita y el aumento del grado de cristalinidad de los materiales se debieron al incremento en las temperaturas de calcinación y en el caso de los carbones modificados con soluciones ácidas existe un mayor contenido de monetita con una poca presencia de hidroxiapatita.

Los análisis termogravimétricos del precursor y los carbones revelaron el contenido de humedad, la liberación de agua unida químicamente al material, la descomposición de la matriz orgánica y carbonatos, la descarbonización, la deshidroxilación de la hidroxiapatita y a la liberación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{OH}^-$  que resultan de la descomposición de los  $\text{HCO}_3^-$  que provienen de la hidroxiapatita y de los carbonatos presentes en los carbones.

Los análisis del contenido elemental de los carbones de hueso revelaron la presencia del Ca y P que se atribuyó al contenido de hidroxiapatita, monetita, carbonatos y fosfatos de calcio. Las relaciones molares de Ca/P disminuyen conforme se aumentó la temperatura de calcinación y disminuyeron aún más con las modificaciones ácidas dadas los carbones.

En los resultados de los análisis por medio de microscopía electrónica de barrido se observaron formas tales como una superficie fracturada y rugosa así como estructuras y tamaños de las partículas muy irregulares en el hueso, en el CHN las partículas presentan una superficie fracturada en diversas capas y aglomeración de partículas amorfas más pequeñas sobre el material, mientras que los materiales tratados con soluciones ácidas mostraron superficies fracturadas, rugosas, escamosas y lisas así como una mayor cantidad de aglomeración de partículas amorfas más pequeñas sobre los materiales.

## RESUMEN

---

Para el caso de los carbones de hueso comerciales CHN, CHM0.5N y CHM1.0N, se encontró que el pH de solución afecta la capacidad de adsorción de fluoruros ya que esta aumenta conforme disminuye el pH de la solución. Este efecto se atribuyó al aumento de la carga superficial positiva con la disminución del pH. Además, el CHM1.0N presentó la mayor capacidad de adsorción y se debe a que tiene un menor PCC y mayor cantidad de sitios básicos que los otros carbones comerciales. En cuanto al efecto de la temperatura de solución se observó en el CHN que la naturaleza de la adsorción puede ser endotérmica o exotérmica, mientras que para CHM0.5 y CHM1.0N la naturaleza de la adsorción es endotérmica en el intervalo de 15 a 25 °C, mientras que en el intervalo de 25 a 35 °C no hay una diferencia significativa en la capacidad de adsorción de los materiales.

Para los carbones sintetizados a partir de hueso de res a distintas temperaturas de calcinación y modificados con soluciones acidas se encontró que la capacidad de adsorción más alta fue la que mostro el carbón Gy. En este material cuando la adsorción de fluoruro se lleva a cabo a un pH por encima del punto de carga cero (PCC= 5.15) está es controlada por un proceso de quimisorción.

Los carbones de hueso preparados a distintas temperaturas de calcinación generaron adsorbentes con mayor área específica y relaciones molares Ca/P comparados con los modificados con soluciones ácidas. Para el caso de los modificados térmicamente la adsorción se lleva a cabo por atracciones electrostáticas, en el caso de los modificados con soluciones ácidas el proceso remoción de fluoruros es por quimisorción e intercambio iónico entre el fluoruro en solución y los grupos  $\text{OH}^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## ABSTRACT

---

The overall objective of this research was to study the adsorption of fluoride in aqueous solution over coals synthesized bones from beef bones at different calcination temperatures and subsequently modified with acid solutions of various concentrations of nitric acid. One commercial bone coal also used to evaluate the effect of the modification on the ability to adsorb fluoride and the results compared with the carbon of bone synthesized in this study. Similarly, the physicochemical and texture properties coals bone were determined and related to the synthesis of the materials and the fluoride adsorption mechanism.

The decrease of the specific area and the pore volume of the materials synthesized at different temperatures (400 to 800 ° C) without change with nitric acid solutions showed that the temperature directly influences on these properties due to structural rearrangement of the hydroxyapatite contained in coal which bone becomes monetite by increasing the calcination temperature and chemical reactions such as dehydroxylation of hydroxyapatite.

The various properties in the carbon generated by treatment with acid solutions of HNO<sub>3</sub> 0.5 N and 1.0 show that these modifications resulted in a decrease in specific area and pore volume and higher average pore diameter and this was attributed to the possible monetite hydrated formation and partial or complete dissolution of the constituents of bone char and coalescence of the particles in the material and subsequent reduction of pore size.

The physicochemical properties such as Point of Zero Charge (PZC) and concentration of active sites of the different coals showed as PCC increases with increasing calcination temperature due to the generation of CaO and MgO in the coals, while the treated chemically carbons PZC decreased dramatically due to the generation of monetite and dissolution of the constituents present in coals.

Analysis by infrared spectroscopy revealed as thermal treatments given the bone generated structural rearrangement of hydroxyapatite contained in them, which became monetite as well as dehydroxylation of hydroxyapatite, while treatments acid favored the formation of hydrated monetite in addition to hydroxyapatite contained in coal bone and other constituents dissolved. In IR spectra of saturated and unsaturated carbon fluoride was observed and materials with acidic solutions without changing the bands changes were minimal spectra which shows that the adsorption process was through electrostatic interactions, albeit in modified with acidic solutions coals radical changes between bands

## ABSTRACT

---

of saturated spectra without saturating fluoride which shows a process of chemisorption that takes place between the constituents of coals bone and fluoride in solution were observed.

The analysis of X-ray diffraction showed the presence of hydroxyapatite and monetite in coals. Decreased content of hydroxyapatite and the increased degree of crystallinity of the materials due to temperature increase in the calcination and modified case of acid solutions containing more carbons there monetite with little presence of hydroxyapatite.

Thermogravimetric analysis revealed the carbon precursor and the moisture content, the release of chemically bound water to the material, decomposition of the organic matrix and carbonates, decarbonization, dehydroxylation of hydroxyapatite and the release of  $\text{CO}_2$  and  $\text{OH}^-$  resulting decomposition of  $\text{HCO}_3^-$  coming from hydroxyapatite and carbonates in the coals.

The elemental analysis of the carbon content of bone revealed the presence of Ca and P was attributed to the content of hydroxyapatite, monetite, calcium carbonate and phosphate. The molar ratios of Ca / P decrease as the calcination temperature was increased and decreased further with acidic modifications given coals.

In the results of the analysis by scanning electron microscopy forms such as a cracked and rough surface and the structures and sizes of irregular particles in the bone were observed, in the CHN particles there is a fractured surface in several layers and agglomeration of smaller particles of amorphous material, while the materials treated with acid solutions showed fractured, rough, scaly, smooth surfaces and more of agglomeration of smaller particles of amorphous material.

In the case of commercial bone coals CHN, CHM0.5N and CHM1.0N found that the pH of the solution affects fluoride adsorption capacity as this increases with decreasing pH of the solution. This effect is attributed to increased positive surface charge with decreasing pH. Furthermore, CHM1.0N had the highest adsorption capacity and because it has a smaller amount of PZC and more basic sites than other commercial carbon. As for the effect of temperature of the solution was observed in nature CHN adsorption may be endothermic or exothermic, whereas CHM1.0N and CHM0.5 nature of the adsorption is

## ABSTRACT

---

endothermic in the range of 15 to 25 ° C, while in the range 25 to 35 ° C there is a significant difference in the adsorption capacity of the material.

For coal synthesized from beef bone calcination at different temperatures and modified with acid solutions found that higher adsorption capacity was Gy showed coal. In this adsorption material when fluoride is carried out at a pH above the point of zero charge (PZC = 5.15) is controlled is by a process of chemisorption.

Bone coals prepared at different calcination temperatures generated adsorbents more specific area and molar ratios Ca / P compared with modified with acidic solutions. For the case of thermally modified adsorption takes place by electrostatic attraction, in the case of the modified acidic solutions of fluoride removal process is by chemisorption and ion exchange between fluoride solution and OH<sup>-</sup> groups and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

---

El agua es uno de los recursos naturales más abundantes en el planeta y el más importante para la existencia de los seres vivos. Sin embargo, no toda el agua que se encuentra disponible en la Tierra puede ser empleada para consumo tanto humano como animal y/o usarse en actividades industriales diversas, ya que el 97.5 % de ella se encuentra en los mares y contiene una alta cantidad de sales, mientras que solo el 2.5 % es adecuada para ser empleada y consumida por el humano y se encuentra disponible en ríos, lagos, mantos, arroyos, lagunas, casquetes polares, etc.

La contaminación del agua, tanto de manera natural como por actividades antropógenas, representa un problema constante para el uso o reutilización de ésta en diferentes actividades. La contaminación del agua puede presentarse debido a una serie de factores, ya sea individuales o conjugados con algunos otros. Por el lado de la contaminación natural, tenemos que se puede generar por la composición geoquímica del suelo, insectos, microorganismos patógenos, parásitos, cadáveres y heces fecales de animales, erupciones volcánicas, entre otros. Mientras que las actividades antropógenas generan contaminantes que se vierten al mar, ríos, lagos, etc., tales como metales pesados ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc.), detergentes, ácidos inorgánicos y orgánicos, hidróxidos, compuestos orgánicos (colorantes azoicos, bifenilos policlorados, dioxinas, piridinas, benceno, etc.), insecticidas, fertilizantes, grasas, aceites, heces fecales humanas, sales inorgánicas (sulfatos, fosfatos, nitratos, carbonatos, cloruros, nitritos, fluoruros, etc.) y elementos radioactivos (uranio y/o plutonio).

La contaminación del agua no solo impide que esta sea usada para diversos fines, sino que al ser consumida ya sea de manera accidental o por necesidad (ya que en algunos países del mundo no se cuenta con una buena calidad del agua y/o un sistema de abastecimiento adecuado), se generan diversas enfermedades, las cuales dependen del tipo de sustancias u organismos presentes en el agua contaminada, por lo general estas enfermedades pueden ser detectadas y tratadas de manera rápida con un buen servicio de salud, sin embargo, hay ocasiones en que el contaminante ingerido representa un alto riesgo para la salud de las personas como puede ser el caso de los metales pesados, microorganismos o parásitos. En países en los cuales no se tiene acceso a un rápido y eficiente servicio de salud se suelen presentar problemas graves de salud derivados de la contaminación del agua, lo que en

# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

---

ocasiones genera que en estos países, las personas mueran por el consumo de agua contaminada.

A nivel mundial, las fuentes naturales de agua con cualidades propicias para ser aprovechadas por el humano, empiezan a escasear, esta situación se ha agravado con el tiempo y ha derivado en conflictos sociales entre comunidades por este recurso, sin embargo, el problema de la escasez no solo afecta a pequeñas comunidades, sino que en ocasiones traspasa las fronteras internacionales, creando problemas políticos entre naciones por la propiedad y uso de los recursos hídricos, siendo los países de mayor poder económico y político aquellos que más agua extraen y consumen.

Uno de los tantos contaminantes naturales que pueden presentarse de manera habitual en el agua es el fluoruro ( $F^-$ ). Los fluoruros se originan en el agua por la disolución de compuestos tales como fluoruro de sodio ( $NaF$ ), criolita ( $Na_3AlF_6$ ), fluorita ( $CaF_2$ ), entre otros, los cuales están presentes en las paredes y suelo de los sistemas que contienen al agua. Los fluoruros a su vez son un parámetro fisicoquímico de la calidad del agua y aunque la Organización Mundial de la Salud (OMS) maneja que la concentración en el agua no debe de exceder de 1.5 mg/L para que pueda ser considerada apta para el consumo humano, este valor debe ser establecido por cada país ya que en varios países se ha propuesto un límite máximo de 0.7 mg/L.

La ingesta constante de agua con un contenido de fluoruros mayor a la normativa, genera diversas enfermedades, las dos principales son la fluorosis dental y esquelética, sin embargo, en diversos estudios se ha reportado que también se producen alteraciones a la salud como la reducción de la síntesis de colágeno, daño genético, interrupción de la síntesis de ciertos neurotransmisores y receptores en las células nerviosas, disminución del coeficiente intelectual en niños, así como daño reproductivo. No obstante, la fluorosis dental es más fácil de detectar que todas las enfermedades anteriores, debido a que ésta es visible y se presenta con un manchado superficial de color café en los dientes de quienes la padecen.

Una gran cantidad de estudios alrededor del mundo han reportado, que, los diferentes cuerpos de agua que pueden ser aprovechados por el humano, contienen altas concentraciones de fluoruros, dicha característica impide que el agua sea consumida o empleada por el humano. En México, algunos de sus estados presentan problemas por contaminación natural de fluoruros en una gran cantidad de cuerpos de agua, sobre todo en los estados del centro del

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

---

país, tales como Aguascalientes, Durango, Guanajuato, Jalisco, Querétaro, San Luis Potosí, Zacatecas y el Distrito Federal.

Actualmente, existe una diversidad de procesos para la remoción del exceso de fluoruros en agua, con los cuales se logra minimizar la concentración de fluoruros a valores menores de 1.5 mg/L. Entre las técnicas más empleadas para la remoción de fluoruros en el agua, se encuentran la ósmosis inversa, precipitación química, intercambio iónico, electrodiálisis y adsorción sobre alúmina activada, siendo esta última la más empleada a nivel mundial, sin embargo tiene los inconvenientes, del elevado costo de la alúmina y de que ésta genera un incremento de la cantidad de aluminio en el agua, el cual a su vez la contamina, por lo que es necesario el empleo de materiales de bajo costo económico, fácilmente accesibles y que no contaminen en su aplicación.

Actualmente, existe una amplia variedad de investigaciones que se han realizado sobre la remoción de fluoruros del agua, usando materiales naturales, sintéticos e inclusive biomasa. De igual forma existe una extensa gama de materiales que pueden ser empleados para la remoción del exceso de fluoruros del agua, entre estos materiales se encuentran la alúmina activada, carbón activado granular, resinas de intercambio iónico, calcita, hidroxiapatita, quitosano, huesos de animales carbonizados, entre otros. No obstante algunos materiales se ven restringidos debido a su baja capacidad de adsorción, alto costo comercial, los problemas de regenerarlos y la contaminación del agua por la disolución del material.

La investigación sobre el uso de materiales de origen natural y biomasa para la remoción del exceso de fluoruros del agua ha cobrado un gran auge ya que por lo general estos materiales presentan características como bajo costo, son materiales desechados, llegan a presentar altas capacidades de adsorción, pueden ser regenerados sin tantos problemas, etc. Los huesos carbonizados de animales presentan las características anteriormente descritas, ya que son de bajo costo y son un residuo de los procesos de la industria alimentaria. Estos materiales contienen compuestos como carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), fosfato de calcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) e hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), que son los compuestos a los cuales se le atribuye la capacidad de adsorción de fluoruros. La temperatura y el tiempo de calcinación durante su preparación no superan los 500 °C ni un tiempo de 3 horas, por lo que el empleo de energía es mínimo, con respecto de otros métodos para la obtención de carbones. Por las

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

---

características anteriores, el carbón de hueso es una alternativa para ser empleado en la remoción del exceso de fluoruros del agua.

La capacidad de adsorción de los distintos materiales empleados en la remoción de fluoruros se ha incrementado con diversos tratamientos, entre los que destacan los térmicos y químicos, los cuales ha demostrado en la mayoría de los casos aumentar la capacidad de remoción de fluoruros, al cambiar propiedades de textura, fisicoquímicas, y de química superficial de los materiales originales, con lo cual se han obtenido nuevos materiales para la remoción de fluoruros del agua. La modificación de los huesos con tratamientos térmicos y químicos no ha sido estudiada con profundidad y es una alternativa para el desarrollo de nuevos materiales para la remoción de fluoruros, ya que una vez modificados los carbones se espera que al igual que con otros materiales la capacidad de adsorción se vea incrementada.

El objetivo principal del presente trabajo es preparar y modificar carbones de hueso de res, para su empleo en la remoción de fluoruros en solución acuosa. Además, de evaluar las propiedades fisicoquímicas y de textura de estos materiales, empleando técnicas de caracterización como punto de carga cero, sitios ácidos y básico totales, fisisorción de nitrógeno, espectroscopia de infrarrojo (IR), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y el análisis elemental por medio de plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Las variables de las síntesis y modificaciones de los carbones de hueso, así como las propiedades de textura y fisicoquímicas determinadas para los materiales preparados se relacionaran con el proceso de adsorción de fluoruros. Además, se estudiará el efecto del pH y de la temperatura sobre la isoterma de adsorción con el fin de encontrar cuales son las condiciones con las cuales el material presenta la más alta capacidad de remoción de fluoruros.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

### 2.1 Química del flúor

El flúor es el primer elemento del grupo de los halógenos, es un gas verde-amarillento con número atómico 9 y peso atómico de 19.0 uma, es el elemento más activo de este grupo y metafóricamente y casi literalmente hablando es una sustancia que “devora” todo lo que encuentra a su paso por su alta electronegatividad. El elemento fue descubierto en 1771 por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele, quien informó que la reacción de la fluorita o  $\text{CaF}_2$ , fluorospar, con el ácido sulfúrico producía la liberación de un ácido gaseoso, al cual llamó ácido fluorhídrico. En estado líquido, el flúor fue aislado en 1886 por el químico francés Henri Moissan (Johnson, 1970; Gutiérrez P., 1992; Chang, 1992; Díez-Cubas, 2005). El flúor forma compuestos con esencialmente todos los elementos de la tabla periódica debido a su alta reactividad, con la excepción de los gases nobles más ligeros, como el helio, neón y argón. Esta alta reactividad puede atribuirse a una combinación de la unión F-F muy débil y los enlaces muy fuertes de flúor para la mayoría de los otros elementos (Dinoiu, 2006).

Todos los halógenos se encuentran en calidad de compuestos en variadas formas minerales (Ritter, 1956), el flúor en el medio ambiente se encuentra en forma de fluoruros que en conjunto representan aproximadamente entre 0.06 y 0.09 % de la corteza terrestre, la abundancia cortical media es de 300 mg/kg. Los fluoruros se encuentran en niveles significativos en una amplia variedad de minerales, incluyendo fluorita, fosfato de roca, criolita, apatita, mica, hornablenda y otros (WHO, 2006). El ion fluoruro tiene una alta tendencia a formar complejos con metales pesados en soluciones acuosas tales como  $\text{FeF}_6^{-3}$ ,  $\text{AlF}_6^{-3}$ ,  $\text{MnF}_3^-$ ,  $\text{ZrF}_6^{-2}$ ,  $\text{ThF}_6^{-2}$ .

El flúor está presente en forma de fluoruros en el agua del mar, ríos y manantiales minerales, en los tallos de ciertas hierbas y en los huesos y dientes de animales. Además, existe en la corteza terrestre combinado con otros elementos en forma de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), apatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$  y criolita ( $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ) (Medellín-Castillo, 2006).

A pesar del hecho de que el flúor es un elemento muy común en la corteza terrestre, 13<sup>o</sup> más abundante, en la naturaleza existen pocas moléculas que contienen flúor, debido a la fuerte energía de solvatación de los iones fluoruro en el agua (Dinoiu, 2006).

De todos los elementos químicos en la tabla periódica, el flúor es el más electronegativo y el más reactivo y debido a su gran reactividad no se puede encontrar en la naturaleza en su estado elemental. Existe en compuestos orgánicos como los freones e

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

inorgánicos como el NaF, entre otros. En el entorno global, los fluoruros inorgánicos son mucho más abundantes que los compuestos orgánicos de flúor (Camargo, 2003).

### 2.2 La presencia de fluoruros en el agua

El agua subterránea constituye la mayor reserva de agua en el mundo. La composición geomorfológica en diferentes regiones del planeta determina la presencia de elementos y compuestos químicos en el agua subterránea que pueden ser potencialmente nocivos para el humano, como es el caso del fluoruro en concentraciones elevadas (Cuellar-Luna y cols., 2012).

Cuando el agua atraviesa los suelos por percolación disuelve diversos compuestos, entre ellos los que contienen flúor, lo que resulta en la presencia de fluoruros en distintas concentraciones en los acuíferos, la concentración de fluoruro en el agua de un acuífero depende de varios factores, entre los que destacan concentración de flúor en el mineral, descomposición, disociación, disolución, tiempo de residencia y cinética de la reacción química. La calidad del agua subterránea para consumo humano está en función de la salinidad, dureza, concentración de hierro o anhídrido sulfhídrico y la presencia de compuestos potencialmente dañinos para la salud, como fluoruro, arsénico, plomo, cromo y manganeso, entre otros (Galicia-Chacón y cols., 2011).

Todas las aguas contienen fluoruros en concentraciones variables debido a la presencia universal del flúor en la corteza terrestre. El agua del mar contiene cantidades de fluoruros que varían entre 0.8 y 1.4 mg/L. La proporción de fluoruros que ingresa en los recursos hídricos procedente del mar o por la contaminación atmosférica es extremadamente pequeña en comparación con la procedente de rocas y suelos. Las aguas dulces presentan diversas concentraciones que provienen de los fluoruros alcalinos. Las aguas de mayor contenido de fluoruros, corresponden a los recursos hídricos localizados en zonas montañosas o en áreas con depósitos geológicos de origen marino, como en el Sudeste Asiático y el Noroeste de África (Gómez-Santos, 2002).

La contaminación natural por fluoruro en el agua subterránea se presenta tanto en países industrializados, como Estados Unidos y Canadá, y en países en vía de desarrollo; tal es el caso de India, Argentina y México, donde la principal vía de exposición a este elemento es por la ingesta de agua. En México, el fluoruro se encuentra disuelto en el agua subterránea

## **CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO**

---

como resultado de una contaminación natural. El límite máximo permitido de fluoruro en agua potable en México es de 1.5 mg/L, de acuerdo con la Modificación a la NOM-127-SSA1-1994 y la NOM-201-SSA1-2002 para agua embotellada. En el año 2000, se efectuó una evaluación de la concentración de fluoruros en el agua de comunidades en diferentes estados del país tomando muestras de la red de distribución de agua potable. Los datos obtenidos de la variación en el contenido de fluoruros en el agua fueron los siguientes: 0.94 a 3.52 mg/L, 10.27 a 11.89 mg/L, 0.5 a 12.18 mg/L, 1.12 a 5.32 mg/L, 0.84 a 3.70 mg/L y 0.74 a 4.16 mg/L, para Aguascalientes, Durango, Guanajuato, Jalisco, Zacatecas y San Luis Potosí, respectivamente (Guevara Ruiz y Ortiz Pérez, 2009), en este estudio se encontró como el contenido de fluoruros supera por mucho el límite permisible establecido por la OMS de 1.5 mg/L.

### **2.3 Generalidades de los fluoruros en la salud**

Los fluoruros son considerados como compuestos traza potencialmente tóxicos aunque en algunas funciones bioquímicas son indispensables, ya que se requiere para la formación de tejido óseo y para el mantenimiento de la integridad ósea. Existen reportes controversiales sobre el beneficio de los fluoruros en la prevención de caries dental, pues se ha considerado un factor importante en la disminución de la prevalencia de éstas. Sin embargo, la excesiva ingesta por periodos prolongados causa toxicidad la cual se manifiesta con la aparición de fluorosis dental o esquelética y fracturas de cadera.

El cálculo de la ingesta diaria de fluoruros no es fácil de determinar, ya que no existe información suficiente sobre el contenido de éstos en alimentos, además de la falta de estudios sobre la cantidad de fluoruros en la dieta que consume la población. El efecto tóxico de los fluoruros depende no únicamente del tiempo de exposición, sino que también se encuentra asociado a otros factores como son el estado nutricional, función renal e interacciones con otros elementos, particularmente el calcio (Grijalva-Haro y cols., 2001).

La mayor parte de los fluoruros contenidos en el cuerpo están en los huesos en forma de fluoroapatita; esta sal de fluoruros tiene gran importancia en la conservación de la dureza del esmalte de los dientes y contribuye a mantener estable la matriz mineral ósea. De hecho, las sales de fluoruros participan en el aumento de la densidad ósea para constituir en sí mismas

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

núcleos sobre los que comienza y se desarrolla el proceso de cristalización mineral (Soriano del Castillo, 2006).

Los fluoruros fueron investigados en un inicio como un agente anticaries, ya que frecuentemente se observaba una relación inversa entre la prevalencia de caries dental y los niveles de fluoruros en el agua de consumo humano. Los efectos a la salud ocasionados por la exposición a ciertos niveles de flúor, dependen del tipo de fluoruro al que se está expuesto, el tiempo de exposición y la cantidad absorbida (Carreón-Aguiñaga, 1999).

Una concentración de fluoruros de 0.5 a 1.0 mg/L en el agua entubada es considerada benéfica con respecto de la prevención de la caries dental, mientras que las concentraciones superiores a 1.5 mg/L acarrear e incrementan el riesgo de fluorosis dental y superiores a este valor conducen a la fluorosis esquelética (Pillai y cols., 2012).

### ***2.3.1 Beneficios para la salud por el consumo de fluoruros***

Los fluoruros han demostrado ser esenciales para el crecimiento de algunos animales y pueden ser considerados esenciales para los humanos sobre la base de su probado beneficio para la salud dental y estructura cristalina de los huesos. En efecto, el papel de este mineral en la prevención de las caries dentales se puso de manifiesto hace unos 50 años, aunque se desconozcan los mecanismos exactos de su actuación. El hecho de que este mineral esté presente en casi todos los tejidos sugiere que tenga un mayor papel en el metabolismo además de su papel en la fortificación de la estructura ósea y dental (Illera-Martin y cols., 2000).

Una preponderancia de pruebas indica que niveles moderados en la ingesta diaria de fluoruro pueden reducir la incidencia de la caries dental y, bajo ciertas condiciones, promueven el desarrollo de los huesos fuertes (Kaminsky y cols., 1990; Heller y cols., 1997; Yiming y cols., 2001; Rao, 2003; Harrison, 2005; Edmunds y Smedley, 2005; Doull y cols., 2006). Algunas investigaciones clínicas y estudios epidemiológicos han demostrado que la ingesta de fluoruros complementado con dosis adecuadas de calcio y vitamina D pueden mejorar la mineralización de los huesos, pero no reduce necesariamente el número de fracturas (Oszvath, 2009).

El fluoruro está bien documentado como agente anticaries y una variedad de mecanismos están involucrados en los efectos de este compuesto, incluyendo la reducción de la desmineralización dental, la mejora de la remineralización, la interferencia en la formación

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

de la placa de sarro y la inhibición del crecimiento y el metabolismo microbiano (Wiegand y cols., 2007).

El fluoruro también es conocido por tener efectos antibacterianos, éste inhibe el proceso por el cual las bacterias cariogénicas metabolizan los carbohidratos para producir ácidos. Por ejemplo, cuando una baja concentración de fluoruros está constantemente presente en la boca y los dientes la bacteria *Streptococcus mutans* produce menos ácido láctico. Este método de acción antibacteriano es principalmente tópico, pero el fluoruro del agua de suministro también funciona cuando se absorbe sistemáticamente y se incorpora en el desarrollo de los dientes (Browne y cols., 2005).

Varios estudios han demostrado que el uso de fluoruros después de un blanqueamiento permite remineralizar el esmalte dental, para solucionar problemas como disminución de la dureza superficial y de los valores de resistencia de unión de las resinas a esmalte dental, uno de estos estudios corresponde a Attin y cols. (1997) quienes encontraron un incremento de la microdureza del esmalte en dientes de bovino blanqueados con peróxido de carbamida al 10%, tratados con fluoruro tópico y en solución (Baldión-Elorza y cols., 2011).

### 2.3.2 *Efectos adversos de los fluoruros en la salud*

La fluorosis dental fue descrita por primera vez en 1931 por Feil y posteriormente en 1937, Roholm publicó una monografía muy detallada sobre la intoxicación crónica por fluoruros en personas expuestas a minerales que los contienen. Un estudio semejante al de Roholm fue realizado en una región de la India, en donde las personas estuvieron expuestas en forma natural a altas concentraciones de flúor en el suelo, en el agua de bebida, en los alimentos y en el polvo suspendido en el aire (Rivera V. y cols., 1993).

Los estudios en animales de laboratorio, realizados a mediano y corto plazo en periodos cortos de 3-5 semanas de exposición, revelaron que los fluoruros tiene efecto en la inhibición de la mineralización y la formación del hueso, reducen la síntesis del colágeno y afectan la densidad ósea con dosis de 16 mg/L en agua de consumo. De igual forma, la fragilidad ósea se ve incrementada a medida que la concentración es de alrededor de 64 mg/L. En otros estudios realizados en cultivos celulares de mamíferos (*in vitro*) se ha demostrado que pueden presentarse daños genéticos mediante aberraciones cromosómicas cuando el agua

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

de consumo tiene concentraciones de fluoruro superiores a 10 mg/L (Castillo-Gutiérrez, 2010).

La presencia de fluoruros en el agua de consumo humano con concentraciones superiores a 1.5 mg/L ocasiona diversos trastornos a quienes la consumen, dependiendo de la concentración ingerida y del tiempo de exposición. El padecimiento más común es la fluorosis dental, aunque también están asociada la fluorosis esquelética (Trejo-Vázquez y cols., 2008).

Cuando la cantidad de fluoruro en el agua de consumo sobrepasa la concentración de 1.2 mg/L, generalmente se produce una alteración de los dientes en formación, conocida como fluorosis dental, caracterizada por una superficie irregular y moteado amarillo-café de los dientes, que es más severa conforme se incrementa la concentración de fluoruro que se ingiere. El consumo prolongado de agua con concentraciones de fluoruro por encima de 2 mg/L puede provocar la presencia de un esmalte dentario frágil y fácilmente astillable, además al mismo tiempo se desarrollan numerosas cavidades dentales (Bocanegra-Salazar, 2006).

Los niños que son expuestos a altas dosis de fluoruros debido a diversas fuentes, como la ingesta accidental de dentífrico durante el cepillado de los dientes, potencia en ellos el riesgo para el desarrollo de fluorosis dental, por lo general la prevalencia y la gravedad de la fluorosis en los dientes primarios es menor que en los dientes permanentes, la presencia de fluorosis en los dientes primarios se debe a una ingesta crónica y excesiva de fluoruros en los niños (De Carvalho y cols., 2013).

La fluorosis esquelética afecta a niños y adultos, y solo se manifiesta hasta que la enfermedad alcanza una etapa avanzada. En las primeras etapas de la fluorosis esquelética, los pacientes se quejan de síntomas artríticos y el fluoruro se deposita en las articulaciones de los huesos de los hombros, el cuello, la pelvis y las rodillas y hace que sea difícil moverse y caminar. En etapas más avanzadas, la fluorosis esquelética está marcada por la restricción de los movimientos de la columna vertebral y por lo tanto puede ser fácilmente diagnosticada, además de que puede presentarse la osteoporosis (Jagtap y cols., 2012).

La acumulación de fluoruro en el tejido cerebral puede interrumpir la síntesis de ciertos neurotransmisores y receptores en las células nerviosas, y puede llegar a producir una displasia neural u otros daños. Además, la exposición a fluoruros puede incrementar la producción de radicales libres en el cerebro mediante la activación de diferentes vías metabólicas que se han relacionado con la enfermedad de Alzheimer. También, se ha observado en animales que el

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

fluoruro ejerce un efecto inhibitorio sobre los ácidos grasos libres, tanto en el cerebro de ratas hembra como de ratas macho, así como cambios significativos en la morfología del hipocampo, la amígdala, la corteza y el cerebelo (Valdez-Jiménez y cols., 2011).

En una diversidad de estudios realizados en China se ha encontrado que la ingesta de fluoruros en la dieta tiene un efecto sobre la inteligencia de los niños (Li y cols., 1995; Zhao y cols., 1996; Lu y cols., 2000; Xiang y cols., 2003; Wang y cols., 2007). En estos estudios, se ha reportado, que cuando los niños consumen concentraciones de fluoruro mayores a 2 mg/L obtienen calificaciones bajas en los exámenes de coeficiente intelectual comparado con los niños que ingirieron niveles más bajos de fluoruros menores a 1 mg /L (Oszvath, 2009).

### ***2.3.3 Mecanismos de acción de los fluoruros en el cuerpo humano***

#### ***2.3.3.1 Absorción***

En numerosos estudios en humanos y animales se ha demostrado que el fluoruro ingerido se absorbe de manera fácil y rápida por el tracto gastrointestinal. La mayoría de la cantidad de fluoruros presentes en los alimentos y en el agua de consumo llega al torrente sanguíneo a través del tracto digestivo, ya que por esta vía se absorbe en más de un 95 %. La teoría más aceptada acerca de la absorción del fluoruro en el cuerpo humano consiste en que el ácido fluorhídrico (HF), forma no disociada de fluoruro inorgánico, se absorbe por difusión pasiva a lo largo del tracto gastrointestinal sin ningún mecanismo de transporte activo aparentemente involucrado, mientras que los iones fluoruro son incapaces de tal penetración, probablemente por su carga y radio iónico (Carreón-Aguiñaga, 1999).

#### ***2.3.3.2 Distribución***

Una vez que el fluoruro es absorbido, pasa a la sangre para ser distribuido a través del cuerpo. En el plasma, el flúor se encuentra ionizado y no ionizado, siendo la forma iónica la que se considera biológicamente importante en cuanto a su acción terapéutica y su toxicidad. Aproximadamente, el 50 % del fluoruro que se absorbe en el cuerpo es depositado en tejidos calcificados como huesos y dientes, los cuales tienden a acumular fluoruro mediante la sustitución de los iones  $\text{OH}^-$  (hidroxilo) o de los iones  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonato) en la hidroxiapatita del hueso o del esmalte dental, lo cual da como resultado la formación de

## **CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO**

---

fluoroapatita. Entre los tejidos no calcificados, el riñón presenta las concentraciones más elevadas de fluoruro. La retención de fluoruros en los tejidos depende de la edad y el estado nutricional del individuo, en los niños es del 50 %, mientras que en los adultos es del 2 al 10 %. Las alteraciones en el equilibrio ácido-base del cuerpo también parecen influenciar la retención de flúor en hueso, ya que se ha reportado que la alcalosis incrementa su velocidad de deposición, mientras que la acidosis metabólica crónica incrementa la velocidad de resorción del hueso (Carreón-Aguñaga, 1999).

### 2.3.3.3 Excreción

La excreción renal es la ruta predominante para la remoción corporal de los fluoruros inorgánicos. Aproximadamente el 50 % de la ingesta diaria de fluoruro es depurada por los riñones. Este proceso es dependiente del pH y de la concentración del proceso de difusión pasiva, ya que el pH del fluido de los túbulos renales es normalmente cercano al pKa del HF el cual es de 3.45, la mayoría de los fluoruros se encuentran en forma ionizada y por lo tanto se eliminan por la orina. Las alteraciones en el equilibrio ácido-base del cuerpo pueden generar un decremento en el pH urinario (acidosis) y con esto puede disminuir la excreción urinaria de fluoruro. En contraste, las alteraciones que incrementan el pH urinario (alcalosis), han mostrado un incremento en la excreción de fluoruro.

También, se ha encontrado que el fluoruro también puede ser excretado por otros fluidos corporales, incluyendo el sudor, la saliva, la leche materna y los jugos digestivos. La excreción por todas estas rutas es usualmente menor que la excreción por la depuración renal, sin embargo, se calcula que los fluoruros eliminados por el sudor corresponde entre un 15 y 25 % de los fluoruros eliminados del cuerpo, pero si la sudoración es excesiva, puede llegar a representar un 50 % (Carreón-Aguñaga, 1999).

## **2.4 Políticas de control de fluoruros a nivel mundial**

La OMS ha establecido que el límite recomendado de concentración de fluoruros en agua potable es de 1.5 mg/L sin embargo en cada país se deben establecer valores acorde a las condiciones climatológicas y el hábito de consumo de agua de sus ciudadanos. En diversas investigaciones se ha demostrado que el consumo de agua con concentraciones de fluoruro superiores a 1.5 mg/L puede generar diversas lesiones en el organismo humano; tales como la

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

fluorosis dental y esquelética, disfunciones renales, trastornos gastrointestinales, cáncer, infertilidad, disminución en el coeficiente intelectual, entre otros (Trejo-Vázquez y Hernández-Montoya, 2004).

El departamento de Salud y Servicios Humanos (HHS) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos han anunciado medidas importantes para garantizar que las normas y directrices en materia de fluoruros en agua potable continúen proporcionando la máxima protección a sus ciudadanos. El HHS está proponiendo que el nivel recomendado de fluoruro en el agua potable se puede establecer en el extremo más bajo del rango óptimo actual para evitar la caries dental y la EPA está iniciando la revisión de la cantidad máxima permitida de fluoruro en el agua potable. La propuesta de recomendación del HHS es de 0.7 mg/L y sustituye al intervalo recomendado de 0.7 a 1.2 mg/L. Esta recomendación se basa en la actualización reciente de la EPA y las evaluaciones científicas del HHS para equilibrar los beneficios de la prevención de la caries dental y limitar los efectos no deseados de la salud. Estas evaluaciones científicas también guiarán a la EPA para tomar una determinación de si se debe disminuir la cantidad máxima de fluoruro en el agua potable, que se establece para evitar efectos adversos para la salud (EPA, 2011).

El HHS recomienda una concentración óptima de fluoruros en sistemas de agua comunitario de 0.7 mg/L, basados en la siguiente información (Federal Register, 2011):

- i. Añadir fluoruros al agua comunitaria es el método más rentable para el control en la prevención de la caries dental.
- ii. Otras fuentes de exposición de fluoruros han contribuido a la prevención de la caries dental y en ocasiones han aumentado la prevalencia de la fluorosis dental.
- iii. Se pueden lograr beneficios significativos y reducirse el riesgo de fluorosis dental con una concentración de fluoruros en el agua de consumo humano de 0.7 mg/L, la cual es la concentración más baja acorde con el Servicio Público de Salud de los Estados Unidos de Norteamérica (USPHS).

La EPA ha propuesto una dosis de fluoruros de referencia de 0.08 mg/kg de masa corporal/día para la protección contra las picaduras de esmalte en los dientes (fluorosis dental severa) y ha

## **CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO**

---

establecido que este valor también protege contra las fracturas y los efectos óseos en adultos. La dosis de referencia es la estimación de la exposición diaria que es probable que no tenga ningún efecto prejudicial durante toda la vida (EPA, 2011).

### **2.5 Leyes de control de fluoruros en México**

La Modificación a la Norma Oficial Mexicana “NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y Consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización” y la Norma Oficial Mexicana “NOM-201-SSA1-2002, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias”, establecen que el límite permisible de fluoruros en agua para uso y consumo humano es de 1.5 mg/L (Diario Oficial de la Federación, 2000-2002).

Además, la Norma Oficial Mexicana “NOM-041-SSA1-1993, Bienes y servicios. Agua purificada envasada. Especificaciones sanitarias” tiene como propósito establecer las especificaciones sanitarias del agua purificada envasada con el fin de reducir los riesgos de transmisión de enfermedades gastrointestinales y las derivadas de su consumo. Dentro de estas especificaciones está el contenido de fluoruros en el agua purificada, el cual debe ser inferior a 0.7 mg/L (Diario Oficial de la Federación, 1994).

También, el proyecto de modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-040-SSA1-1993, “Bienes y servicios. Sal yodada y sal yodada fluorurada. Especificaciones sanitarias”, para quedar como PROY- NOM-040-SSA1-2000, “Bienes y servicios. Sal yodada y sal yodada fluorurada. Especificaciones sanitarias” establece que se debe excluir agregar fluoruros a la sal que se destina para consumo humano en poblaciones donde el agua de consumo humano contenga una concentración natural de fluoruros de 0.7 mg/L. Así mismo, especifica que la sal yodada fluorurada que se comercializa para consumo humano debe ostentar la leyenda “Este producto no debe ser comercializado en poblaciones, en donde el contenido de fluoruros en agua de consumo humano es mayor de 0.7 miligramos por litro” (Diario Oficial de la Federación, 2000).

De igual manera, la Norma Oficial Mexicana NOM-013-SSA2-2006, “Para la prevención y control de enfermedades bucales” establece que en la prevención de la fluorosis dental deben emplearse fluoruros sistémicos y tópicos, no obstante en la aplicación tópica destaca que, todo profesional antes de prescribir, recomendar o implementar el uso de

## **CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO**

---

fluoruros sistémicos debe conocer cuál es la concentración natural de fluoruro en el agua (conforme a la NOM-127-SSA1-1994), el tipo de sal que se consume en la comunidad en la que reside el paciente (conforme a la NOM-040-SSA1-1993), o los grupos de personas a los que se les suministrarán fluoruros sistémicos, previa valoración del riesgo de fluorosis dental (Diario Oficial de la Federación, 2008).

### **2.6 La remoción de fluoruros de soluciones acuosas**

La remoción de compuestos inorgánicos del agua se ve limitada sobre todo en los tratamientos biológicos. Estas sustancias requieren un tratamiento que consiste generalmente en la transformación química de los contaminantes a productos sólidos que son separados posteriormente de la corriente. En este contexto, los fluoruros son contaminantes inorgánicos que forman un producto sólido poco soluble al reaccionar con el calcio, por lo que la tecnología más empleada se basa en la transferencia del fluoruro desde la fase acuosa a la fase sólida. En general, los métodos convencionales de tratamiento de efluentes fluorados puede ser divididos en dos categorías: los basados en la adición de algún agente químico o agente neutralizante al agua residual y los basados en procesos de adsorción o intercambio iónico. Además de estos métodos, se han desarrollado nuevas tecnologías como la separación por medio de columnas rellenas de carbonato cálcico (Aldaco-García, 2005).

Entre las tecnologías más populares para la remoción de fluoruros del agua se encuentran el intercambio iónico, métodos electro-químicos, precipitación y coagulación, biodegradación y adsorción. Los métodos de intercambio iónico son eficientes para la remoción de fluoruro, pero el proceso de la síntesis de las resinas es largo y laborioso, así como los altos costos que se tienen en el proceso de síntesis. En la precipitación y coagulación, después del tratamiento tienden a permanecer en solución acuosa cantidades traza de iones de fluoruro y existen limitaciones en el proceso por la generación de grandes cantidades de lodos y el alto pH del agua tratada. El método biológico es aplicable a los bajos niveles de contaminantes, y este proceso no siempre puede ser posible en el tratamiento del agua debido a que la remoción es a largo plazo. También, se ha encontrado que la adsorción tiene mayores ventajas que otras tecnologías empleadas para la remoción de fluoruros principalmente por el costo de inversión, flexibilidad, la simplicidad del diseño, y la facilidad de operación y mantenimiento (Chen y cols., 2011)

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

El método tradicional para remover el fluoruro del agua es el encalado y la precipitación concomitante de fluorita. Los procesos de precipitación y coagulación con hierro(III), alúmina activada, lodos de alumbre y calcio han sido ampliamente investigados.

Además, el intercambio iónico, ósmosis inversa y la electrodiálisis también se han estudiado para la remoción de cantidades en exceso de fluoruro del agua potable. Sin embargo, la mayoría de estos métodos tienen altos costos operativos y de mantenimiento, contaminación secundaria (generación de lodos tóxicos, agua de rechazo etc.) y el procedimiento del tratamiento es complicado (Bhatnagar y cols., 2011).

Actualmente, existe una amplia gama de métodos de defluoración, estos métodos se pueden dividir en las siguientes categorías: sorción, precipitación química, la separación por intercambio de iones, y la filtración por membrana. El método más utilizado actualmente utiliza adsorbentes de alúmina para remover el fluoruro del agua potable. En los países en vías de desarrollo hay también un movimiento creciente hacia el uso de materiales naturales tales como arcillas, cenizas y huesos carbonizados, que, cuando se encuentran en las comunidades locales, puede aumentar significativamente la eficiencia de los costos de los métodos de defluoración (Stewart y Johnson, 2009).

Los fluoruros pueden ser removidos del agua por un número amplio de procesos, incluyendo la adsorción y biosorción, intercambio iónico, precipitación química, electrocoagulación/flotación y procesos de membrana, tales como ósmosis inversa, diálisis de Donnan, nano-filtración y electrodiálisis. La mayoría de los métodos para eliminar fluoruros del agua tienen inconvenientes, incluyendo un alto costo inicial, la falta de selectividad, baja capacidad, y la dificultad en la operación o la regeneración. Los métodos de adsorción son relativamente simples, económicos, y adecuados para el tratamiento de agua potable, especialmente para pequeñas comunidades (Tang y cols., 2009).

La elección de una técnica de tratamiento para la remoción de fluoruros por lo general depende de la concentración de los iones fluoruro, las especies químicas en la fuente de agua, los costos de operación, la gestión de residuos y versatilidad técnica. Las limitaciones en términos de costo económico, la producción de cantidades significativas de residuos y dificultades en las aplicaciones de uso final de algunas de las técnicas de tratamiento actuales han llevado a la búsqueda de alternativas ambientalmente benignas, fiables y de bajo costo económico (Hernández-Montoya y cols., 2012).

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

Durante los últimos 20 años, varios trabajos de investigación se han llevado a cabo para encontrar soluciones rentables y prácticas para la remoción del exceso de fluoruro del agua subterránea. La adsorción es una técnica de purificación efectiva y económica para la remoción de fluoruros del agua, en comparación con otras tecnologías como la ósmosis inversa, nanofiltración, electrodiálisis y la diálisis de Donnan (Ramdani y cols., 2010).

### 2.7 El fenómeno de adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra en la superficie de otra, y por ello se considera apropiadamente como un fenómeno superficial. El proceso puede ocurrir en una superficie que separe a dos fases, tales como líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido, o líquido-sólido, donde al final del proceso una de las dos fases queda retenida sobre la superficie. El material que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato y la superficie o fase donde se acumula el adsorbato se llama adsorbente (Weber, 1979).

Teniendo en cuenta la naturaleza de las fuerzas de adhesión, la adsorción puede ser física (fisorción) o química (quimisorción). En la primera se considera que dichas fuerzas son exclusivamente de origen físico, como las fuerzas de Van Der Waals, de modo que la sustancia adsorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, si no que permanece totalmente sobre su superficie. La fisorción es un proceso reversible, siendo posible la recuperación o “desorción”. En la quimisorción las fuerzas entre las moléculas del adsorbente y las del adsorbato son de naturaleza química, pudiéndose formar compuestos químicos y, en general, es irreversible. El calor liberado durante la quimisorción suele ser elevado, parecido al de una reacción química, al contrario de lo que ocurre en la fisorción (Cuadros y Mulero, 1998).

La adsorción es un fenómeno bastante complicado y que depende de numerosos factores tales como: (1) naturaleza de la superficie del adsorbente, (2) existencia de sitios de distinta actividad, (3) distancia entre estos sitios en relación con el tamaño de las moléculas retenidas, (4) orientación de las moléculas retenidas en la superficie y (5) la competencia entre las moléculas del soluto y las de la fase líquida o gaseosa para ocupar un sitio activo (Valcárcel-Cases y Gómez-Hens, 1988).

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

La adsorción a partir de una fase líquida en general es más compleja que la que ocurre a partir de una fase gaseosa debido a la influencia del solvente y de cualquier otro soluto disuelto en la fase líquida, aunque esta adsorción suele limitarse a una o dos capas moleculares como máximo, la presencia de otras moléculas a menudo hace que la interpretación de los mecanismos de adsorción sean mucho más difíciles que para la adsorción física o química de los gases, puede haber adsorción a superficies a partir de una fase líquida si las moléculas disueltas y la superficie del sólido poseen grupos químicos capaces de interactuar (Gennaro, 2003)

La adsorción de contaminantes de fase líquida en un adsorbente es un fenómeno de superficie que alcanza un punto de equilibrio y que sigue una determinada trayectoria cinética para alcanzarlo (Trejo-Vázquez y Hernández-Montoya, 2007).

### **2.8 La isoterma de adsorción**

La isoterma de adsorción es la función matemática que relaciona en el equilibrio, la cantidad de una sustancia adsorbida con la presión, si el adsorbato es un gas, o con la concentración, si el adsorbato se encuentra disuelto a temperatura constante (Costa, 2005). Otra definición indica que una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno de retención, liberación o movilidad de una sustancia en un medio líquido a una fase sólida, todo esto en condiciones de pH y temperatura constante en la fase líquida (Ghasemi y cols., 2014).

La determinación de las isotermas de adsorción basadas en la medición de la adsorción de vapor y de gas es una herramienta popular utilizada para caracterizar adsorbentes carbonosos microporosos; sin embargo, la correcta interpretación de las isotermas requiere la predeterminación de un mecanismo de adsorción especificado descrito mediante un modelo correspondiente. La elección del modelo adecuado depende de la forma y el tamaño de los poros, el mecanismo de los procesos de adsorción, las propiedades del adsorbato y su afinidad con el adsorbente (Kwiatkowski y cols., 2014).

#### ***2.8.1. Isoterma de Langmuir***

En 1916, Langmuir derivó teóricamente un modelo, fundamentado en las siguientes hipótesis: i) la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

superficie del adsorbente; ii) sobre cada sitio se adsorbe únicamente una molécula del adsorbato; iii) no existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes; y iv) el calor de adsorción es el mismo para todos los sitios. Este modelo se representa matemáticamente como (Moreno-Pirajan, 2007):

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.1)$$

Donde:

$q$  = Masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mg/g

$q_m$  = Masa de soluto adsorbido cuando se ha formado la monocapa, mg/g

$C_e$  = Concentración del soluto en el equilibrio, mg/L

$K$  = Constante de la isoterma de Langmuir relacionada con la entalpía de adsorción, L/mg

### ***2.8.2. Isoterma de Freundlich***

La isoterma de adsorción de Freundlich es otro modelo ampliamente usado en sistemas líquido-sólido. Esta isoterma se obtuvo empíricamente y se ha demostrado que se puede aplicar a adsorbentes que tienen superficies energéticamente heterogéneas. La isoterma de Freundlich se puede obtener teóricamente suponiendo que la distribución de la energía de adsorción en los sitios activos del adsorbente es esencialmente de tipo exponencial. En otras palabras la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea. Además, la masa de soluto adsorbido sobre el adsorbente continúa aumentando cuando se incrementa la concentración del soluto en el equilibrio y no se hace asintótica a altas concentraciones como ocurre con la isoterma de Langmuir. Esta isoterma se representa matemáticamente como (Moreno-Pirajan, 2007):

$$q = k C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

Donde:

$k$  = Constante de la isoterma de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción,  $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$

$1/n$  = Constante de la isoterma de Freundlich que representa la intensidad de adsorción

### 2.8.3. *Isoterma de Prausnitz-Radke*

La isoterma de adsorción de Prausnitz-Radke es otro modelo que se ha propuesto para interpretar las isotermas de adsorción de varios compuestos orgánicos en solución acuosa sobre carbón activado granular. La isoterma de Prausnitz-Radke es un modelo matemático que tiene tres constantes de ajuste mientras que las de Langmuir y Freundlich tienen dos. Por esta razón, algunas veces la isoterma de Prausnitz-Radke ajusta mucho mejor los datos que las otras isotermas. Este modelo se representa matemáticamente como (Moreno-Pirajan, 2007):

$$q = \frac{aC_e}{1 + bC_e^\beta} \quad (2.3)$$

Donde:

$a$  = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L/g

$b$  = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke,  $(\text{L}/\text{mg})^\beta$

$\beta$  = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke

## 2.9 La adsorción de fluoruros

La adsorción se ha considerado como una tecnología práctica y prometedora en áreas endémicas de fluoruros de muchos países en desarrollo. El uso de adsorbentes en el sistema de filtración asegura una serie de ventajas de ingeniería de procesos como la simplicidad de las operaciones, alto rendimiento en el proceso de purificación, automatización en el tratamiento y fácil escalamiento del laboratorio a la industria (Ayoob y Gupta, 2007).

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

### *2.9.1. Mecanismos de adsorción de fluoruros*

La capacidad, energía y cinética de adsorción de fluoruros sobre los adsorbentes son controladas por diversos mecanismos, la comprensión de estos mecanismos puede proporcionar información útil sobre la optimización de los procesos de adsorción en el tratamiento de aguas contaminadas con fluoruros y el subsecuente proceso de desorción, para la regeneración del adsorbente para su posterior reúso.

En la literatura se ha descrito que existen cinco mecanismos principales por los cuales se puede adsorber el fluoruro en solución acuosa: (1) fuerzas de Van der Waals (complejo superficial de esfera externa), (2) intercambio iónico (complejo superficial de esfera interna), (3) enlace de hidrógeno (complejo superficial de esfera interna), (4) intercambio de ligando (complejo superficial de esfera interna), y (5) modificación química de la superficie del adsorbente. Los primeros dos mecanismos son gobernados por la adsorción física débil y no son específicos para los fluoruros, mientras que el tercer y cuarto mecanismos son regidos por la adsorción química fuerte específica para los fluoruros. El quinto mecanismo está gobernado para ambas adsorciones tanto específica como la no específica (Loganathan y cols., 2013).

### *2.9.2. Materiales adsorbentes de fluoruros*

El comportamiento de la adsorción de fluoruros sobre los diversos adsorbentes varía significativamente, dependiendo de la unión entre especies de fluoruros y los sitios activos sobre la superficie del adsorbente específico.

En diversos trabajos se ha reportado que la presencia de iones de  $Al^{3+}$ ,  $La^{3+}$ , y  $Y^{3+}$  en la superficie de los adsorbentes puede incrementar la selectividad y grado de remoción de fluoruros en soluciones acuosas (Ku y Chiou, 2002).

Existen diferentes materiales que se han utilizado para la defluoración incluyendo carbón activado (AC), fosfato tricálcico, intercambiadores de iones sintéticos, alúmina activada y el alumbre. Sin embargo, en años recientes, la atención considerable de los científicos ha sido dedicada al estudio de diferentes tipos de materiales de bajo costo tales como arcilla de blanqueo agotada, wollastonita y arcilla quina, bentonita y bentonita activada, arcilla caolinítica, cenizas volantes, el carbono en suspensión, suspensión de biogás residual, zeolita y huesos carbonizados (Daifullah y cols., 2007).

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

Diversos materiales como carbón activado granular, lateritas, caolinita, bentonita, lignito, entre otros, han sido reportados como adsorbentes para la eliminación de fluoruro del agua. Aunque algunos de ellos son materiales naturales y tienen bajo costo, la eficacia y algunas otras limitaciones restringen la utilización comercial de estos materiales para la eliminación eficaz de fluoruro del agua potable. Los investigadores también han estudiado la viabilidad de muchos otros materiales tales como óxido de estaño hidratado, resina, calcita granular, cenizas volantes, arcillas, resinas de intercambio iónico, alúmina activada, materiales adsorbentes mixtos, etc., para el propósito de la remoción de fluoruros, pero los problemas asociados con respecto a los procesos de regeneración y recuperación restringen a estos materiales para aplicaciones comerciales más amplias (Swain y cols., 2010).

En los últimos años una amplia investigación se ha realizado sobre la remoción de fluoruro con el uso de materiales naturales, sintéticos, y la biomasa, tales como, la alúmina activada, cenizas, lodos de alumbre, perlas de quitosano, barro rojo, zeolita, calcita y cemento hidratado. Pero los usos generalizados de algunos de estos adsorbentes se limita debido a su alto costo y la dificultad de preparación (Dutta y cols., 2012).

### *2.9.3. Estudios de adsorción de fluoruros*

La naturaleza de la adsorción de fluoruros de algunos adsorbentes ha sido revisada por Puka (2004), especialmente sobre arcillas que contienen óxidos de hierro, aluminio y silicio, esto como base para sus propios estudios experimentales, con el objetivo de mejorar la comprensión de las interacciones fluoruros-adsorbentes. En general de acuerdo a Mohapatra (2009), la cinética adsorción de fluoruros sobre partículas sólidas, consta de tres pasos esenciales:

- i) La difusión o el transporte de los iones fluoruro a la superficie externa del adsorbente desde el seno de la solución a través de la capa límite que rodea la partícula del adsorbente, llamado también transferencia de masa externa.
- ii) La adsorción de los iones fluoruros sobre la superficie externa de la partícula.
- iii) Los iones fluoruro adsorbidos probablemente se intercambian con los elementos estructurales dentro de las partículas de los adsorbentes, en función de la química de los sólidos, o los iones fluoruros adsorbidos se transfieren a las superficies internas de los materiales porosos (difusión intraparticular).

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

Gong y cols. (2012) estudiaron la adsorción de fluoruros sobre cinco tipos de alúminas preparadas a diferentes pH y temperaturas de calentamiento ( $T_c$ ), las isothermas de adsorción se determinaron a las temperaturas de 5, 25 y 45 °C y los resultados mostraron remociones de hasta el 82 % de la concentración inicial de fluoruro para una alúmina preparada a 60 °C y a un pH de solución de 5 y  $T = 45$  °C, mientras que el porcentaje de remoción más bajo fue de 24 % para una alúmina preparada a 500 °C a un pH de solución de 9 y  $T = 5$  °C. La alta capacidad de remoción de fluoruros de la alúmina se atribuyó a que esta tiene una mayor superficie cargada positivamente bajo estas condiciones, así como a un alto contenido de cloruros que permiten un intercambio iónico con los fluoruros de la solución. La alta temperatura favorece la remoción de fluoruros, lo cual indica que la naturaleza de la adsorción es endotérmica, también se estudió el efecto del pH en la adsorción de los fluoruros y se encontró que el intervalo óptimo del pH para la adsorción de fluoruro es de 6 a 7, ya que a valores mayores o menores de estos pH la capacidad de adsorción de fluoruros disminuye.

Swain y cols. (2012) prepararon materiales híbridos de zirconio (IV)-etilendiamina (ZrEDA) a diferentes pH con diferentes proporciones de volumen de etilendiamina, esto con el fin de probar la efectividad del ZrEDA en la remoción de fluoruros, los autores estudiaron diversos efectos en la remoción de fluoruros, entre ellos la cantidad de adsorbente, y se encontró que con 0.1 g de material a un pH=7 en la solución, se logra una remoción del 99 % de fluoruros, esto se atribuyó a la disponibilidad de un mayor contenido de sitios de adsorción del material, también se estudió el efecto de la concentración inicial de fluoruros durante la adsorción y se encontró que a medida que aumenta la concentración inicial la capacidad de adsorción disminuye, esto se atribuyó a una saturación en los sitios activos del material, además se evaluó el efecto de la temperatura haciendo variar está entre 10 y 50 °C y se presentó la mejor capacidad de adsorción a altas temperaturas, lo cual indica que la naturaleza de la adsorción es endotérmica.

Huang y cols. (2012) desarrollaron partículas de quitosano entrecruzadas protonadas (PCP) para la remoción de fluoruros de soluciones acuosas y probaron diferentes efectos en la adsorción de fluoruros sobre este material y encontraron que el porcentaje más alto de remoción fue de 84 % el cual se logra con 0.5 g del PCP, también observaron que el pH en el cual se da la máxima capacidad de adsorción es de 7. El mecanismo de adsorción planteado por estos autores considera que la adsorción se lleva a cabo por atracciones electrostáticas

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

entre la carga electropositiva del grupo  $\text{NH}_3^+$  en la superficie del material y la carga electronegativa del ion fluoruro.

### 2.10 El carbón de hueso como adsorbente de contaminantes

Una amplia investigación se ha llevado a cabo durante los últimos diez años para encontrar adsorbentes de bajo costo y con una alta capacidad para la eliminación de iones metálicos. Además, una extensa gama de adsorbentes se han desarrollado y probado, incluyendo varios carbones activados. Algunos minerales y materiales con potencial para la adsorción de cobre y níquel han sido probados en la remoción de fluoruros; entre los que están la bentonita de sodio y calcio y huesos carbonizados. Los adsorbentes que han empezado a ganar interés para su empleo en un futuro no muy lejano son los materiales naturales ya sean de origen vegetal y/o animal, como los huesos de animales los cuales están compuestos en un 65 a 70% de sustancias inorgánicas, principalmente hidroxiapatita, mientras que la parte restante de los huesos se compone de materia orgánica, principalmente colágeno de proteína fibrosa (Moreno-Pirajan y cols., 2011).

El carbón de hueso, es una mezcla de adsorbentes que contiene alrededor del 10 % de carbón y 90 % de fosfato de calcio, es producido principalmente por la carbonización de huesos. Estructuralmente el fosfato de calcio en el carbón de hueso se encuentra en forma de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  o CaHAP), de la cual representa alrededor del 76 %. La hidroxiapatita no solo es el principal constituyente inorgánico de dientes y huesos, sino que también es el principal componente inorgánico de la roca de fosfato. El carbón de hueso ha sido tradicionalmente usado para quitar el color de las soluciones de azúcar en el refinado de ésta, así como también en la purificación de agua, adsorción de colorantes ácidos de soluciones acuosas y la remoción de elementos pesados tóxicos en aguas residuales tales como cadmio. El carbón de hueso es una alternativa barata, efectiva y simple para remover el exceso de elementos traza del agua de consumo humano (Choy y McKay, 2005; Chen y cols., 2006; Purevsuren y cols., 2004).

El carbón de hueso también se ha empleado en el tratamiento del agua, en particular su potencial para adsorber especies tanto catiónicas como aniónicas incluyendo radionúclidos de desechos radioactivos (Chen y cols., 2006). Por otro lado, el carbón de hueso es considerado como un material con un alto contenido de fosfatos, el cual es producido por la carbonización

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

de huesos animales. En estudios previos se ha demostrado que las modificaciones químicas del carbón de hueso pueden inmovilizar efectivamente Pb, Cd, Cu y Zn en suelos contaminados, y disminuir significativamente la concentración de Pb en raíces del arroz (Hao y cols., 2010).

Los estudios sobre los usos del carbón de hueso han ido en aumento. Shen y cols. (1995) combinaron iones ferrosos, cal y carbón de hueso para remover el color de un efluente de una empresa química, el efluente contenía altos niveles de compuestos orgánicos solubles, y la combinación de estas sustancias removió el 97 % del color del efluente. También, Abdel Raouf y Daifullah (1997) usaron el carbón de hueso en la remoción de los radioisótopos de antimonio y europio de desechos radioactivos, los autores mostraron que el carbón de hueso fue un buen adsorbente para  $^{123}\text{Sb}^{\text{III}}$  y  $^{123}\text{Sb}^{\text{V}}$  para desechos orgánicos líquidos radioactivos y para la retención de  $^{152}\text{Eu}^{\text{III}}$  de desechos acuosos (Choy y cols., 2004).

Chen y cols. (2008) estudiaron la adsorción de arsénico (V) sobre carbón de hueso, evaluaron el efecto del pH de la solución y la cantidad del adsorbente. En el estudio del efecto del pH, se determinó que el porcentaje máximo de remoción de As (V) es del 99 % y se consigue con un pH de solución de 10 a una concentración inicial de 0.5 mg/L, esto se atribuyó a la formación de grupos hidroxilo y a la coprecipitación entre el arseniato hidrogenado de calcio y la hidroxiapatita en la solución acuosa sobre la superficie del carbón de hueso, en cuanto al efecto de la cantidad de adsorbente se observó que el porcentaje máximo de remoción es del 98.5 % el cual se obtuvo con una masa de carbón de hueso de 0.8 g, y se atribuyó a una mayor área específica del carbón de hueso o a más sitios activos disponibles en el material.

### ***2.10.1 El carbón de hueso como adsorbente de fluoruros***

La gran mayoría de los adsorbentes actuales tienen capacidades de adsorción muy bajas por compuestos orgánicos no ionizables y sobre todo por aniones, y por esta razón, los adsorbentes actuales no se usan eficientemente en la remoción de estos compuestos en solución acuosa. Con base en lo anterior, es importante y necesario que se desarrollen nuevos materiales adsorbentes para eliminar estos compuestos presentes en solución acuosa (Valadez-Araiza y cols., 2011).

El carbón de hueso se obtiene de huesos de animales molidos (como el fémur de la res) que se han carbonizado para quitarle toda la materia orgánica. Entre los mayores

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

constituyentes del hueso calcinado se encuentran el fosfato de calcio, carbonato de calcio y carbón activado. El mecanismo de remoción de fluoruros en este material implica reemplazar el carbonato de los huesos calcinados por el ión fluoruro. El método de preparación del hueso es crucial para que tenga una buena capacidad de captación de fluoruro y la calidad del agua tratada (OPS, 2005).

La utilización de carbón hueso como método de remoción de fluoruros fue desarrollado en Dinamarca y consiste en mezclar fosfato de sodio dihidrógeno hidratado ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en una columna de agua, la mezcla obtenida forma un lecho de contacto con el hueso calcinado que permite un flujo lento del agua con fluoruros a través de la columna, eliminando el 97.9 % de fluoruros en un agua que contenía 11 mg/L con un tiempo de retención de una hora. En el proceso de adsorción, los iones fluoruro son primeramente adsorbidos en la superficie de hidroxiapatita y el fluoruro adsorbido es intercambiado con el grupo superficial  $\text{OH}^-$  más cercano de la partícula de apatita y luego intercambiado con el grupo móvil de  $\text{OH}^-$  dentro de las partículas de hidroxiapatita, resultando en una muy alta adsorción de fluoruros en la hidroxiapatita que se ilustra en la siguiente reacción (Valenzuela y cols., 2011):



El carbón de hueso es el adsorbente más efectivo para la remoción en aguas con altas concentraciones de fluoruros, la utilización de altas concentraciones de alúmina para la eliminación de fluoruros no es efectiva, por el incremento de aluminio en el agua tratada (Valenzuela y cols., 2011).

El carbón de hueso se ha considerado como un potencial adsorbente para la defluoración del agua. Sin embargo, este adsorbente no se ha aplicado ampliamente debido a los problemas relacionados con el mal sabor del agua tratada, el costo y la disponibilidad de materias primas (Valadez-Araiza y cols., 2011). La capacidad de adsorción de fluoruros en huesos calcinados con mayor potencial de adsorción se obtiene cuando las partículas de hueso son pequeñas (de 0.5 a 1 mm) y la temperatura de incineración del hueso es de 500 °C durante 2 horas (Valenzuela y cols., 2011), y esta capacidad varía entre 2.2 y 11.4 mg de F/g dependiendo de la concentración inicial de fluoruro en solución y del tipo de carbón de hueso

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

empleado, el carbón de hueso se puede preparar en tres diferentes presentaciones: blanco, gris y negro (Valadez-Araiza y cols., 2011).

Recientemente, el carbón de hueso ha despertado mucho la atención de la industria de tratamiento de aguas residuales, debido a sus ventajas sobre otros adsorbentes. Una de las ventajas es que el carbón de hueso es relativamente barato, ya que está hecho de huesos que han sido desechados por la industria alimentaria. La otra ventaja es que el carbón hueso ha sido demostrado como un adsorbente versátil para una amplia variedad de contaminantes, incluyendo metales pesados, fluoruros, arseniato y colorantes (Pan y cols., 2009).

Medellín-Castillo y cols. (2007) estudiaron la capacidad del carbón de hueso para adsorber fluoruros, así como también los efectos del pH de la solución y la temperatura sobre la capacidad de adsorción, para investigar el efecto del pH emplearon valores de 3, 5, 7, 9, 10, 11 y 12 y se determinó que la mejor capacidad de adsorción se presenta a un valor de 3 esto se atribuyó a las interacciones electrostáticas entre el ion  $F^-$  y la carga de la superficie del carbón de hueso, y además observaron que la capacidad empieza a decaer conforme se va aumentando el pH de la solución, en cuanto al efecto de la temperatura se probaron tres temperaturas 15, 25 y 35 °C y se encontró que la capacidad de adsorción es independiente de esta, ya que el calor de adsorción que se produce por el intercambio iónico del  $F^-$  con la superficie del carbón de hueso es muy pequeño, por lo que el equilibrio de adsorción se ve afectado muy ligeramente.

### 2.11 Preparación y modificaciones al carbón de hueso

Todos los años en muchos países, un gran número de animales de granja, ovejas y vacas, son sacrificados por su carne y estos animales producen una gran cantidad de residuos de hueso que pueden ser utilizados como materia prima combustible en la generación de energía. Algunos países cuentan con grandes cantidades de hidrocarburos y no hay necesidad de esta fuente de combustible alternativo, pero la eliminación de los huesos es un problema. Por lo tanto, el uso de estos residuos para la producción de huesos carbonizados y otros productos proporciona una vía de evacuación segura y útil (Rezaee y cols., 2009)

Recientemente, se ha sugerido que la apatita poco cristalizada, tal como la apatita del carbón de hueso, podría representar una fuente de fosfato de bajo costo y fácilmente disponible que podría ser utilizada como adsorbente, cabe destacar que este material ha sido

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

ampliamente utilizado como adsorbente para la decoloración del azúcar de caña y la remoción de fluoruros del agua (Rezaee y cols., 2014)

El carbón de hueso es considerado un adsorbente mixto constituido por carbón y fosfato de calcio, este adsorbente ha mostrado capacidades de adsorción más altas que aquellas obtenidas por otros materiales carbonosos y adsorbentes comerciales tales como la alúmina activada. En varios estudios se ha concluido que las propiedades de adsorción de fluoruros del carbón de hueso son atribuidas a su contenido de componentes minerales, especialmente al contenido de hidroxiapatita. El carbón de hueso puede ser sintetizado por la calcinación de huesos animales en una atmósfera baja en oxígeno (calcinación parcial) o por pirólisis donde no hay presencia de oxígeno durante el tratamiento térmico. Particularmente, los procesos térmicos con una presencia limitada de aire llevados a cabo entre 500 y 600 °C son comúnmente usados para la síntesis del carbón de hueso. De hecho, algunos autores han sugerido que los huesos carbonizados producidos por la calcinación parcial son adecuados para la eliminación de fluoruro si las temperaturas de síntesis no exceden de 500 °C. Sin embargo, en la literatura se han reportado discrepancias y diferentes resultados del efecto de las condiciones de síntesis sobre las propiedades de adsorción de carbón de hueso para la remoción de fluoruro del agua. Por ejemplo, Mwaniki (1992) determinó el rendimiento en la remoción de fluoruros de tres carbones de hueso obtenidos a diferentes temperaturas de calcinación, negro (350 °C), gris (450 °C) y blanco (600 °C), el autor concluyó que el carbón de hueso negro mostró las mejores propiedades de adsorción. En otro estudio Kaseva (2006) reportó que los tratamientos térmicos de huesos superiores a los 600 °C pueden dañar la estructura de la hidroxiapatita afectando las propiedades de adsorción del carbón de hueso, mientras que los tratamientos térmicos por debajo de los 400 °C pueden producir carbón de hueso que no es higiénicamente aceptable ya que puede producir un mal sabor y olor en el agua tratada. Estos estudios han mostrado inconsistencias en sus resultados, por lo que está claro que las condiciones de operación en la síntesis de carbón de hueso juegan un papel importante en la determinación de las propiedades de adsorción y consecuentemente en el rendimiento de la remoción de fluoruros (Rojas-Mayorga y cols., 2013)

El carbón activado derivado de desechos vegetales es el adsorbente universal para el tratamiento de agua potable y aguas residuales; sin embargo, los materiales carbonosos convencionales no son eficientes en la remoción de fluoruros del agua y diferentes estrategias

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

---

se han propuesto hasta ahora para aumentar su capacidad para la adsorción de fluoruros. En este contexto, algunos compuestos químicos tales como ácidos, bases y sales inorgánicas y orgánicas han sido utilizados para la modificación de carbones vegetales con resultados promisorios en términos de su capacidad para adsorber fluoruros. Algunos ejemplos incluyen cáscara de nuez impregnada con zirconio, carbón de madera de abeto Escandinavo impregnado con una mezcla de  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{FeCl}_3$ , carbón de paja de arroz modificado con  $\text{KMnO}_4$  y carbón de cáscara de coco modificado con nitrato de aluminio (Ramirez-Montoya y cols., 2014), no obstante estos adsorbentes prometedores todavía no están disponibles en el mercado mundial, ya que las únicas opciones comercialmente disponibles en todo el mundo son la alúmina activada y el carbón de hueso que son los adsorbente más utilizados y eficaces para la remoción de fluoruros del agua (Tovar-Gómez y cols., 2013).

La utilidad de la hidroxiapatita contenida del carbón de hueso depende en gran medida de sus propiedades de textura. La activación química ha sido reportada como un método adecuado para desarrollar un material con alta porosidad, además de que la activación química tiene varias ventajas sobre la activación física, tales como: (i) un mayor rendimiento del material; (ii) área de superficie superior; (iii) un mejor desarrollo de las estructuras porosas; y (iv) el requisito de temperaturas de pirólisis inferiores para tratamientos térmicos posteriores. Se han hecho varios esfuerzos para entender las reacciones que tienen lugar durante la preparación de materiales altamente texturizados por activación química, usando diferentes precursores carbonosos y agentes activadores. Sin embargo, la literatura referente a la preparación de hidroxiapatitas modificadas por la activación química de los desechos de huesos animales es escasa, y hay vacíos importantes en los fundamentos del proceso de modificación y de los mecanismos de reacción que se producen durante el tratamiento térmico previamente dado (Iriarte-Velasco y cols., 2014).

## **CAPÍTULO III. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA**

---

El que el agua se encuentre contaminada, tanto de manera natural, como por actividades humanas, es una limitante para su empleo y reutilización, ya que los contaminantes que se encuentren en ella pueden provocar diversas enfermedades y a su vez generar problemas económicos en la sociedad. Por esta situación es esencial desarrollar nuevas tecnologías para el tratamiento del agua por diversas fuentes.

La cantidad de fluoruros contenidos en agua natural o residual es un parámetro fisicoquímico que debe considerarse en la determinación de la calidad del agua. La concentración recomendable de fluoruros en el agua de consumo humano acorde con la OMS no debe ser superior a 1.5 mg/L, sin embargo este límite sugerido es rebasado por mucho en las distintas fuentes de agua de diversos países del mundo.

En el mundo existe una gran cantidad de áreas geográficas asociadas con altas concentraciones de fluoruros en sus cuerpos de agua, entre las cuales se encuentran las ubicadas en Irán, Irak Siria, Pakistán, India, Sri Lanka, China, algunas partes de Estados Unidos, el Gran Valle del Rift que se encuentra en Jordania, Kenia y Tanzania, entre otras. Las concentraciones de fluoruros que llegan a sobrepasar los 8 mg/L son comunes en los países mencionados anteriormente y se han llegado a determinar concentraciones inclusive más altas como las del lago Nakuru en Kenia en donde la concentración de fluoruros es de 1370 mg/L, esto debido al origen volcánico del Valle del Rift.

En México, se ha dado a conocer de la existencia de cuerpos de agua con altas concentraciones de fluoruros en diversos estados de la república, tales como Aguascalientes, Durango, Guanajuato, Jalisco, Querétaro, San Luis Potosí, Zacatecas, el Distrito Federal, Sonora, Chihuahua y Baja California. En particular, en la ciudad de San Luis Potosí se han encontrado concentraciones de fluoruros superiores a 1.5 mg/L, lo cual indica que no se está cumpliendo con el parámetro recomendado por la OMS, es importante señalar que la población en estas entidades presenta problemas de fluorosis dental.

Las consecuencias a la salud derivadas del consumo de agua con una alta cantidad de fluoruros, superiores a 1.5 mg/L, son variadas, sin embargo, las enfermedades más conocidas son la fluorosis dental y esquelética, siendo la primera la más conocida y estudiada, no obstante cabe destacar que estudios recientes empiezan a relacionar el consumo de altas concentraciones de fluoruros con bajos niveles de coeficiente intelectual

## **CAPÍTULO III. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA**

---

en niños. Además, se están desarrollando investigaciones y tecnologías sobre la remoción de este contaminante en el agua, con lo cual se espera que los efectos nocivos a la salud derivados del consumo de agua con fluoruros se vean reducidos.

Las principales técnicas y/o procesos empleados a nivel mundial para la remoción de fluoruros en agua de consumo humano son la adsorción con alúmina activada y la ósmosis inversa. La alúmina activada es principal material adsorbente empleado a nivel mundial para la remoción de fluoruros en agua de consumo humano, aunque en México el uso de este material es limitado, debido a su alto costo comercial, y que su uso genera aluminio disuelto en el agua, con lo que el agua se vuelve a contaminar de nuevo.

La adsorción de contaminantes sobre carbones de huesos naturales y modificados se ha estudiado con mayor profundidad debido a que recientemente se ha encontrado que los huesos carbonizados de animales remueven diversos contaminantes presentes en el agua, desde metales pesados hasta compuestos orgánicos. En la actualidad, el carbón de hueso es un material adsorbente que ha empezado a generar expectativas sobre su capacidad para la adsorción de fluoruros en agua de consumo humano, además de que el carbón de hueso presenta diversas ventajas sobre otros materiales adsorbentes de fluoruros ya que este es un material de desecho de la industria alimentaria por lo cual tiene un bajo costo y su preparación no requiere de grandes cantidades de energía y/o reactivos químicos.

La remoción de fluoruros empleando carbón de hueso, no ha sido aplicada ampliamente, esto debido al mal sabor que se genera en el agua tratada con este material y al poco conocimiento sobre la capacidad de adsorción de este material, además de que poco se sabe acerca de cómo afecta el pH y la temperatura de la solución a su capacidad para adsorber fluoruros.

Al día de hoy, no se han desarrollado métodos estandarizados para la preparación y modificación del carbón de hueso con los cuales se pueda demostrar como se ve afectada la capacidad de adsorción de fluoruros, así como también la variación de las propiedades físicoquímicas y la influencia de estas en el proceso de la adsorción de fluoruros.

## CAPÍTULO IV. JUSTIFICACIÓN

---

El fluoruro es un contaminante natural presente en una gran cantidad de cuerpos de agua alrededor del mundo, las personas se encuentran expuestas con gran frecuencia a los fluoruros a través de los alimentos, el agua y otros productos de uso diario. Se ha observado en estudios recientes alrededor del mundo que el fluoruro puede causar problemas de salud graves, como la fluorosis dental, la fluorosis esquelética, osteoporosis, artritis, daño cerebral, Alzheimer y varios trastornos neurológicos, además se ha empezado a asociar el bajo coeficiente intelectual en niños con el consumo crónico de agua con concentraciones de fluoruros superiores a los 1.2 mg/L.

Existen diversas técnicas y materiales empleados para la remoción de fluoruros de aguas de consumo humano, sin embargo la mayoría de estas técnicas y/o materiales no son tan fáciles de adquirir y/o implementar, por lo que es necesaria la investigación de técnicas y materiales que proporcionen una alta remoción de fluoruros del agua, que sean fáciles de operar y con bajo costo.

La adsorción es una técnica que permite la remoción de diversos contaminantes del agua, esta técnica es muy versátil, y cómoda ya que no requiere del empleo de energía para poder ejecutarla, además de que no se requieren reactivos químicos durante la aplicación de ésta en la remoción de algún contaminante del agua, y los costos de operación son menores con respecto de técnicas como la osmosis inversa, intercambio iónico, coagulación-precipitación química, entre otras.

Actualmente existe una gran cantidad de materiales que se emplean para remover los fluoruros del agua, sin embargo, algunos presentan inconvenientes como un alto costo comercial, baja capacidad de adsorción, contaminan el agua al disolverse en ella, presentan tiempos prolongados para remover los fluoruros del agua, etc.

El carbón de hueso es material que en años recientes se ha empezado a estudiar con mayor profundidad ya que ha estado generando expectativas por su capacidad para adsorber contaminantes presentes en el agua, entre estos contaminantes están los fluoruros. Cabe destacar que el empleo de carbón de hueso como adsorbente para remover fluoruros de agua, tiene algunas ventajas sobre otros materiales adsorbentes como ser un producto de desecho de la industria alimentaria, bajo costo comercial, capacidades de adsorción superiores a otros materiales, preparación relativamente rápida y con poco empleo de energía, entre otras.

## **CAPÍTULO IV. JUSTIFICACIÓN**

---

Por lo anteriormente descrito, en este estudio se empleará el proceso de adsorción para remover los fluoruros de soluciones acuosas, utilizando como materiales adsorbentes el carbón de hueso animal de origen comercial y huesos carbonizados de res obtenidos en el laboratorio, ambos materiales serán usados de forma directa y modificados con soluciones ácidas, con lo cual se pretende conocer cuál de ambos materiales presenta la mayor capacidad de adsorción de fluoruros presentes en soluciones acuosas y de igual forma como se relacionan las condiciones de síntesis y modificación con las propiedades fisicoquímicas y de textura de los carbones de hueso y el mecanismo de adsorción de fluoruro.

## **CAPÍTULO V. OBJETIVOS**

---

### **5.1 Objetivo General**

El objetivo general de la presente investigación es estudiar la adsorción de fluoruros en solución acuosa sobre carbones de huesos sintetizados a partir de huesos de res a diferentes temperaturas de calcinación y posteriormente modificados con soluciones ácidas de diversas concentraciones de ácido nítrico. También, se empleará un carbón de hueso comercial para evaluar el efecto de la modificación sobre la capacidad para adsorber fluoruro y los resultados se compararán con los de los carbones de hueso sintetizados en este estudio. De igual manera, se determinarán las propiedades fisicoquímicas y de textura de los carbones de hueso y se relacionarán con el proceso de síntesis de los materiales y el mecanismo de adsorción de fluoruro.

### **5.2 Objetivos Específicos**

- a) Desarrollar una metodología para el tratamiento térmico de los huesos, así como para la modificación química de los carbones de hueso obtenidos.
- b) Determinar las propiedades fisicoquímicas y de textura del carbón de hueso natural y modificado por medio de técnicas como fisisorción de nitrógeno (área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de los poros), microscopía electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, determinación de sitios activos y punto de carga cero.
- c) Estudiar el equilibrio de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre los carbones de hueso preparados en este estudio, comerciales y modificados.
- d) Investigar el efecto del pH y temperatura sobre la capacidad de los carbones de hueso para adsorber fluoruro.
- e) Relacionar las propiedades fisicoquímicas y de textura de los materiales con los tratamientos térmicos y químicos empleados así como con el proceso de adsorción de fluoruros.
- f) Elucidar el mecanismo de adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso natural y modificado.

## CAPÍTULO VI. EQUIPOS Y REACTIVOS

---

En este capítulo se describe de manera detallada los diferentes equipos analíticos, materiales de laboratorio y reactivos químicos, así como las características del carbón de hueso empleado.

### 6.1 Huesos de res

Los huesos utilizados en este trabajo fueron proporcionados por una carnicería de la ciudad de San Luis Potosí, los cuales provinieron del fémur de la res, fueron cortados por los costados ya que esta parte del hueso no era necesaria, la parte transversal del fémur fue cortada en ocho secciones y la masa interna del hueso contenida en estas secciones fue removida en ese momento dejando únicamente el tejido óseo.

### 6.2 Carbón de hueso comercial

El carbón de hueso comercial empleado en este estudio es conocido como Fija Flúor<sup>®</sup>. Se produce a partir de la calcinación de los huesos desechados de la producción de ganado vacuno por la compañía APELSA Guadalajara, S.A. de C.V., localizada en Guadalajara, Jalisco, México. Las propiedades del material fueron proporcionadas por el proveedor y se muestran en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.1** Propiedades del carbón de hueso comercial (Fija Flúor).

Propiedad	Valor
Número de Iodo (mg I/g)	50
pH	8-9.5
Granulometría U.S. Std. Sieve	8-30
Dureza Adimensional	95
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0.75
Humedad al empacar (%)	4
Fosfato Tricálcico Hidroxiapatita (%)	80 – 85
Capacidad de retención (g de F/Kg de Fija flúor)	1 - 1.5

## CAPÍTULO VI. EQUIPOS Y REACTIVOS

### 6.3 Reactivos y soluciones valoradas.

En la Tabla 6.2 se muestran los reactivos empleados para la preparación de las diferentes soluciones ácidas, básicas, buffer y patrón, así como también las diferentes soluciones valoradas empleadas en el estudio.

**Tabla 6.2** Características de los reactivos y soluciones valoradas.

Sustancia	Grado	Fabricante
Ácido Acético	Analítico	Golden Bell
Ácido Nítrico	Analítico	Meyer
Cloruro de Sodio	Analítico	Golden Bell
Fluoruro de Sodio	Analítico	Fermont
Hidróxido de Sodio	Analítico	CTR
Trans-1,2-Diamino ciclohexano, N,N,N',N'-hidrato de ácido tetra acético (CDTA)	Analítico	Aldrich
Ácido Nítrico 0.01 N	Analítico	Golden Bell
Hidróxido de Sódio 0.01 N	Analítico	Golden Bell

### 6.4 Soluciones patrón y de reactivo.

Las soluciones empleadas en este estudio se prepararon de acuerdo a las siguientes metodologías:

Solución patrón de 1000 mg/L de fluoruros. Se pesaron 2.21 g de fluoruro de sodio, los cuales se transfirieron a un matraz volumétrico de 1 L en donde se aforó con agua desionizada hasta la marca. Posteriormente, la solución se almacenó en un recipiente de polipropileno.

Solución 0.1 M de NaF. Se pesaron 4.2 g de fluoruro de sodio, los cuales se colocaron en un matraz volumétrico de 1 L y después se aforó con agua desionizada hasta la marca. Posteriormente, la solución se almacenó en un recipiente de polipropileno.

Solución TISAB. En un vaso de precipitados de 1 L se adicionaron 500 mL de agua desionizada, 58 g de NaCl, 57 mL de ácido acético glacial y 4 g de CDTA (C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). El pH se ajustó en un intervalo entre 5.0 y 5.5 con una solución 6.0 M de NaOH. El

## CAPÍTULO VI. EQUIPOS Y REACTIVOS

---

contenido se transfirió a un matraz volumétrico de 1 L y se aforó con agua desionizada. La solución resultante se transfirió a un recipiente de polipropileno.

Solución 6.0 M de NaOH. Se pesaron 240 g de hidróxido de sodio deshidratado, los cuales se pasaron a un matraz volumétrico de 1 L, en donde se disolvieron con agua desionizada y se aforó hasta la marca.

Solución 1.0 M de NaOH. Se pesaron 4 g de hidróxido de sodio deshidratado, se colocaron en un matraz volumétrico de 100 mL, se disolvieron con agua desionizada y se aforó hasta la marca.

Solución 0.1 M de NaOH. De la solución de NaOH 1.0 M se tomaron 10 mL los cuales se colocaron en un matraz volumétrico de 100 mL para posteriormente aforar con agua desionizada hasta la marca.

Solución 0.01 M de NaOH. De la solución de NaOH 0.1 M se tomaron 10 mL los cuales se colocaron en un matraz volumétrico de 100 mL para posteriormente aforar con agua desionizada hasta la marca.

Solución 1.0 N de HNO<sub>3</sub>. Se midieron 6 mL de ácido nítrico concentrado, se colocaron en un matraz volumétrico de 100 mL, se disolvieron con agua desionizada y se aforó hasta la marca.

Solución 0.1 N de HNO<sub>3</sub>. De la solución de HNO<sub>3</sub> 1.0 N se tomaron 10 mL los cuales se colocaron en un matraz volumétrico de 100 mL para posteriormente aforar con agua desionizada hasta la marca.

Solución 0.01 N de HNO<sub>3</sub>. De la solución de HNO<sub>3</sub> 0.1 N se tomaron 10 mL los cuales se colocaron en un matraz volumétrico de 100 mL para posteriormente aforar con agua desionizada hasta la marca.

### 6.5 Equipo analítico y de laboratorio

En esta sección se describen los instrumentos y equipos empleados, en las diferentes etapas del estudio realizado:

## CAPÍTULO VI. EQUIPOS Y REACTIVOS

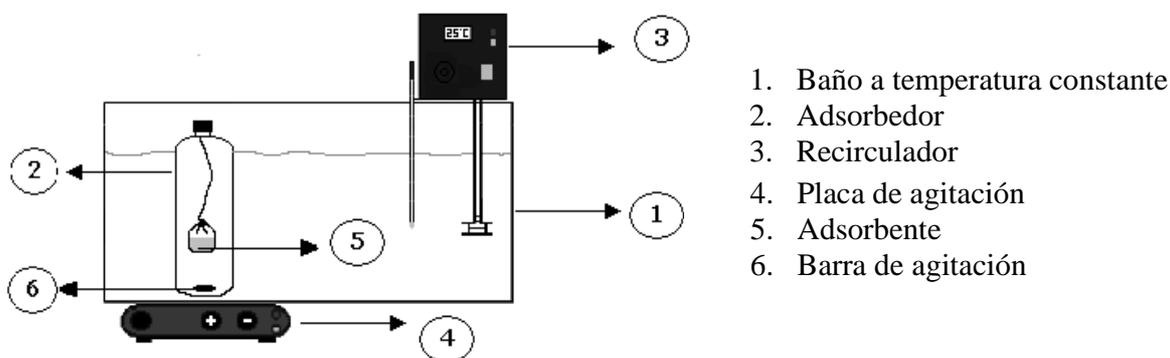
---

- *Recirculadores de agua PolyScience.* Con estos equipos se logra mantener constante la temperatura dentro de los baños en donde se sumerge el adsorbedor de lote.
- *Equipo de Fisisorción. Micromeritics, modelo ASAP 2020.* Este instrumento determina el área superficial por medio del método de adsorción física de nitrógeno a bajas temperaturas (método de BET).
- *Medidor de pH. Thermo Scientific, modelo Orion 4 STAR.* El cual determina la concentración de iones  $H^+$  presentes en solución basándose en la conductividad.
- *Microscopio Electrónico de Barrido. JEOL, modelo JSM-6610VL.* En este equipo se estudia la morfología de la superficie de los distintos materiales y se efectúa un análisis elemental de la superficie.
- *Medidor de fluoruros. OAKTON, modelo ION 700.* Este equipo consta de un electrodo combinado selectivo al ión fluoruro, el cual mide la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución a valorar, ésta medida es proporcional a la concentración.
- *Analizador termogravimétrico. TA, modelo TGAQ500.* Este instrumento brinda información acerca de la estabilidad térmica de los materiales y del contenido de humedad presente en los mismos.
- *Placa de agitación magnética. Variomag, modelo 31502.* Proporciona agitación a la solución dentro del adsorbedor que se encuentra en el baño de temperatura constante.
- *Difractómetro de Rayos X. Bruker, modelo Da Vinci.* Identifica las estructuras cristalinas presentes en los materiales adsorbentes.
- *Espectrofotómetro de IR. Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10.* El instrumento proporciona información acerca de los diferentes grupos funcionales presentes en el material adsorbente.

## CAPÍTULO VI. EQUIPOS Y REACTIVOS

### 6.6 Adsorbedor experimental de lote

Los datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro se obtuvieron en adsorbedores de lote que constaron de recipientes de polietileno de 500 mL. Este recipiente no debe ser de vidrio ya que el fluoruro desplaza el oxígeno contenido en la silica del vidrio. Una solución de fluoruro de concentración y pH iniciales conocidos se transfirió al adsorbedor (2) y luego se agregó una bolsa de Nylon conteniendo una cierta masa del material adsorbente (5). El adsorbedor se sumergió parcialmente en un baño de temperatura constante (1) que consiste de un recipiente de acrílico y un recirculador de agua (3). La solución y el adsorbente se dejaron en contacto y se mantuvieron perfectamente mezclados por medio de una barra magnética (6) recubierta con Teflón que es accionada por una placa de agitación magnética (4), colocada justamente debajo del baño de temperatura constante. En algunos casos se emplearon viales de plástico para centrifuga de 50 mL en donde la masa del adsorbente se puso en contacto directo con la solución. En estos casos, los recipientes se mezclaron en una placa de agitación mecánica 2 veces al día por 15 minutos. El adsorbedor se ilustra esquemáticamente en la Figura 6.1, para el caso donde se emplearon recipientes de polipropileno de 500 mL.



**Figura 6.1** Adsorbedor experimental de lote.

## **CAPÍTULO VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

---

### **7.1 Pretratamiento de los huesos de res**

Los huesos de fémur de res fueron obtenidos de una carnicería en la ciudad de San Luis Potosí. Debido a que estos huesos contenían una cierta cantidad de materia orgánica, se les removió en dos etapas, la primera etapa consistió en poner los huesos en agua en ebullición durante 4 horas, una vez concluido este tiempo, se procedió a remover la mayor cantidad de materia orgánica presente en los huesos, en la segunda etapa los huesos fueron colocados en una solución en ebullición de 2 L de agua desionizada y peróxido de hidrogeno al 30 % en una relación de 3:1, respectivamente por un periodo de 1.5 horas, pasado este tiempo, la mayor cantidad de materia orgánica fue removida de los huesos volviendo a estos de un color muy blanco. Después de estos procedimientos, los huesos se dejaron enfriar en un recipiente de aluminio, para su posterior refrigeración.

### **7.2 Carbonización de los huesos de res**

Los huesos pretratados fueron pesados en una balanza analítica para conocer su masa inicial, posteriormente se colocaron en una cápsula de porcelana para después pasarlos al interior de la mufla, las temperaturas de calcinación de los huesos variaron en el intervalo de los 400 a 800 °C. El proceso de calcinación se realizó de acuerdo a la siguiente metodología: Los huesos contenidos en la cápsula de porcelana dentro de la mufla, se calentaron a una temperatura de 100 °C y se mantuvo así por 10 minutos. Posteriormente, la muestra se calcinó hasta la temperatura establecida y se dejó así por un intervalo de 3 horas. Después de este tiempo, la mufla se apagó y el carbón de hueso se dejó dentro de la mufla hasta alcanzar la temperatura ambiente, posteriormente el carbón de hueso fue colocado en recipientes de plástico para evitar su contaminación.

Cabe aclarar que las calcinaciones fueron realizadas con la mufla dentro de una campana de extracción encendida durante todo el proceso ya que una vez que se sobrepasaban los 300 °C en cada calcinación, los huesos desprendían humo de color negro con un olor desagradable y el humo cesaba después de los 600 °C pero el olor persistía, por lo que era necesario mantener la campana de extracción encendida hasta el final de la calcinación.

## **CAPÍTULO VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

---

### **7.3 Pretratamiento del carbón de hueso comercial**

El carbón de hueso comercial utilizado en este estudio es conocido como Fija Flúor<sup>®</sup>. Se produce a partir de la calcinación de huesos principalmente de ganado vacuno y es fabricado por la compañía APELSA Guadalajara, S.A. de C.V., localizada en Guadalajara, Jalisco, México. El carbón de hueso proporcionado por el proveedor se lava varias veces con agua desionizada para eliminar impurezas generadas en el proceso de fabricación. Posteriormente, se seca en un horno a 110 °C durante 24 horas y se almacena en recipientes de polipropileno.

### **7.4 Modificación de los carbones de hueso**

El carbón de hueso comercial y los carbones de hueso preparados de acuerdo a la metodología de la sección 7.2 se modificaron utilizando soluciones acuosas 0.5, 1.0 y 1.5 N de HNO<sub>3</sub>. La modificación se realizó de acuerdo a la siguiente metodología: Se colocó 1 L de solución de HNO<sub>3</sub> de concentración definida en un matraz Erlenmeyer de 2 L, este se tapó con un tapón dioradado, y en uno de los orificios se colocó un termómetro de mercurio, la solución se calentó en una parrilla de agitación y calentamiento, hasta 80 °C, posteriormente se agregó una masa de 120 g del carbón de hueso y la solución con el carbón de hueso se dejaron durante 24 h en calentamiento a 80 °C. Una vez transcurrido este tiempo se retiró el matraz de la parrilla y se dejó enfriar. Enseguida, la solución se filtró al vacío. El carbón de hueso modificado se colocó en bandejas de aluminio y se calentó en estufa a 80 °C durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se retiró el carbón de hueso y se pesó para determinar el rendimiento, el carbón de hueso modificado obtenido se almacenó en recipientes de plástico para su posterior uso.

### **7.5 Método para la obtención de los datos experimentales de las isothermas de adsorción de fluoruros**

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de fluoruro sobre los carbones de hueso se obtuvieron en un adsorbedor de lote mediante el procedimiento siguiente. En matraces volumétricos de 500 mL se prepararon soluciones de fluoruro de concentración inicial conocida, se ajustó el pH de estas soluciones y se tomó una muestra de 10 mL de cada una de estas soluciones, las cuales se analizaron posteriormente para

## CAPÍTULO VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

corroborar su concentración inicial. Las soluciones se transfirieron al adsorbedor de lote el cual se sumergió parcialmente en un baño a temperatura constante. Enseguida, se le agregó a cada solución una bolsa de Nylon conteniendo una masa definida del material adsorbente.

Las soluciones y el adsorbente se dejaron en contacto hasta que alcanzaron el equilibrio. Las soluciones se muestrearon cada cierto tiempo y se determinó la concentración de fluoruro en las muestras. Se consideró que se había alcanzado el equilibrio cuando las concentraciones de dos muestras sucesivas ya no variaron significativamente entre sí. En experimentos preliminares se encontró que un periodo de 15 días es suficiente para alcanzar el equilibrio pero los experimentos se dejaron hasta 16 días para asegurar que alcanzaron el equilibrio.

En los experimentos que se realizaron a pH constante, se midió periódicamente el pH de la solución utilizando un potenciómetro y se ajustó adicionando soluciones 0.01, 0.1 y 1 N de HNO<sub>3</sub> ó NaOH. Los volúmenes de estas soluciones se registraron para calcular el volumen total final de la solución.

En algunos casos se emplearon viales de plástico para centrifuga de 50 mL y la masa del adsorbente se puso en contacto directo con la solución y los recipientes se mezclaron en una placa de agitación mecánica 2 veces al día por 15 minutos, en cuanto a las demás condiciones estas fueron iguales para estos experimentos.

La masa de fluoruro adsorbido se calculó por medio de un balance de masa que se representa matemáticamente como:

$$q = \frac{V_o C_o - V_f C_f - \sum_{i=1}^N V_i C_i}{m} \quad (7.1)$$

$$V_f = V_o - \sum_{i=1}^N V_i + V_a \quad (7.2)$$

Donde:

$C_o$  = Concentración inicial del fluoruro, mg/L

$C_f$  = Concentración final del fluoruro, mg/L

$C_i$  = Concentración del fluoruro en la muestra número  $i$ , mg/L

## CAPÍTULO VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

- $m$  = Masa del material adsorbente, g
- $N$  = Número de muestras
- $q$  = Masa de fluoruro adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mg/g
- $V_o$  = Volumen inicial, L
- $V_f$  = Volumen final, L
- $V_i$  = Volumen de la muestra  $i$ , L
- $V_a$  = Volumen total de las soluciones ácidas y básicas añadidas para ajustar el pH de la solución del adsorbedor, L

### 7.6 Procedimiento para el análisis de fluoruro en solución acuosa

La concentración de fluoruro en solución acuosa se determinó por un método electrométrico que se basa en la medición de la actividad del fluoruro mediante el uso de un electrodo selectivo al ión fluoruro. La actividad del fluoruro depende de la fuerza iónica total de la solución y del pH, así como de las especies iónicas acomplejantes de fluoruros. Es bien sabido, que el ion  $\text{OH}^-$  es el único anion que interfiere con el electrodo específico del ion fluoruro. Los cationes que forman complejos con el ion fluoruro tales como  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{ZrO}^{+2}$  y  $\text{Be}^{+2}$  pueden causar interferencia negativa en el análisis ya que el electrodo sólo responde al ion fluoruro libre. Los cationes interferentes más importantes son el  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ . Estas interferencias se evitan adicionando una solución buffer apropiada (solución TISAB), la cual provee una fuerza iónica suficiente para ajustar el pH y romper los complejos. De esta manera el potencial que detecta el electrodo solo depende de la concentración del fluoruro.

La concentración del ión fluoruro en solución acuosa se determinó mediante una curva de calibración, concentración de fluoruro contra potencial. La curva de calibración se preparó con diez soluciones estándares de concentraciones entre 0.1 a 12 mg/L a partir de soluciones patrón de 10 y 100 mg/L de fluoruro. Las soluciones estándares se prepararon agregando un cierto volumen de una solución patrón a un matraz volumétrico de 50 mL y 25 mL de la solución TISAB, y aforando con agua desionizada. Inmediatamente después, las soluciones estándares se transfieren a vasos de precipitado de polipropileno para evitar que el fluoruro reaccione con el vidrio del matraz. A las soluciones estándar se les agregó una barra de agitación cubierta con teflón y se midió el potencial mediante un

## CAPÍTULO VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

potenciómetro, *marca OAKTON, modelo ION 700*. El potenciómetro se calibró previamente a 0 mV con la solución estándar de 2 mg/L. El electrodo se lavó con agua desionizada, se limpió y se secó con papel tipo higiénico entre cada medición.

Los datos de la curva de calibración se ajustaron por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{LogC} = a(\text{mV}) + b \quad (7.3)$$

Donde:

a y b = Constantes de ajuste

C = Concentración de fluoruro, mg/L

mV = Potencial medido, mV

La ecuación anterior se le conoce como curva de calibración. Para determinar la concentración de fluoruro en una muestra, primero se agregaron 10 mL de la muestra y 10 mL de solución TISAB en un vaso de precipitado de polipropileno, se le agregó una barra de agitación y se dejó agitando durante 1 minuto y posteriormente se midió el potencial. La concentración del fluoruro en la muestra se calculó por medio de la curva de calibración y se multiplicó la concentración obtenida por el factor de dilución.

### 7.7 Análisis por fisorción de nitrógeno

Las propiedades de textura de los carbones de hueso (área específica, volumen de los poros y el diámetro promedio de los poros) se determinaron por medio de un equipo de fisorción, *marca Micromeritics, modelo ASAP 2020*. El funcionamiento de este equipo se basa en el método de adsorción de Nitrógeno a temperatura cercana al punto de ebullición del N<sub>2</sub> (77 K). El análisis del área específica se fundamenta en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). En el equipo de fisorción se obtuvo el volumen del N<sub>2</sub> adsorbido (V) a diferentes presiones de N<sub>2</sub> en el equilibrio (P). Normalmente, el volumen del N<sub>2</sub> está referido a la temperatura y presión total estándares (0°C y 1 atm) y se graficó contra la presión de N<sub>2</sub>. Los datos de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> sobre el adsorbente, V vs. P, se interpretaron con la ecuación de la isoterma de BET linealizada, que se expresa de la forma siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left( \frac{1}{V_{mc}c} \right) + \left[ \left( \frac{c-1}{V_{mc}c} \right) \left( \frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (7.4)$$

## CAPÍTULO VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

$$c = \exp\left\{\frac{[E_1 - E_2]}{RT}\right\} \quad (7.5)$$

Donde:

- P = Presión del N<sub>2</sub> en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente, atm
- P<sub>o</sub> = Presión de saturación del N<sub>2</sub> a la temperatura del experimento, atm
- V = Volumen del N<sub>2</sub> adsorbido referido a presión y temperatura normales, m<sup>3</sup>
- V<sub>mc</sub> = Volumen del N<sub>2</sub> adsorbido referido a presión y temperatura normales que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m<sup>3</sup>
- E<sub>1</sub> = Calor de adsorción de la primera capa de N<sub>2</sub>, cal/mol
- E<sub>2</sub> = Calor de licuefacción del N<sub>2</sub>, cal/mol
- R = Constante de los gases ideales, cm<sup>3</sup>-atm/mol-K
- T = Temperatura absoluta, K

El área específica del adsorbente, S, se evaluó a partir de V<sub>mc</sub> y el área ocupada por una molécula de nitrógeno a las condiciones a las cuales se determinó la isoterma de adsorción. El cálculo de S se efectuó con la ecuación siguiente:

$$S = \left(\frac{P_s V_{mc}}{RT_0}\right) N S_{N_2} \quad (7.6)$$

Donde:

- N = Número de Avogadro, 6.023 x 10<sup>23</sup> moléculas/mol
- P<sub>s</sub> = Presión estándar, 1 atm
- S = Área específica del adsorbente, m<sup>2</sup>
- S<sub>N<sub>2</sub></sub> = Área proyectada que ocupa una molécula de N<sub>2</sub>, 16.2 nm<sup>2</sup>/molécula
- T<sub>0</sub> = Temperatura estándar, 273.15 K

Los datos experimentales se obtuvieron de acuerdo al procedimiento siguiente. Un tubo portamuestras limpio y seco, se tapó con un tapón de hule o “sello filtrante” y

## **CAPÍTULO VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

---

enseguida, se colocó en el puerto de desgasificación y se aplicó vacío hasta alcanzar una presión menor de 100  $\mu\text{m}$  de Hg. Después, al tubo portamuestras se le introdujo  $\text{N}_2$ , se retiró del puerto de desgasificación y se pesó en una balanza analítica. Posteriormente, se retiró el tapón y el rodillo de relleno del tubo portamuestras y se le agregó la muestra de adsorbente previamente secada en una estufa a 110°C durante 24 horas. Enseguida, al tubo se le colocó nuevamente el rodillo de relleno y el tapón o sello filtrante, se pesó con la muestra, se colocó en uno de los puertos de desgasificación y se calentó por medio de una canastilla de calentamiento a una temperatura de 150°C. Después se procedió con la desgasificación automática de la muestra hasta alcanzar un vacío menor a 100  $\mu\text{m}$  de Hg, para lo cual se requieren entre 12 y 16 horas. El tubo portamuestras se desmontó del puerto de desgasificación, se pesó y por diferencia se calculó el peso de la muestra después de desgasificar. Finalmente, el tubo portamuestras se colocó en el puerto de adsorción de  $\text{N}_2$  y se procedió a realizar el análisis automáticamente por medio del software del equipo de fisisorción.

### **7.8 Caracterización por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

La superficie de los diferentes carbones de hueso se analizaron por medio de un microscopio electrónico de barrido, *marca JEOL, modelo JSM-6610VL*, equipado con un sistema de microanálisis EDAX-DX-4 de energía dispersa, para efectuar un análisis cualitativo elemental de la superficie.

La muestra del material adsorbente se colocó uniformemente distribuida sobre una película de carbón (a doble cara) adherida a un portamuestras de aluminio. Enseguida, el portamuestras se colocó en una cámara para recubrir la superficie del adsorbente con una delgada capa de oro a vacío durante 3 minutos para obtener un espesor del orden de 30 nm. El recubrimiento se realizó con oro a fin de obtener óptima resolución en las imágenes, sobre todo a elevadas ampliaciones. El oro es el elemento de mayor conductividad eléctrica con respecto a otros elementos que se usan comúnmente para recubrir, como el carbón. En algunos casos el recubrimiento de las muestras de los materiales adsorbentes se realizó con carbón porque permite obtener análisis químicos cuantitativos más confiables. Esto se debe a que el oro produce interferencia al traslaparse los picos de sus energías características con los de otros elementos. El portamuestras se introdujo en el interior de la

## **CAPÍTULO VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

---

cámara del microscopio donde se bombardeó con un haz de electrones. Las señales emitidas por la superficie son colectadas por los detectores correspondientes. Los elementos presentes en la superficie se identificaron por medio de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersa (EDS) de acuerdo a las posiciones espectrales de sus picos característicos. De esta forma se determinó la composición química elemental puntual de la superficie de las partículas de los adsorbentes. Se observaron los detalles superficiales de las partículas mediante el empleo de electrones secundarios. Los electrones retrodispersados se emplearon para visualizar contrastes de tonos de gris debido a las diferencias de composición química en la superficie de las partículas.

### **7.9 Caracterización por medio de Espectroscopia Infrarroja (IR)**

La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas. Una molécula absorbe la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente es igual a la energía necesaria para que ocurra una transición vibracional de la molécula. El espectro infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía corresponde a un movimiento vibracional de los átomos en la molécula. El espectro de transmitancia o absorbancia que se obtiene por espectroscopia infrarroja muestra las longitudes de onda a las cuales la muestra absorbe la radiación infrarroja y permite identificar los enlaces presentes.

En análisis infrarrojo de las muestras de los carbones de hueso se realizó en un espectrofotómetro FTIR, *marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10*. Se colocó una cantidad aproximada de 0.1 g de muestra completamente pulverizada dentro del equipo, el análisis comprendió 64 ciclos de lectura en un intervalo de 520 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  para posteriormente generar el debido espectro para cada carbón de hueso.

## CAPÍTULO VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

### 7.10 Caracterización por medio de Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas que consisten de fotones de longitud de onda corta del orden de  $10^{-10}$  m y alta energía. Se producen al bombardear un metal con electrones de alta energía. El electrón se desacelera en la colisión y se produce un fotón de rayos X. En la difracción de rayos X, un haz monocromático es difractado por los planos de un cristal simple y los ángulos e intensidades del haz difractado son detectados y registrados. La intensidad del haz difractado sobre los planos se representa en un difractograma. Los difractogramas son como las huellas dactilares de las sustancias cristalinas que permiten identificar sustancias puras ó componentes de una mezcla.

Esta técnica permite hacer la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina y es posible realizar un análisis cuantitativo dentro de ciertos límites de detección.

La identificación de las especies cristalinas presentes en las muestras de los carbones de hueso se efectuaron con un difractómetro de rayos X, *marca Bruker, modelo Da Vinci*. Las muestras se molieron hasta un tamaño muy fino para preparar una película delgada sobre el portamuestras del equipo. El análisis cristalográfico se efectuó en un intervalo de  $2\theta$  que varía de 5 a 90 grados, a una velocidad de barrido de 1.8 grados/min, 30 mA, 36 KVA y radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0.15405$  nm).

Los difractogramas de las muestras se compararon con los patrones de difracción de distintas sustancias que se encuentran en la base de datos JCPD y de esta manera, se identificaron las diferentes especies cristalinas presentes en las muestras.

### 7.11 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico permite evaluar la variación de la masa de un material cuando se calienta. Normalmente, un cambio de masa puede ser ocasionado por diversos procesos tales como la descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización. Estos cambios pueden ser estudiados en un analizador termogravimétrico. En este análisis se evaluó la estabilidad térmica y el porcentaje de humedad del carbón de hueso e hidroxiapatita. El equipo que se utilizó es un Analizador Termogravimétrico (TGA), *marca TA, modelo TGAQ500*. El procedimiento de análisis es el siguiente:

## CAPÍTULO VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

- a) El equipo se calibró con una muestra de indio desde temperatura ambiente hasta 660°C con incrementos de 10°C/ min.
- b) Posteriormente, se calibró con una muestra de oro desde temperatura ambiente hasta 1063°C con incrementos de 10°C/ min.
- c) Se colocó cierta masa del material en una cápsula de  $\alpha$ -alúmina, y ésta a su vez en la balanza que se encuentra en la cámara de calentamiento del TGA.
- d) El intervalo de temperatura del análisis es desde 20 °C hasta aproximadamente 1000°C y con incrementos de 10°C/ min.

### 7.12 Concentración de sitios activos

Los sitios ácidos y básicos totales se neutralizan con soluciones 0.01 N de NaOH y HNO<sub>3</sub>, respectivamente. La determinación de los sitios activos se efectuó agregando 0.5 g de carbón de hueso o hueso a un vial de plástico, el cual contenía 50 mL de una solución neutralizante. La solución neutralizante y el material se dejaron en contacto durante 5 días hasta que se alcanzó el equilibrio; durante este período el vial se agitó manualmente 2 veces al día. Después, se tomó una muestra de 40 mL y se tituló con soluciones 0.01 N de HNO<sub>3</sub> ó NaOH, según sea el caso. Las titulaciones se realizaron por triplicado utilizando un titulador automático, *Mettler Toledo, modelo DL 50 Graphix*.

Las concentraciones de los sitios activos en la superficie del carbón de hueso e hidroxiapatita, se calcularon mediante la ecuación siguiente:

$$C_{sa} = \frac{V_{in}(C_{in} - C_{fn})1000}{m} \quad (7.7)$$

Donde:

- $C_{sa}$  = Concentración de los sitios activos, meq/g
- $C_{in}$  = Concentración inicial de la solución neutralizante, eq/L
- $C_{fn}$  = Concentración final de la solución neutralizante, eq/L
- $m$  = Masa del material adsorbente, g
- $V_{in}$  = Volumen inicial de la solución neutralizante, L

## CAPÍTULO VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

La concentración final de la solución neutralizante se calculó usando los datos de la titulación y la expresión matemática siguiente:

$$C_{fn} = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (7.8)$$

Donde:

$C_T$  = Concentración de la solución titulante, eq/L

$V_T$  = Volumen utilizado de la solución titulante, mL

$V_m$  = Volumen de la muestra de la solución neutralizante, mL

## **CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

### **INTRODUCCIÓN CAPITULO 8**

En el presente capítulo se reportan todos los resultados obtenidos en esta investigación los cuales comprenden desde el análisis de las propiedades de textura y fisicoquímicas de los adsorbentes sintetizados y empleados en este estudio, así como su evaluación en el proceso de adsorción de fluoruros y la relación de las condiciones de síntesis, propiedades de textura y fisicoquímicas y el mecanismo de adsorción de fluoruros.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 8.1 Propiedades de textura de los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio

Las propiedades de textura de los carbonizados empleados en este estudio así como del hueso de res utilizado como precursor de los carbones (L) se encuentran reportadas en la Tabla 8.1.

Para los carbonizados G y H se observó que tienen áreas específicas, diámetro promedio de poro, volumen de poro y PCC comparables con las del CHN de origen comercial, lo cual revela que las condiciones de síntesis de los carbonizados preparados en este estudio fueron adecuadas ya que le atribuyeron propiedades fisicoquímicas y de textura muy similares a las que se tienen en el CHN comercial. El área específica del precursor es menor que la de los carbones G, H, I, J y K, los cuales se sintetizaron a distintas temperaturas y no fueron modificados con soluciones ácidas. El área específica de los carbones G, H, I, J y K varío en el intervalo de 133.6 a 1.3 m<sup>2</sup>/g y se pudo observar que disminuye conforme se incrementa la temperatura de calcinación de 400 a 800 °C.

Al modificar con soluciones 0.5 y 1.0 N de ácido nítrico a los carbones G, H, I, J y K se pudo observar que en general el área específica disminuye al aumentar la concentración de la solución.

Además, se observó que el volumen de poro de los carbones G, H, I, J y K disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación de 400 a 800 °C y para estos carbones es mayor que el valor de 0.003 cm<sup>3</sup>/g del precursor, estos valores indican que los materiales no tienen un alto desarrollo de poros en su superficie (Carrales-Alvarado, 2014). De igual forma se observó que la modificación con soluciones ácidas en la mayoría de los carbonizados incluyendo a los comerciales produce generalmente una disminución del volumen de poros. El efecto de las modificaciones térmicas y químicas sobre el volumen de poros de los materiales es similar al encontrado con el área específica.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, la mayoría de los carbones, incluyendo el precursor, son materiales mesoporosos ya que el diámetro promedio de poros varió en el intervalo de 41.1 a 9.9 nm sin embargo, en los carbones Hz, Kx y Kz el diámetro promedio de poros corresponde a materiales macroporosos. Para los carbones sintetizados a distintas temperaturas y sin modificar con soluciones de distintas concentraciones de ácido nítrico G, H, I, J y K se observó que al aumentar la temperatura de calcinación, el diámetro

## **CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

promedio de los poros tiende a aumentar y al modificarse con las soluciones ácidas en algunos materiales aumenta o disminuye esta propiedad al modificar esta variable.

La disminución del área específica así como del volumen de poros de los materiales sintetizados a distintas temperaturas y sin modificar con soluciones de ácido nítrico evidencia que la temperatura influye de manera directa sobre estas propiedades, esto debido al reacomodo estructural de la hidroxiapatita contenida en el carbón de hueso la cual se convierte en monetita al incrementar la temperatura de calcinación (Xin-Bo y cols., 2009) y a las reacciones químicas tales como la deshidroxilación de la hidroxiapatita (Rojas-Mayorga y cols., 2013) las cuales sufre el precursor al convertirse en carbones durante el tratamiento térmico.

Las diversas propiedades generadas en los carbones por los tratamientos ácidos demuestran que estas modificaciones causan alteraciones drásticas con respecto de los mismos materiales sin modificar ya que se observa que estos carbones se presenta de manera general una disminución del área específica y del volumen de poros, esto se puede atribuir probablemente a la generación de monetita hidratada la cual se produce después del tratamiento ácido dado al carbón de hueso (Iriarte-Velazco y cols., 2014) y a la disolución parcial o completa de los constituyentes de los carbonizados de hueso. Además, se ha reportado que durante el tratamiento térmico de muestras de nanocristales de hidroxiapatita sintética y natural obtenida de huesos de bovino el área específica y el volumen de poros, disminuye al incrementar la temperatura debido a que se favorece la aglomeración y la coalescencia de las partículas en el material y la subsecuente reducción del tamaño de poros (Sofronia y cols., 2014), esto coincide con los resultados obtenidos en este estudio.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.1** Diversas propiedades de los materiales usados en este estudio.

Tipo de carbón	Temperatura de calcinación (°C)	Tipo de modificación	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro promedio de los poros (nm)	PCC	Ca/P
CHN	N/D	SM*	95.4	0.280	11.5	8.21	2.14
CHM1.0N	N/D	1.0 N	8.40	0.028	12.2	5.26	1.72
CHM0.5N	N/D	0.5 N	70.6	0.210	11.0	5.29	1.31
G	400	SM	133.6	0.380	9.90	7.04	1.66
Gx	400	0.5 N	65.4	0.250	13.7	5.48	1.45
Gy	400	1.0 N	4.50	0.017	12.8	5.15	1.20
Gz	400	1.5 N	4.30	0.019	14.0	4.53	1.22
H	500	SM	83.0	0.380	16.3	8.61	1.61
Hx	500	0.5 N	47.8	0.210	15.2	5.38	1.39
Hy	500	1.0 N	3.10	0.018	18.2	5.33	1.12
Hz	500	1.5 N	0.05	0.015	146.5	5.37	1.03
I	600	SM	53.5	0.340	23.3	9.59	1.52
Ix	600	0.5 N	32.6	0.210	22.8	5.33	1.32
Iy	600	1.0 N	0.08	0.004	34.3	5.60	1.06
Iz	600	1.5 N	4.75	0.037	27.2	5.20	1.16
J	700	SM	7.60	0.058	28.5	10.8	1.46
Jx	700	0.5 N	0.06	0.027	41.1	5.47	1.35
Jy	700	1.0 N	4.65	0.033	23.7	5.31	1.33
Jz	700	1.5 N	2.86	0.016	20.7	5.69	1.27
K	800	SM	1.30	0.005	14.3	10.7	1.49
Kx	800	0.5	1.60	0.019	54.3	6.01	1.39
Ky	800	1.0 N	1.50	0.007	16.7	5.93	1.26
Kz	800	0.5 N	0.99	0.022	78.3	5.40	1.25
L	SC	SM	1.12	0.003	11.9	6.89	1.75

\*SM Sin Modificar

### 8.2 Punto de carga cero (PCC) de los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio

Debido a la presencia de sitios ácidos y básicos en la superficie de los materiales carbonosos, cuando estos se ponen en contacto con una solución acuosa a un determinado pH, se genera una carga superficial positiva o negativa, resultado de la aceptación y donación de protones por parte de los grupos funcionales presentes en su superficie. Esta

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

carga superficial será función de la cantidad de grupos funcionales, así como del pH de la solución. El pH en el cual la carga neta de la superficie del material es cero se le conoce como punto de carga cero (Brockris y Otagawa, 1984).

Los valores del PCC del precursor (L) y de los diferentes carbones de hueso se reportan en la Tabla 8.1, aquí se puede apreciar como los materiales sin modificar CHN, G, H, I, J, K y el precursor L tienen valores de PCC de 8.21, 7.04, 8.61, 9.59, 10.78, 10.74 y 6.89, respectivamente lo cual revela que los carbones sin modificar con soluciones de ácido nítrico y carbonizados a distintas temperaturas son de carácter básico ya que su PCC es mayor de 7.0. Además, se observa que para los carbones sintetizados a distintas temperaturas G, H, I, J y K, el PCC se incrementa conforme la temperatura de calcinación aumenta. Dimovic y cols. (2009) reportaron que cuando los huesos son tratados a temperaturas entre 400 y 600 °C el PCC es básico y se incrementa poco al variar la temperatura mientras que por encima de estos valores el PCC se incrementa drásticamente debido a la presencia de CaO y MgO.

Los carbones de hueso modificados con las soluciones de ácido nítrico de diferentes concentraciones mostraron una disminución muy marcada en su PCC con respecto de los carbones obtenidos a diversas temperaturas sin modificar y el PCC de estos materiales varió en el intervalo de 6.01 a 4.53, por lo que estos carbones se vuelven de carácter ácido con el tratamiento. La reducción generalizada del PCC de todos los carbones modificados se puede atribuir probablemente a la generación de monetita hidratada la cual se produce después del tratamiento ácido dado al carbón de hueso, además de que el tratamiento ácido disuelve la hidroxiapatita restante en el hueso carbonizado (Iriarte-Velazco y cols., 2014).

### **8.3 Caracterización de los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio por medio de Espectroscopia Infrarroja (IR)**

Este análisis se realizó para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones de hueso comerciales y sintetizados sin saturar y saturados con fluoruro. En las Figuras 8.1 a 8.7 se muestran los espectros de infrarrojo correspondientes a los carbones de hueso comerciales y sintetizados en este estudio con sus respectivas modificaciones además se incluye el espectro del hueso de res (L) empleado como materia

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

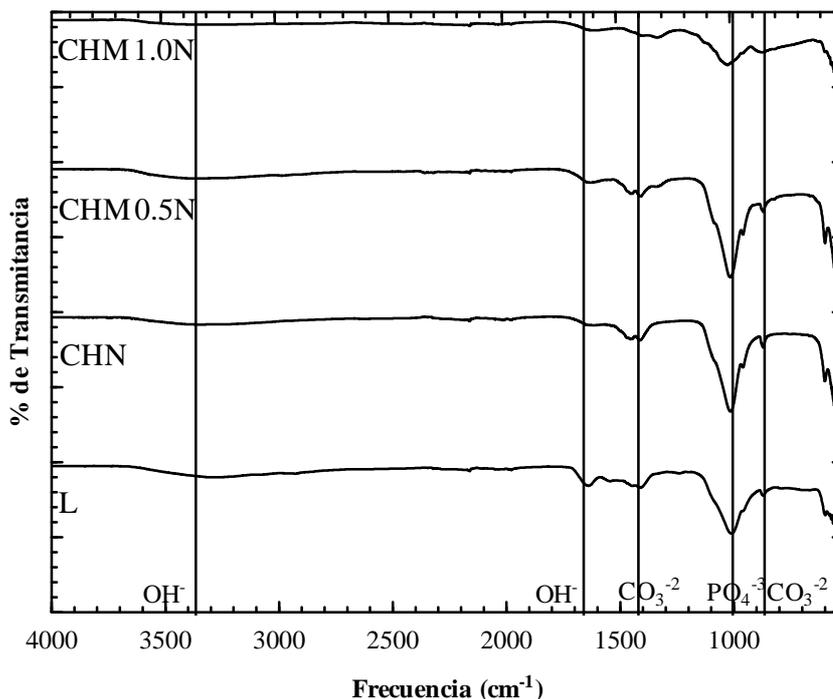
---

prima en la síntesis de los carbones de hueso como referencia para visualizar los cambios térmicos y químicos que sufrieron los carbones de hueso durante los tratamientos químicos y térmicos. En general, en el espectro infrarrojo de los diferentes carbones de hueso se distinguen las bandas específicas correspondientes a las vibraciones del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  en las bandas de  $1030\text{ cm}^{-1}$  (Rojas-Mayorga y cols., 2013). En las bandas de  $1415$  y  $873\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  (Chen y cols., 2008). También, se puede distinguir la banda específica del grupo  $\text{OH}^-$  en  $3400\text{ cm}^{-1}$  (Rojas-Mayorga y cols., 2013). Las bandas en el espectro infrarrojo de estos grupos son distintivas de la hidroxiapatita la cual se encuentra presente en los huesos de los animales y es el compuesto principal al que se le atribuye la capacidad de adsorción de los huesos carbonizados, la hidroxiapatita contiene grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{OH}^-$

Los tratamientos térmicos y químicos promueven en el hueso y en los carbonizados de hueso el reacomodo estructural de la hidroxiapatita contenida en ellos, la cual se convierte en monetita (Xin-Bo y cols., 2009), y reacciones químicas tales como la deshidroxilación de la hidroxiapatita (Rojas-Mayorga y cols., 2013) así como la generación de monetita hidratada la cual se produce después del tratamiento ácido además, el tratamiento ácido disuelve la hidroxiapatita contenida en el carbón de hueso (Iriarte-Velazco y cols., 2014) y otros constituyentes. Estos cambios generan una alteración de las bandas correspondientes a los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  en los espectros de infrarrojo ya sea incrementando o disminuyendo las intensidades de estos grupos.

En la Figura 8.1 se muestran los espectros en el IR correspondientes a los carbones de hueso comercial CHN, CHM0.5N, CHM1.0N y el precursor L. En estos espectros se indican las bandas características de los grupos funcionales presentes en los diferentes materiales además de que estas bandas también son características de la hidroxiapatita. Se puede observar que la intensidad del banda distintiva del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $1030\text{ cm}^{-1}$  tiene una intensidad mediana-fuerte a atenuada en estos materiales y se muestra como las bandas de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  son afectadas con el tratamiento químico ya que tienden a disminuir considerablemente hasta casi desaparecer cuando el carbón de hueso es modificado con soluciones de ácido nítrico como observa en los espectros siendo más notable entre el CHN y el CHM1.0N.

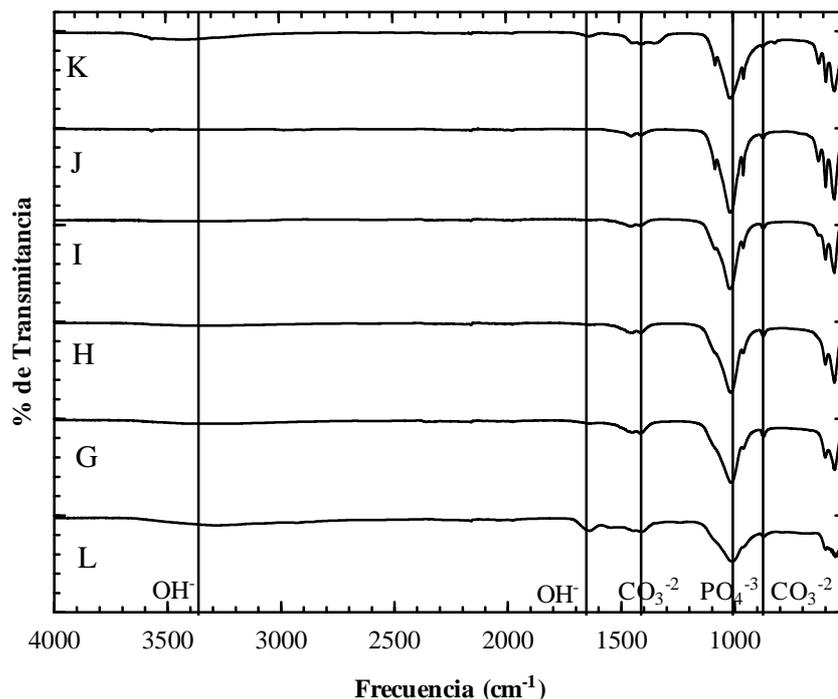
## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 8.1** Espectro Infrarrojo del carbón de hueso comercial.

En los espectros de IR de la Figura 8.2, los cuales corresponden a los carbones sintetizados a distintas temperaturas y sin modificar con soluciones ácidas G, H, I, J, y K, se aprecia como con los tratamientos térmicos dados al precursor L se incrementa de manera considerable la intensidad de la banda del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  y en menor medida las bandas del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ , la banda del grupo  $\text{OH}^-$  casi no sufre cambio alguno durante los tratamientos, todo esto debido al reacomodo estructural de la hidroxiapatita contenida en los carbones de hueso sintetizados la cual se convierte en una monetita (Xin-Bo y cols., 2009) y a reacciones químicas tales como la deshidroxilación de la hidroxiapatita (Rojas-Mayorga y cols., 2013) las cuales sufre el precursor al ser transformado en los carbones durante el tratamiento térmico. El aumento de la banda del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  corrobora la transformación de hidroxiapatita a monetita ya que estequiométricamente la proporción de  $\text{PO}_4^{3-}$  es mayor en la monetita.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

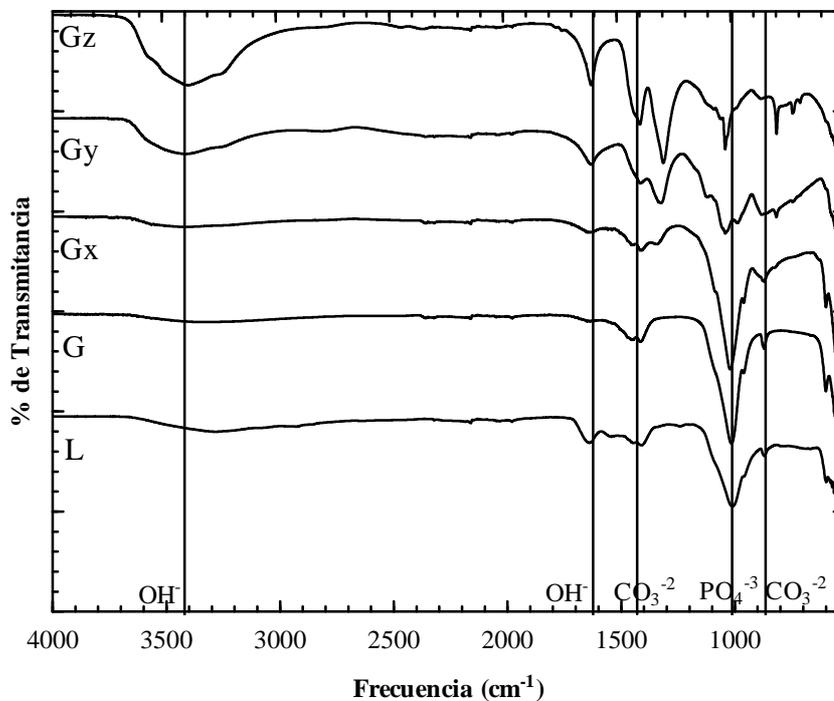


**Figura 8.2** Espectro Infrarrojo de los carbonos de hueso sintetizados sin modificar.

En los espectros de IR de la Figura 8.3, los cuales corresponden al carbón G con sus respectivas modificaciones, se observa como la banda del grupo  $\text{OH}^-$  tiende a volverse más intensa conforme se incrementa la concentración del ácido nítrico en los tratamientos, es decir en el siguiente orden G, Gx, Gy y Gz, esto se puede atribuir a que durante la modificación con el ácido nítrico, la hidroxiapatita remanente en el carbón de hueso se hidrata al igual que la monetita (Xin-Bo y cols., 2009; Iriarte-Velazco y cols., 2014), también se puede observar que la banda del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  aumenta de intensidad al ir en aumento la concentración de ácido nítrico agregado, esto se puede atribuir a que el ácido nítrico genera la disolución de la hidroxiapatita restante en el carbón de hueso ya que el ácido nítrico solubiliza los componentes minerales, excepto el carbón presente en el hueso carbonizado (Dahbi y cols., 2002), en el caso de la banda del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  esta empieza a disminuir conforme se aumenta la concentración del ácido nítrico lo cual indica que se puede deber a la generación de monetita hidratada la cual se produce después del tratamiento ácido dado al carbón de hueso, además de que el tratamiento ácido disuelve la hidroxiapatita restante en el hueso carbonizado por lo que el contenido de  $\text{PO}_4^{3-}$  disminuye

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

en el carbonos de hueso G a Gz conforme aumenta la concentración de ácido nítrico en la modificación (Iriarte-Velazco y cols., 2014).



**Figura 8.3** Espectro Infrarrojo de los carbonos de hueso G, Gx, Gy y Gz.

En los espectros de IR de la Figura 8.4 a 8.7 los cuales corresponden a los carbonos H, I, J y K con sus respectivas modificaciones, en estos espectros se pueden observar comportamientos similares a los ocurridos en los carbonos de G, ya que el comportamiento de las bandas de los diferentes grupos funcionales es muy semejante a como se presentan las bandas de estos grupos en los carbonos G.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

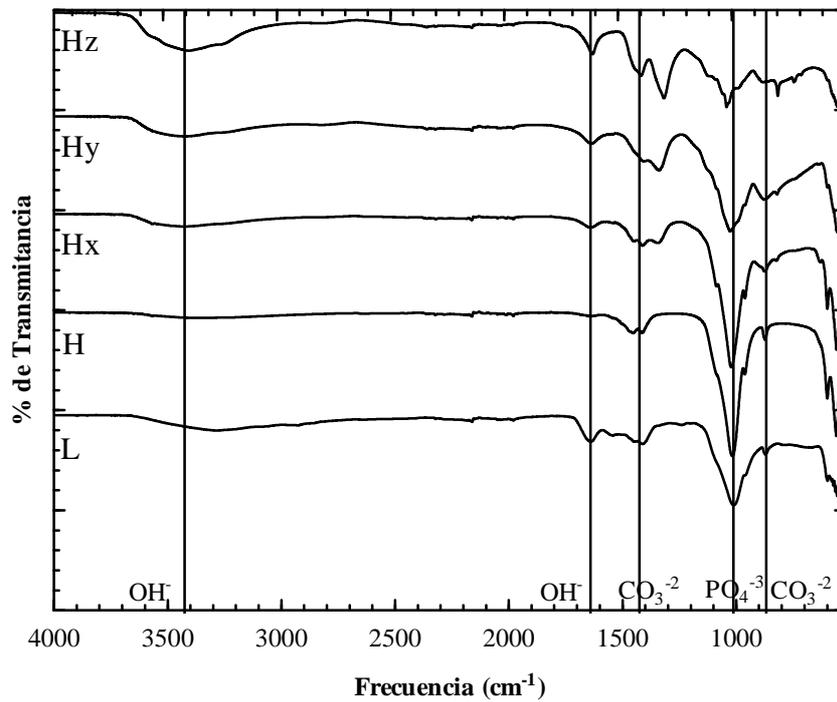


Figura 8.4 Espectro Infrarrojo de los carbonos de hueso H, Hx, Hy y Hz.

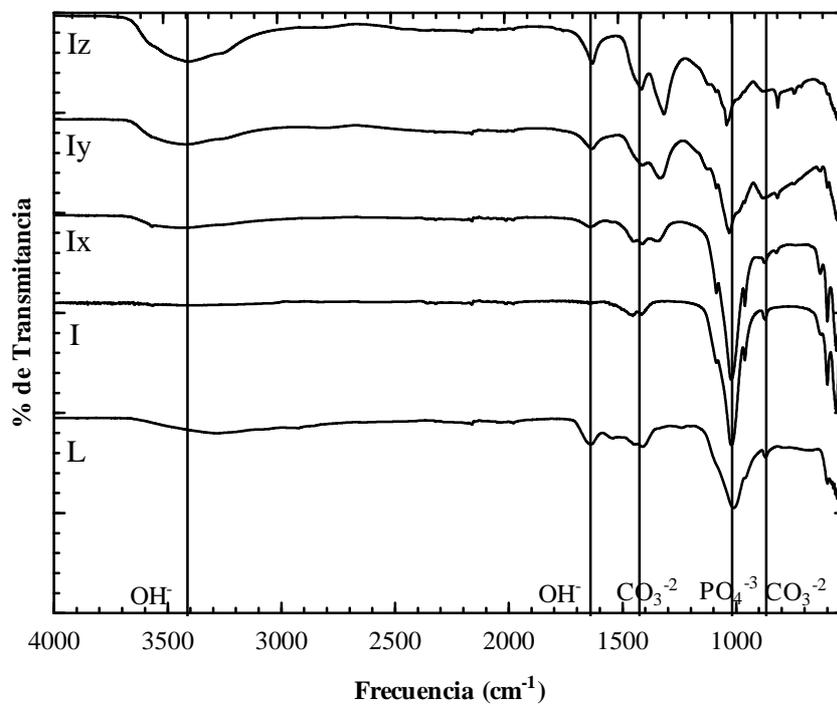


Figura 8.5 Espectro Infrarrojo de los carbonos de hueso I, Ix, Iy y Iz.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

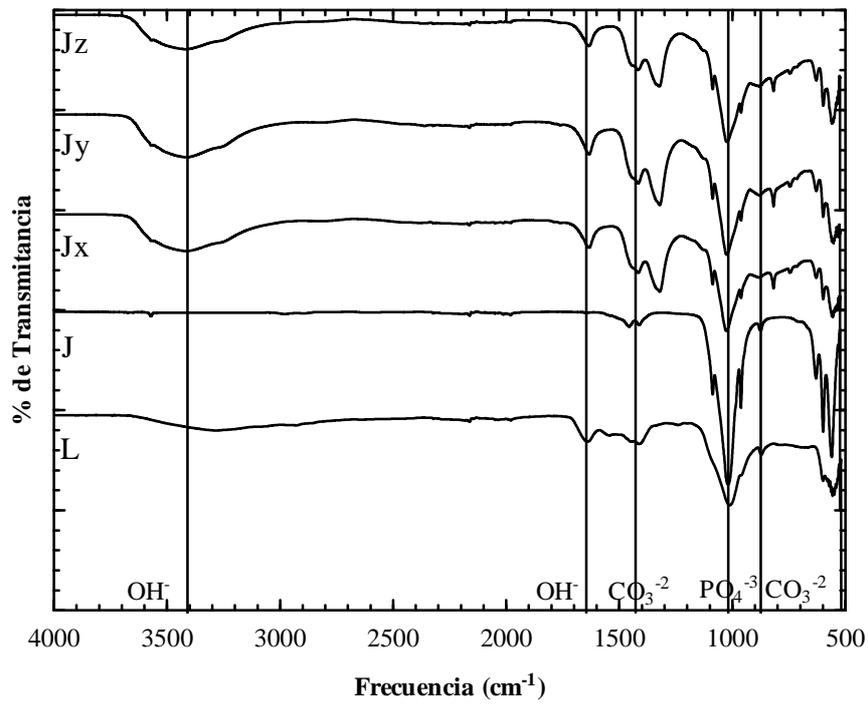


Figura 8.6 Espectro Infrarrojo de los carbonos de hueso J, Jx, Jy y Jz.

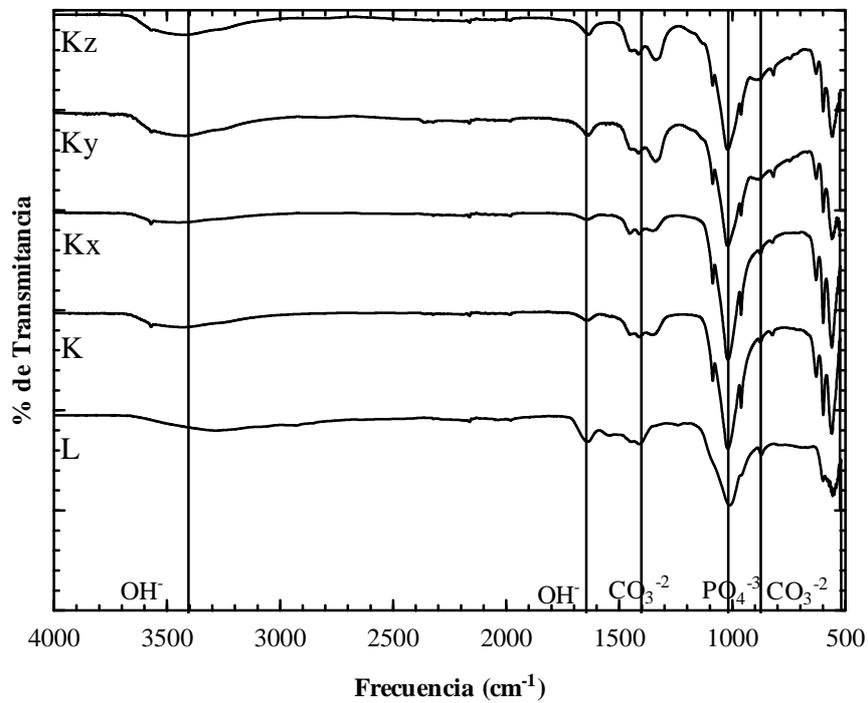
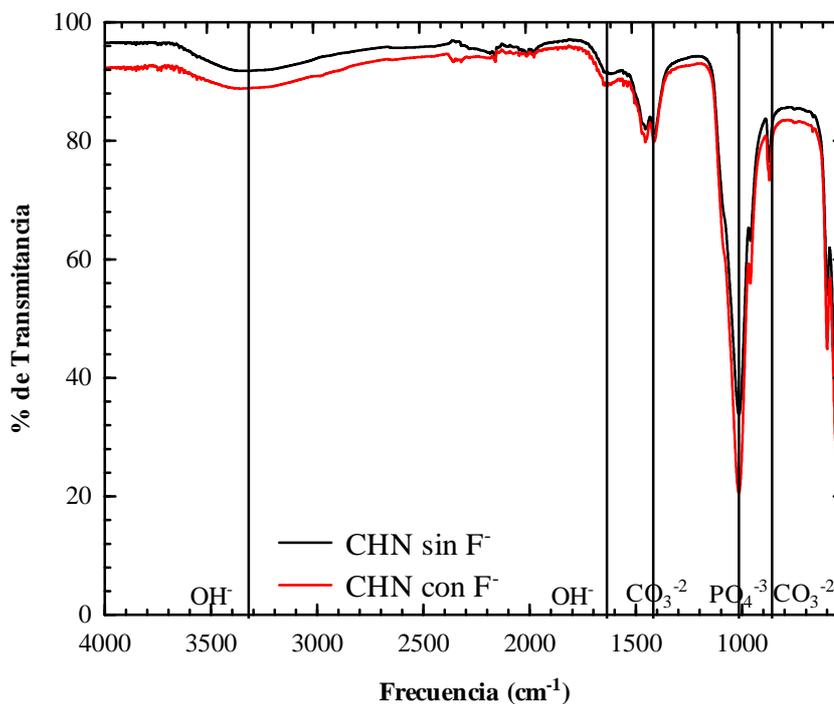


Figura 8.7 Espectro Infrarrojo de los carbonos de hueso K, Kx, Ky y Kz.

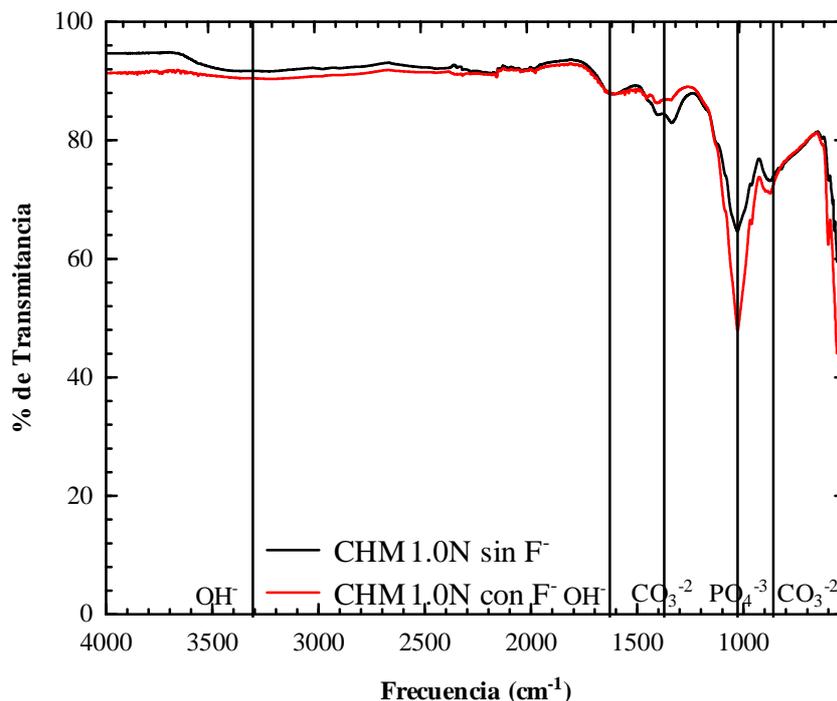
## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los espectros de IR de las Figuras 8.8 y 8.9 los cuales corresponden a los carbones de hueso comerciales CHN y CHM1.0N respectivamente, en estas Figuras se muestran los espectros de los carbones de hueso comerciales CHN y CHM1.0N sin saturar y saturados con fluoruros, en los espectros de los carbones CHN y CHM1.0N saturados con fluoruros se distinguen las mismas bandas específicas que se mostraron en los carbones CHN y CHM1.0N sin saturar. Es bien sabido que los grupos  $\text{OH}^-$  de la hidroxiapatita pueden interactuar con los iones fluoruro en solución y la interacción  $\text{OH}^- \cdot \text{F}^-$  se puede presentar una banda modificada alrededor de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  la cual solo se observó ligeramente en el espectro de IR del CHM1.0N (Figura 8.9). El aumento en la intensidad relativa de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  que se observa en el espectro infrarrojo de los carbones de hueso CHN y CHM1.0N saturados con fluoruros con respecto de estos mismos materiales sin saturar con fluoruros parece mostrar algún tipo de interacción y/o reacción entre el  $\text{F}^-$  y el grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  de los carbones la cual parece favorecer el incremento en la cantidad de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  en la superficie de los carbones.



**Figura 8.8** Espectro Infrarrojo del carbón de hueso comercial CHN saturado y sin saturar con fluoruros.

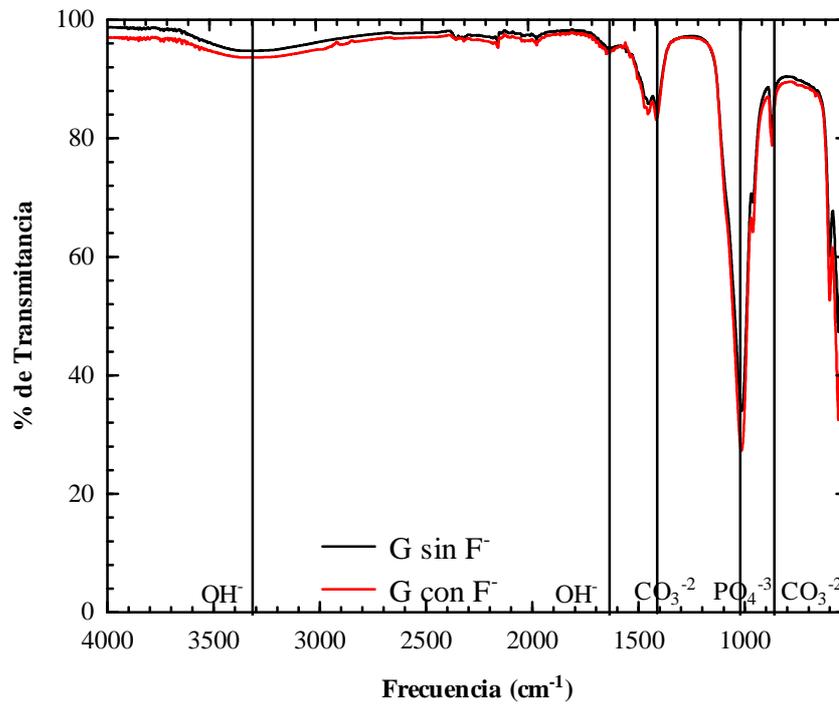
## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



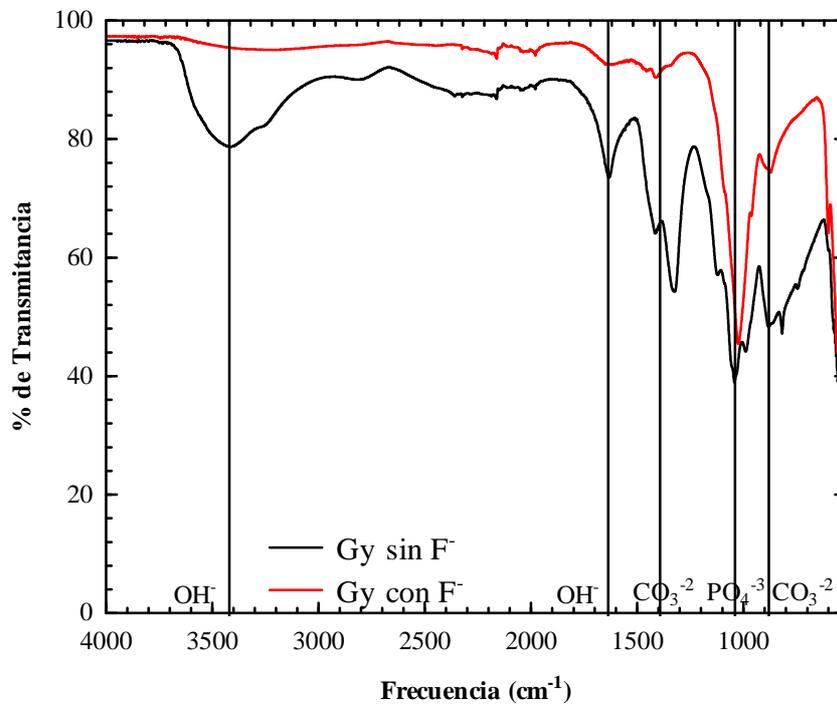
**Figura 8.9** Espectro Infrarrojo del carbón de hueso comercial CHM1.0N saturado y sin saturar con fluoruros.

En los espectros de IR de las Figuras 8.10 y 8.11 los cuales corresponden a los carbones de hueso sintetizados G y Gy respectivamente, en estas Figuras se muestran los espectros de los carbones de hueso sintetizados G y Gy sin saturar y saturados con fluoruros, para el caso particular del carbón G no hay una variación muy grande entre las intensidades del espectro sin saturar y saturado con fluoruro, la más notable es la del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  que indica algún tipo de interacción y/o reacción entre el  $\text{F}^-$  y el grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  de los carbones. Por otro lado al comparar la banda del grupo  $\text{OH}^-$  en ambos materiales no se observa alguna diferencia que indique que existe una interacción  $\text{OH}^- \cdots \text{F}^-$ . Para el caso del carbón Gy se puede observar una drástica disminución en la intensidad de las bandas del material sin saturar y saturado con fluoruro de los grupos  $\text{OH}^-$  y  $\text{CO}_2^{3-}$  lo cual indica que el  $\text{F}^-$  esta interaccionando de una manera más fuerte con estos grupos a los cuales satura preferentemente ya que las bandas del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  también disminuye en intensidad pero no de la misma manera en que lo hace los grupos  $\text{OH}^-$  y  $\text{CO}_2^{3-}$  por lo que se puede decir que hay una interacción fuerte del  $\text{F}^-$  con el grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 8.10** Espectro Infrarrojo del carbón de hueso sintetizado G saturado y sin saturar con fluoruros.



## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

**Figura 8.11** Espectro Infrarrojo del carbón de hueso sintetizado Gy saturado y sin saturar con fluoruros.

### 8.4 Caracterización de los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio por medio de Difracción de Rayos X (DRX)

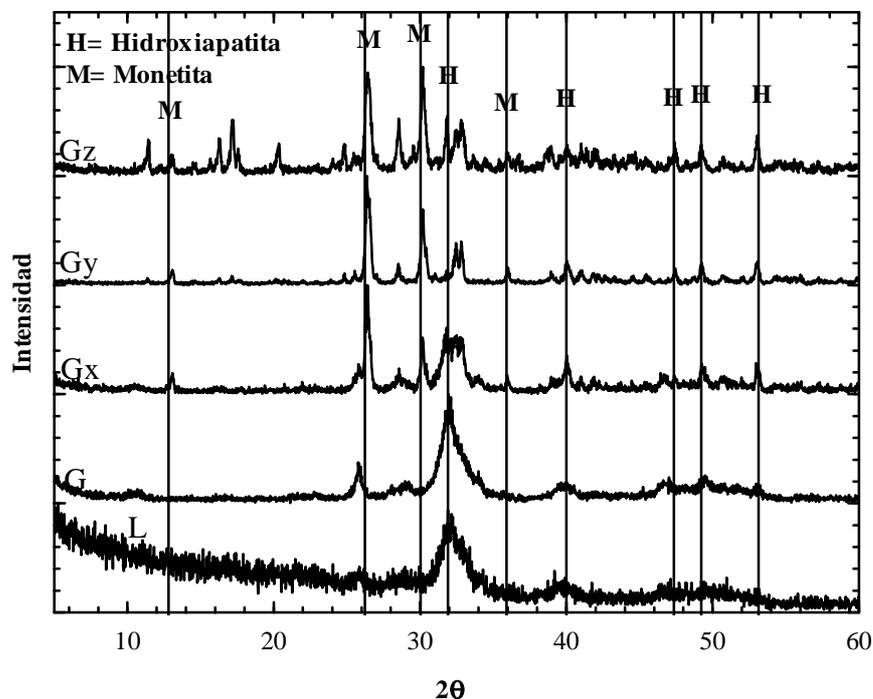
Las estructuras cristalinas de los carbones de hueso comerciales y de los carbones de hueso sintetizados saturados y sin saturar con fluoruro, se analizaron por difracción de rayos X. En la Figura 8.12 se presentan los difractogramas de los carbones de hueso comerciales CHN, CHM0.5N y CHM1.0N así como del hueso empleado como precursor y denominado como L. El análisis permitió identificar los picos máximos característicos que corresponden a la hidroxiapatita y a la monetita los picos que confirman la presencia de la hidroxiapatita se encuentran en los valores de  $2\theta$  de  $32^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $46.7^\circ$ ,  $49.5^\circ$  y  $53^\circ$  (Mohandes y cols., 2014), mientras que los picos en los cuales se confirma la presencia de monetita se encuentran a valores de  $2\theta$  de  $13.5^\circ$ ,  $26^\circ$ ,  $30.3^\circ$  y  $36^\circ$  (Jokic y cols., 2011; Duncan y cols., 2014).

Para el caso del precursor L solo se observan los picos característicos de la hidroxiapatita, en el caso del CHN también se presentan los picos característicos de la hidroxiapatita solo que con una mayor intensidad y mejor diferenciados que en el precursor L, el CHM0.5N presentó los picos característicos de la hidroxiapatita sin embargo también se aprecia como empiezan a visualizarse los picos de la monetita con una intensidad muy baja, en el CHM1.0N se observa como los picos de la hidroxiapatita han disminuido su intensidad de manera significativa mientras que los picos característicos de la monetita aumentaron su intensidad corroborando la formación de este compuesto con el tratamiento ácido dado al carbón de hueso comercial y al comparar los difractogramas es evidente que los picos característicos de la hidroxiapatita y monetita en los materiales coinciden, pero sus intensidades relativas difieren conforme se aumenta la concentración del ácido nítrico en la modificación química. También se aprecia que entre los carbones CHN y CHM1.0N como disminuyen la intensidad de los picos de la hidroxiapatita conforme se incrementa la concentración del ácido nítrico en la modificación, pero a la vez la intensidad de los picos de la monetita, el cual es un  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  comienza a incrementarse con el aumento de la concentración de ácido nítrico. Lo anterior, corrobora la generación de la monetita con el



## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

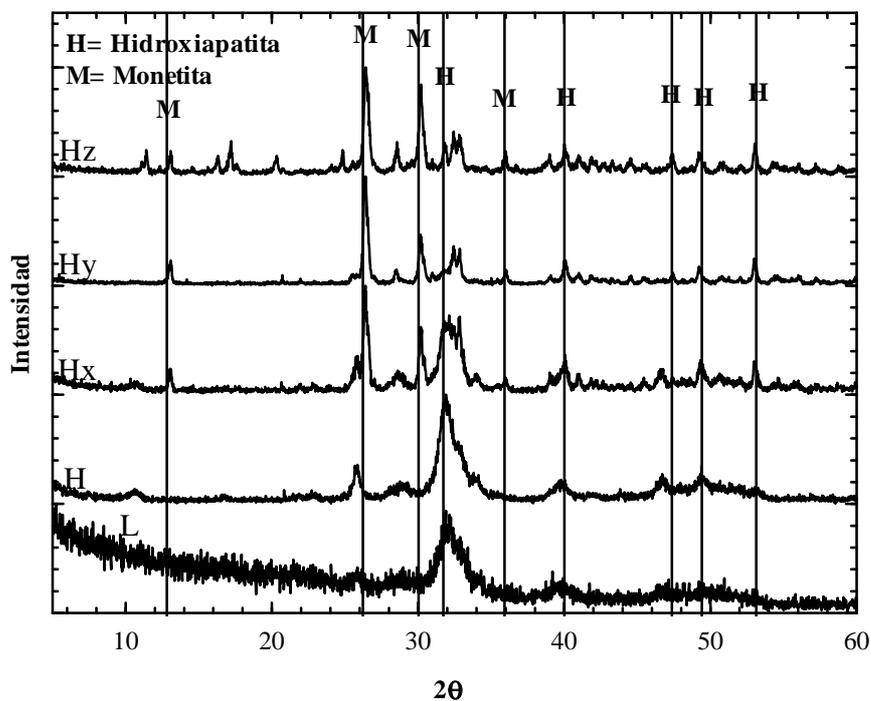
del tratamiento térmico y la monetita generada después de este se convierten en una monetita hidratada y al aumentar la concentración del ácido nítrico en la modificación la generación de agua dentro de la estructura cristalina de la monetita es mayor (Xin-Bo y cols., 2009; Iriarte-Velazco y cols., 2014), también se puede observar que la banda del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  aumenta de intensidad al ir en aumento la concentración de ácido nítrico agregado, esto se puede atribuir a que el ácido nítrico genera la disolución de la hidroxiapatita restante en el carbón de hueso ya que el ácido nítrico solubiliza los componentes minerales excepto el carbón presente en hueso carbonizado (Dahbi y cols., 2002), en el caso de la banda del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  esta empieza a disminuir conforme se aumenta la concentración del ácido nítrico lo cual indica que se puede deber a la generación de monetita hidratada la cual se produce después del tratamiento ácido dado al carbón de hueso, además de que el tratamiento ácido disuelve la hidroxiapatita restante en el hueso carbonizado por lo que el contenido de  $\text{PO}_4^{3-}$ , disminuye en el carbonos de hueso G a Gz conforme aumenta la concentración de ácido nítrico en la modificación (Iriarte-Velazco y cols., 2014).



**Figura 8.13** Difractogramas de los carbonos de hueso sintetizados G, Gx, Gy y Gz sin saturar con fluoruro.

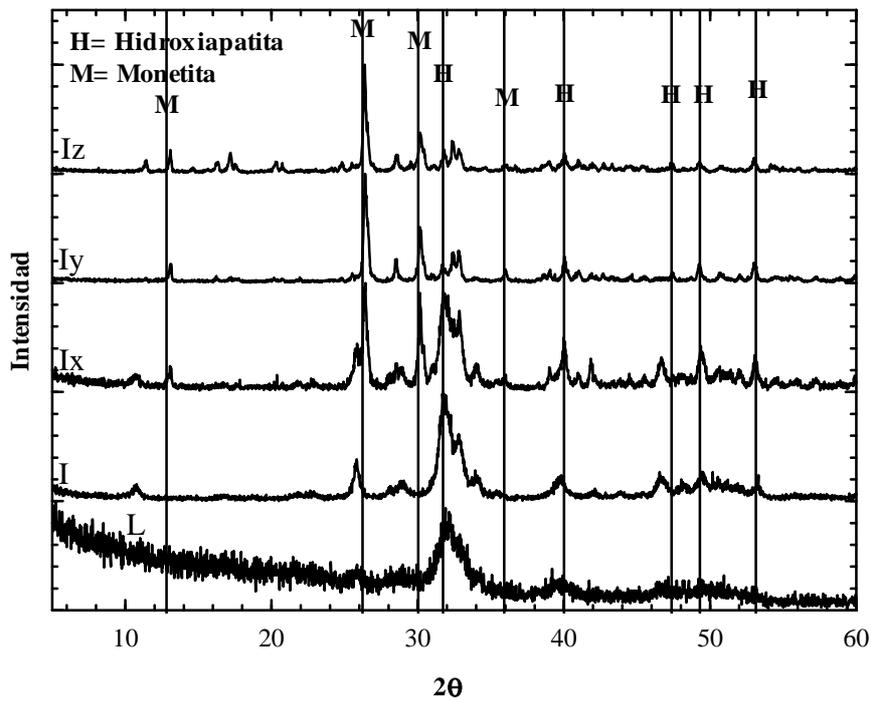
## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 8.14 a 8.17 se encuentran los difractogramas que corresponden a los carbones H, I, J y K y sus respectivas modificaciones con las soluciones ácidas. En los difractogramas se pueden observar picos similares a los presentes en los carbones G. Sin embargo existe un aumento en la cristalinidad de las muestras conforme se aumenta la temperatura de calcinación este efecto es más visible en los difractogramas de los carbones J y K ya que se generan picos más estrechos, esto se debe al arreglo molecular y la deshidroxilación que sufre la hidroxiapatita durante el tratamiento térmico así como la pérdida de carbono elemental del material (Rojas-Mayorga y cols., 2014).

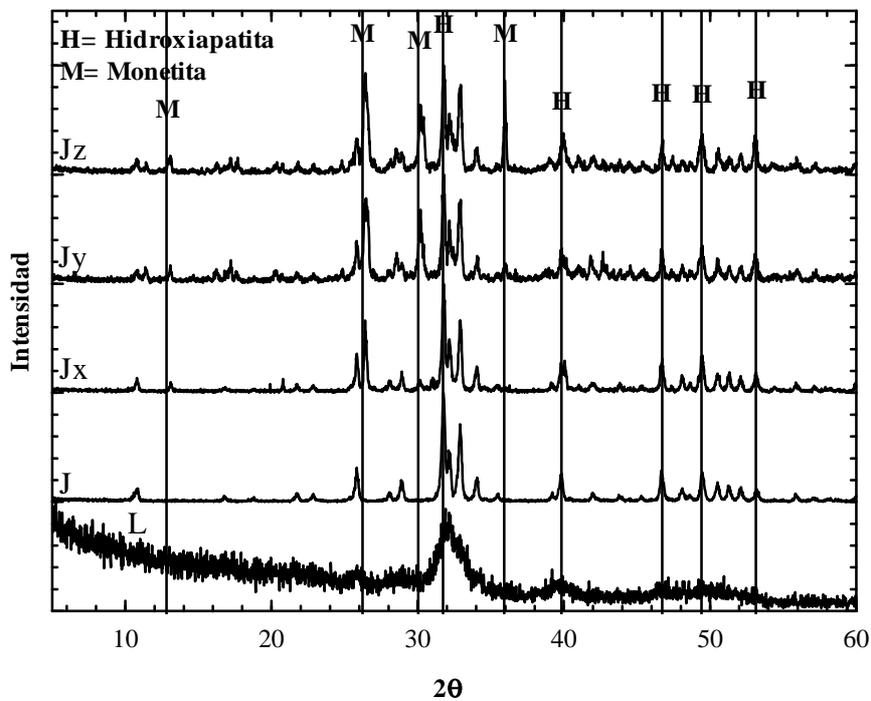


**Figura 8.14** Difractogramas de los carbones de hueso sintetizados H, Hx, Hy y Hz sin saturar con fluoruro.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

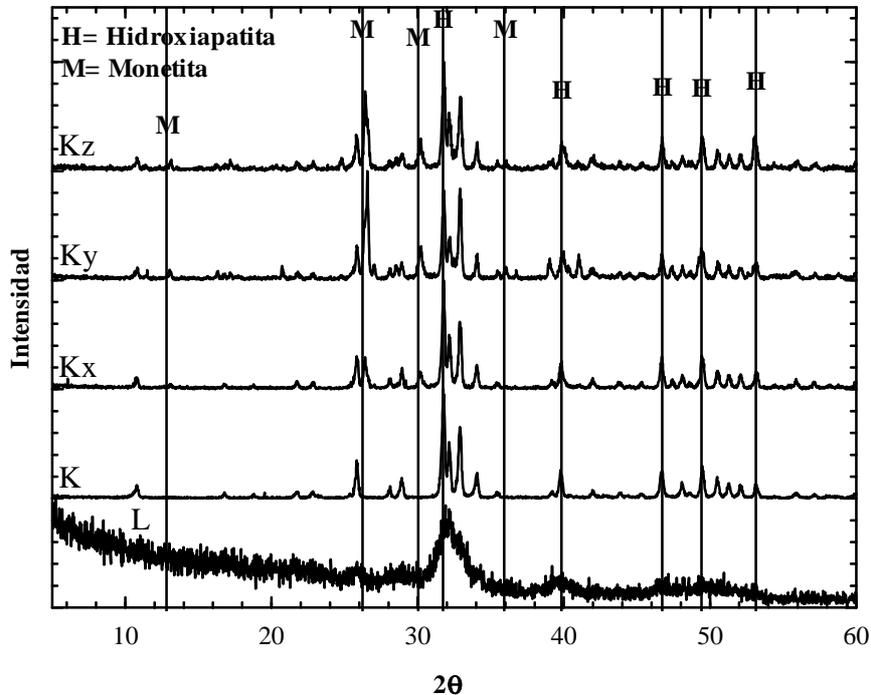


**Figura 8.15** Difractogramas de los carbonos de hueso sintetizados I, Ix, Iy y Iz sin saturar con fluoruro.



## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Figura 8.16** Difractogramas de los carbonos de hueso sintetizados J, Jx, Jy y Jz sin saturar con fluoruro.

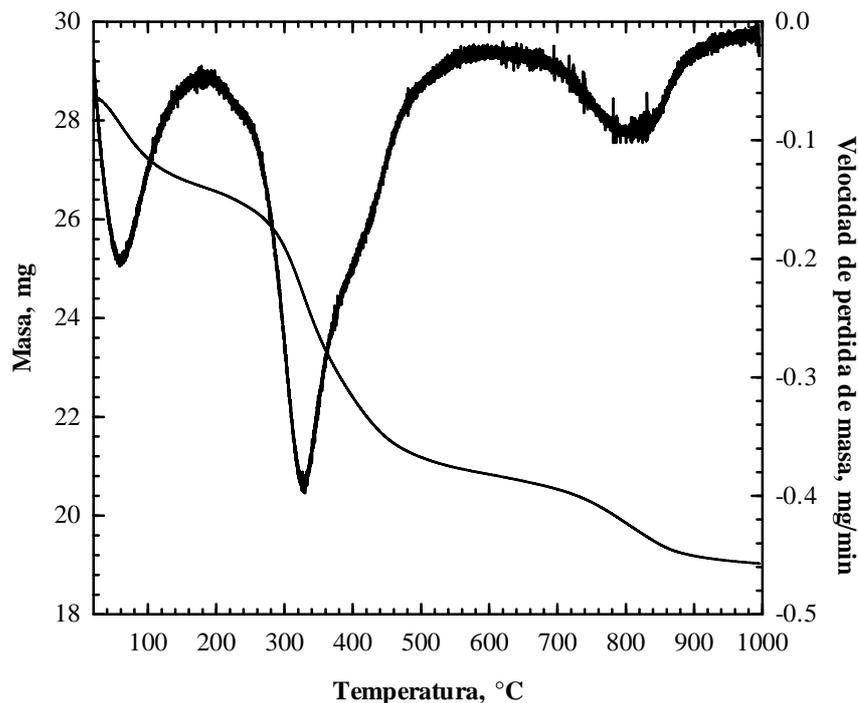


**Figura 8.17** Difractogramas de los carbonos de hueso sintetizados K, Kx, Ky y Kz sin saturar con fluoruro.

### 8.5 Análisis termogravimétrico de los diferentes carbonos de hueso utilizados en este estudio

En la Figura 8.18 se muestra el termograma del hueso (L) empleado como precursor de los carbonos de hueso y se observa que la curva de pérdida de peso presenta diversos cambios en forma escalonada. El primer cambio en la curva de pérdida de peso se presentó alrededor de los 100 °C y correspondió al contenido de humedad en el hueso. El segundo ocurrió en el intervalo de los 200 a 500 °C y muy probablemente se debe a la liberación de agua unida químicamente al material, la descomposición de la matriz orgánica y carbonatos. El tercer cambio sucedió alrededor de los 700 y 900 °C y se atribuye al proceso de decarbonización así como al inicio de la deshidroxilación de la hidroxiapatita contenida en el hueso (Sofronia y cols., 2014).

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



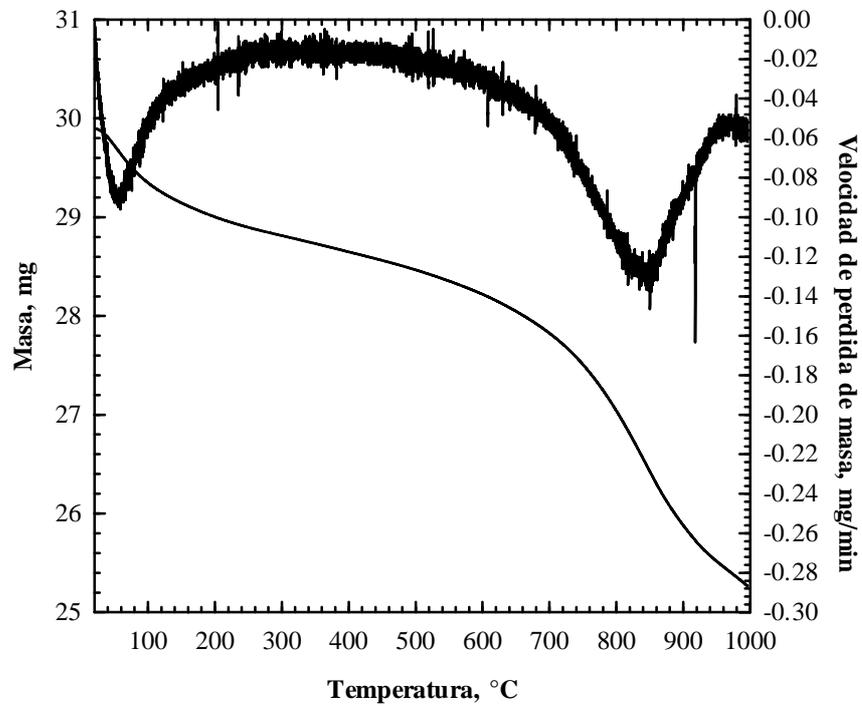
**Figura 8.18** Termograma del hueso (L).

En la Figura 8.19 se muestra el termograma del carbón de hueso comercial CHN y se observa que la curva de pérdida de peso presenta dos cambios importantes. El primer cambio en la curva de pérdida de peso se presentó alrededor de los 100 °C y correspondió a la pérdida de humedad contenida en el carbón. El segundo cambio sucedió alrededor de los 700 y 900 °C y se puede atribuir a la descomposición de carbonatos presentes en el carbón de hueso (Dimovic y cols., 2009) y a la descarbonización así como al inicio de la deshidroxilación de la hidroxiapatita contenida en el carbón (Sofronia y cols., 2014).

En la Figura 8.20 se muestra el termograma del carbón de hueso comercial modificado CHM0.5N y se observa que la curva de pérdida de peso presenta diversos cambios los cuales son menores en comparación de los materiales L y CHN y puede deberse a la disminución del contenido de los constituyentes del material con el tratamiento. El primer cambio en la curva de pérdida de peso se presentó alrededor de los 100 °C y corresponde a la pérdida de humedad contenida en el hueso. El segundo se observa a partir de los 400 °C y muy probablemente se atribuye a la liberación de agua unida químicamente al material y a la liberación de CO<sub>2</sub> contenido en el CHM0.5N

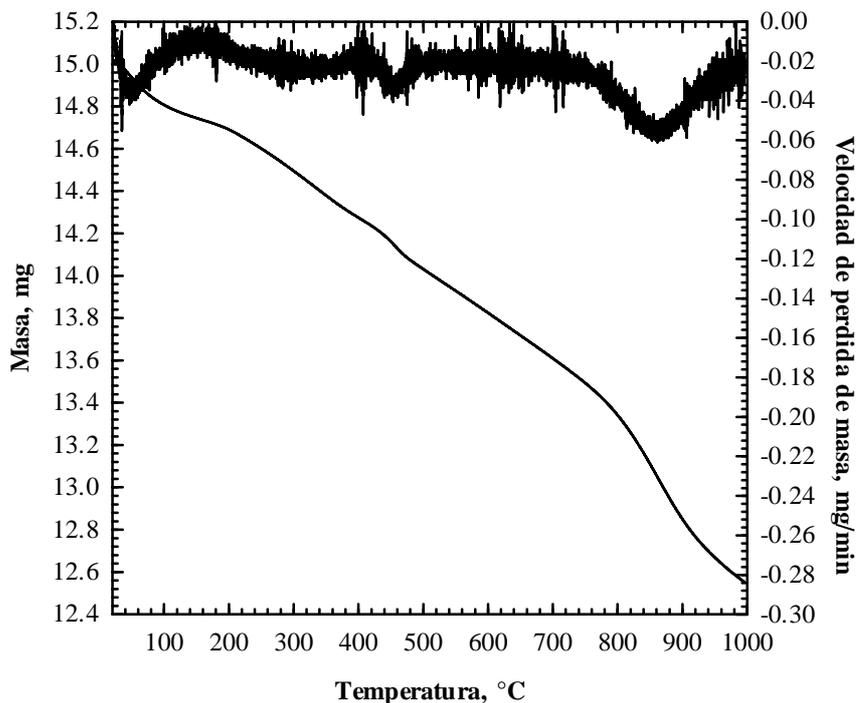
## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

(Iriarte-Velazco y cols., 2014). El tercer cambio sucedió alrededor 750 °C y se debe a que se lleva a cabo el proceso de descarbonización, la descomposición de carbonatos así como el inicio del proceso de deshidroxilación del CHM0.5N (Sofronia y cols., 2014).



**Figura 8.19** Termograma del CHN.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 8.20** Termograma del CHM0.5N.

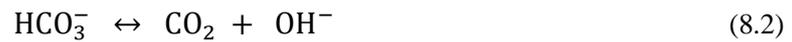
En la Figura 8.21 se muestra el termograma del carbón de hueso comercial modificado CHM1.0N y se observa que la curva de pérdida de peso presenta dos cambios. El primer cambio en la curva de pérdida de peso se presentó alrededor de los 100 °C y correspondió a la pérdida de humedad contenida en el hueso. El segundo ocurrió a 350 °C y muy probablemente se debió a la liberación de agua unida químicamente al material y a la liberación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{OH}^-$  que resultan de la descomposición de los  $\text{HCO}_3^-$  que provienen de la hidroxiapatita y de los carbonatos contenidos en el carbón de hueso.

Además, de acuerdo a lo que se ha reportado por otros autores, se pudo observar que el tratamiento ácido, en particular para la muestra CHM1.0N, genera una mayor liberación de  $\text{CO}_2$  y esto se presenta a partir de los 350 °C como se observa en el termograma de la Figura 8.21. En el caso de la muestra CHM0.5N la liberación de  $\text{CO}_2$  es menor compara con la muestra CHM1.0N y para la muestra CHN no se identificó dicha pérdida (Iriarte-Velazco y cols., 2014). La liberación del  $\text{CO}_2$  se puede explicar a partir de la formación del  $\text{HCO}_3^-$  generados de los  $\text{CO}_3^{2-}$  contenidos en este carbón de hueso así

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

como de la descomposición de los  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_2$  y esto se muestra en las siguientes ecuaciones químicas



En la Figura 8.22 y 8.23 se muestran los termogramas del carbón de hueso sintetizado G y modificado Gy, respectivamente. En ambos materiales se observa una pérdida de peso alrededor de los 100 °C debida al contenido de humedad de los materiales, de igual forma se presenta un cambio alrededor de los 300 °C y corresponde a la liberación de  $\text{CO}_2$  y a la descomposición de la monetita la cual se convierte en un fosfato y además se observa que en este cambio la pérdida de masa es mayor en Gy con respecto de G ya que el tratamiento ácido favorece la formación de monetita. Finalmente se observa un pico a partir de los 550 °C que corresponde a la descarbonización de los carbonatos presentes en el material (Pham Minh y cols., 2014) y de igual forma se aprecia que la pérdida de masa es menor en Gy con respecto de G debido a que el tratamiento ácido disuelve los carbonatos contenidos en el carbón de hueso y por ello el contenido de estos es menor en Gy.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

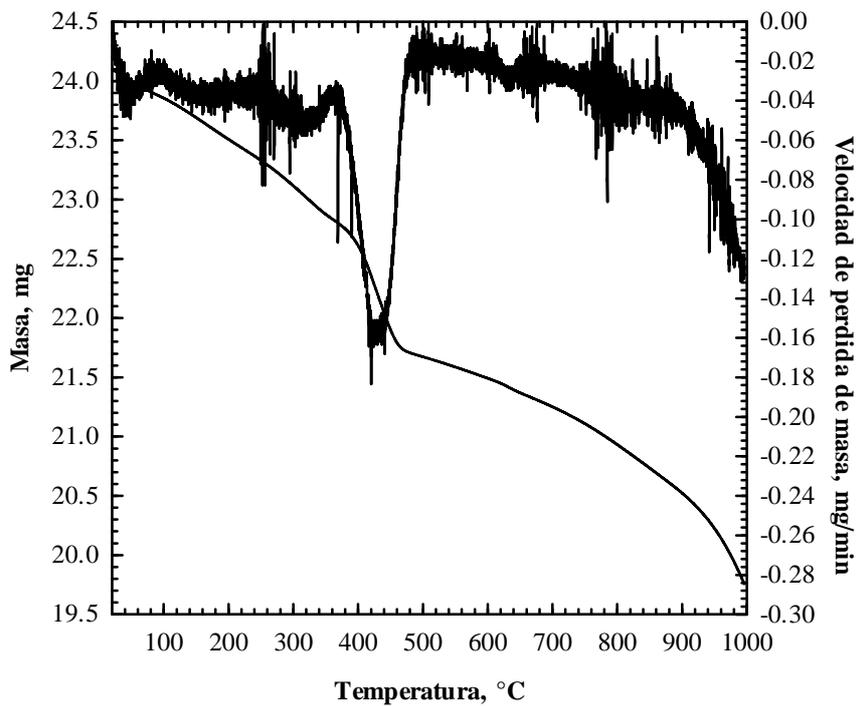


Figura 8.21 Termograma del CHM1.0N.

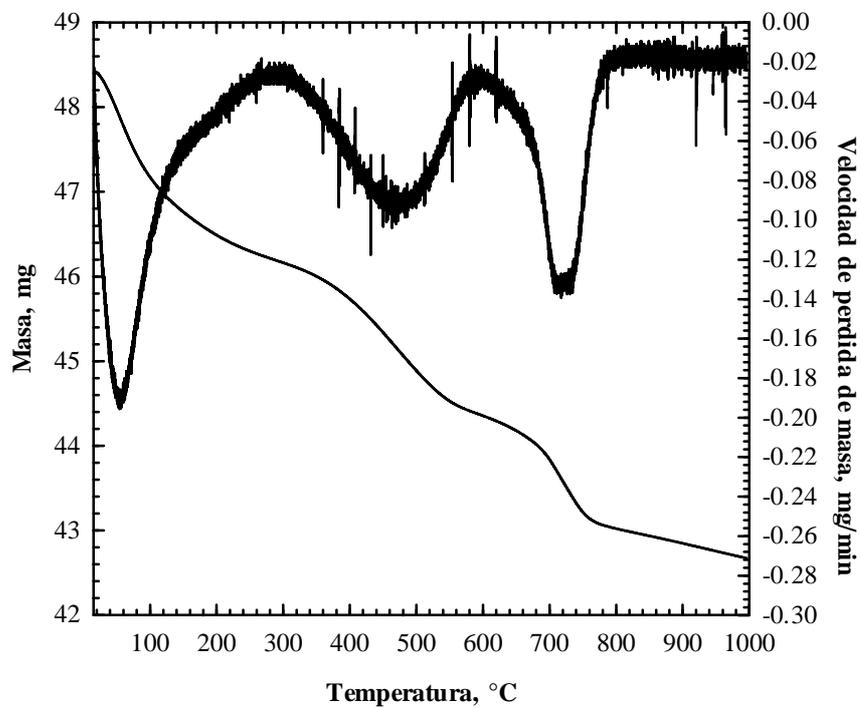


Figura 8.22 Termograma del G.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

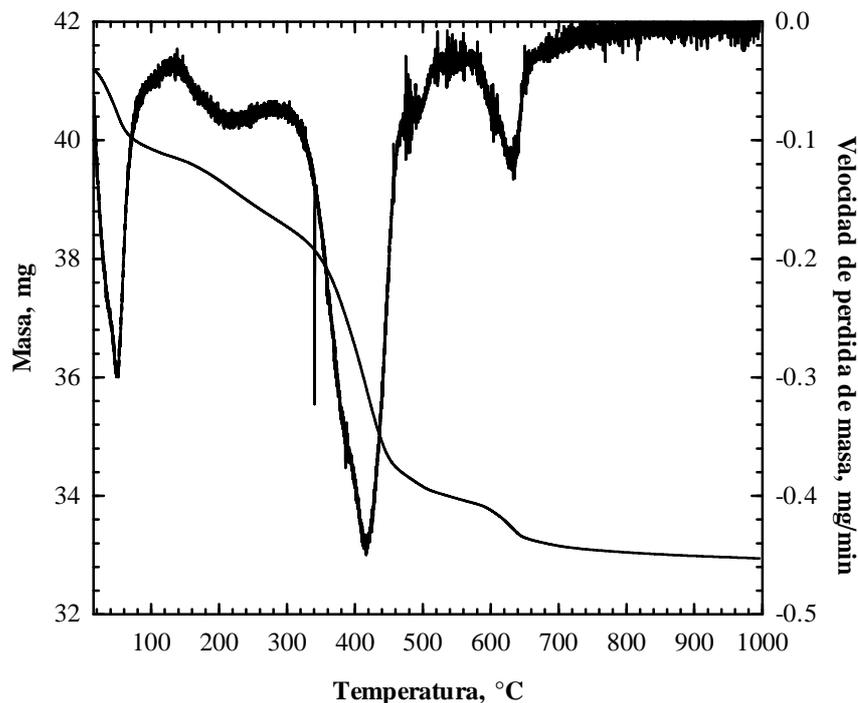


Figura 8.23 Termograma del Gy.

### 8.6 Composición química de los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio

El análisis químico para la determinación del contenido de diversos elementos presentes en los diferentes carbones de hueso se llevó a cabo por medio de Espectroscopía de Absorción Atómica de flama con un equipo marca *Varian*, modelo *SpectrAA 220* y por Espectroscopia de Plasma Acoplado Inductivamente

Los resultados revelaron que el contenido en % p/p de Na, Mg, Al y K en los carbones se encuentran en el intervalo de 0.0043 a 0.9798 %, 0.001 a 0.6946%, 0.0002 a 0.3219 % y de 0.0004 a 0.3168 %, respectivamente. Mientras que el Ca y el P son los elementos con mayor contenido en los carbones, los cuales se encuentran entre 24.19 a 38.29 % y de 11.57 a 21.44 % respectivamente. La presencia del Ca y P se atribuye al contenido de hidroxiapatita, monetita y carbonatos y fosfatos de calcio cuyas proporciones variaron en las distintas muestras de acuerdo a las condiciones de síntesis y/o modificación de los materiales. Las relaciones molares del Ca/P de los diferentes carbones se encuentran reportadas en la Tabla 8.1 y se puede apreciar como hay una disminución general de la

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

relación molar de Ca/P en todos los carbones a los cuales se les dio un tratamiento ácido, es decir la relación molar de Ca/P es mayor en las muestras calcinadas sin modificar con soluciones de ácido nítrico y disminuye con los tratamientos químicos al aumentar la concentración del ácido, de igual forma se logra apreciar un disminución de la relación molar de Ca/P con los tratamientos térmicos al aumentar la temperatura de 400 a 800 °C para los carbones G, H, I, J y K donde la relación molar de Ca/P determinada es de 1.66, 1.61, 1.52, 1.46 y 1.49 , respectivamente.

La información anterior, permite definir que los tratamientos térmicos del hueso a temperaturas de 400 a 800°C y con las soluciones de ácido nítrico con concentraciones de 0.5 y 1.0 M cambian la relación molar Ca/P de 1.32 a 1.45 y de 1.06 a 1.33, respectivamente y esto se debe a la variación del contenido de los constituyentes del carbón de hueso en los tratamientos, principalmente monetita e hidroxiapatita. La relación molar estequiométrica de Ca/P en la hidroxiapatita y monetita es de 1.67 y 1.00, respectivamente. En la Tabla 8.2 se muestra la relación molar de Ca/P y los constituyentes de los presentes en el hueso y todos los carbones utilizados en este estudio.

**Tabla 8.2** Constituyentes presentes en los materiales acorde a su relación molar Ca/P.

Relación molar Ca/P	Constituyentes del carbón de hueso
$\geq 1.67$	Hidroxiapatita, carbonatos y fosfatos de calcio.
$< 1.67$ y $> 1.0$	Hidroxiapatita, monetita, carbonatos y fosfatos de calcio.
$\leq 1.0$	Monetita, carbonatos y fosfatos de calcio.

### 8.7 Determinación de los sitios activos de diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio

Los sitios activos de los carbones de hueso CHN, CHM0.5N, CHM1.0N, G y Gy, así como del hueso L se determinaron por el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (1994). Los sitios ácidos y básicos totales se neutralizan con soluciones 0.01 N de NaOH y HNO<sub>3</sub>, respectivamente.

Las concentraciones de los sitios ácidos y básicos totales de estos materiales se muestran en la Tabla 8.3, en donde se aprecia como la concentración de sitios ácidos es

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

mayor que la de los sitios básicos para todos los materiales con excepción del carbón G cuya concentración de sitios ácidos y básicos es muy similar, también se aprecia un aumento en la concentración de los sitios ácidos de los materiales con respecto del precursor L. Lo anterior se puede atribuir a que cuando los huesos son tratados a temperaturas entre 400 y 600 °C el PCC es básico y se incrementa poco al aumentar la temperatura en este intervalo mientras que por encima de estas temperaturas el PCC se incrementa drásticamente debido a la presencia de CaO y MgO después del tratamiento térmico (Dimovic y cols., 2009). Los tratamientos ácidos confieren a los materiales un ligero aumento en la concentración de sitios ácidos y esto se puede atribuir probablemente a la formación de monetita y de otros fosfatos ácidos que se producen después del tratamiento ácido dado al carbón de hueso, además de que el tratamiento ácido disuelve la hidroxiapatita restante en el hueso carbonizado (Iriarte-Velazco y cols., 2014). Además, se puede observar que entre los carbones comerciales el que tiene la mayor concentración de sitios básicos es el carbón CHM1.0N y entre los carbones sintetizados el carbón Gy por lo que se espera que tengan las mayores capacidades de remoción de fluoruros con respecto de los otros carbones.

**Tabla 8.3** Concentraciones de los sitios activos de diferentes materiales.

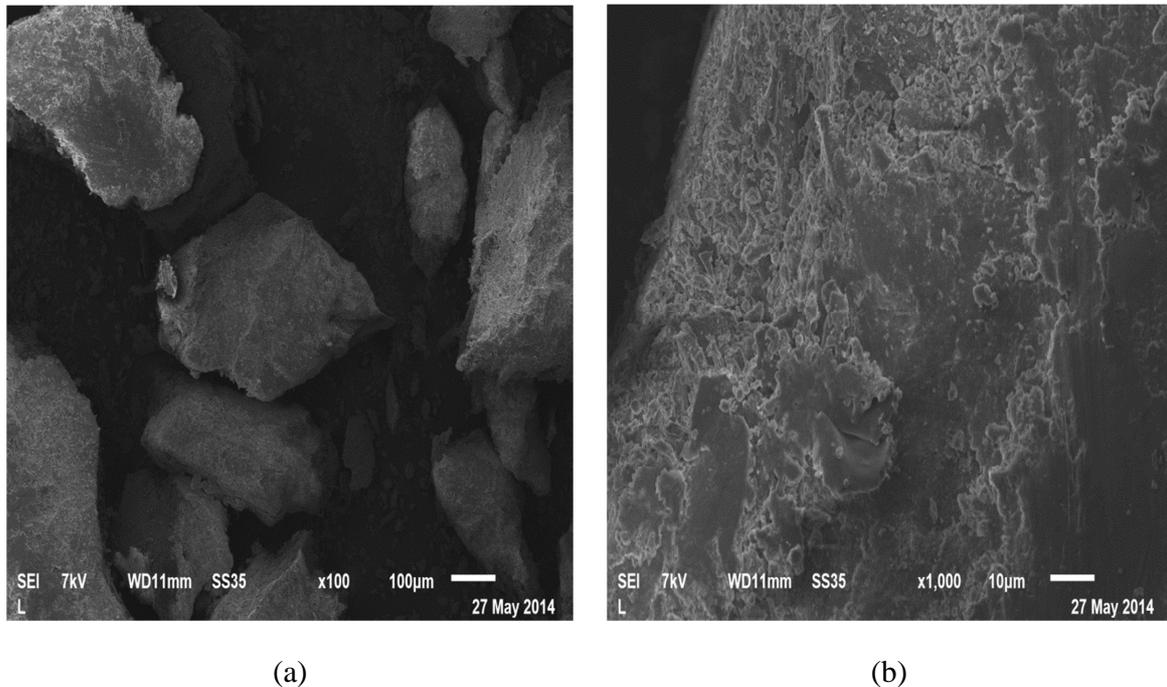
Adsorbente	PCC	Sitios ácidos (meq/g)	Sitios básicos (meq/g)
L	6.89	0.8475	0.7125
CHN	6.46	0.8975	0.2475
CHM0.5N	5.29	0.9825	0.6462
CHM1.0N	5.26	0.9750	0.6705
G	7.04	0.5000	0.4987
Gy	5.15	0.9787	0.9630

### 8.8 Análisis por medio de Microscopía Electrónica de Barrido

La superficie y morfología de las partículas de diferentes carbones de hueso y del precursor L se observaron por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido. En las Figura 8.36 a 8.40 se muestran las fotomicrografías de algunos carbones de hueso y del hueso L.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

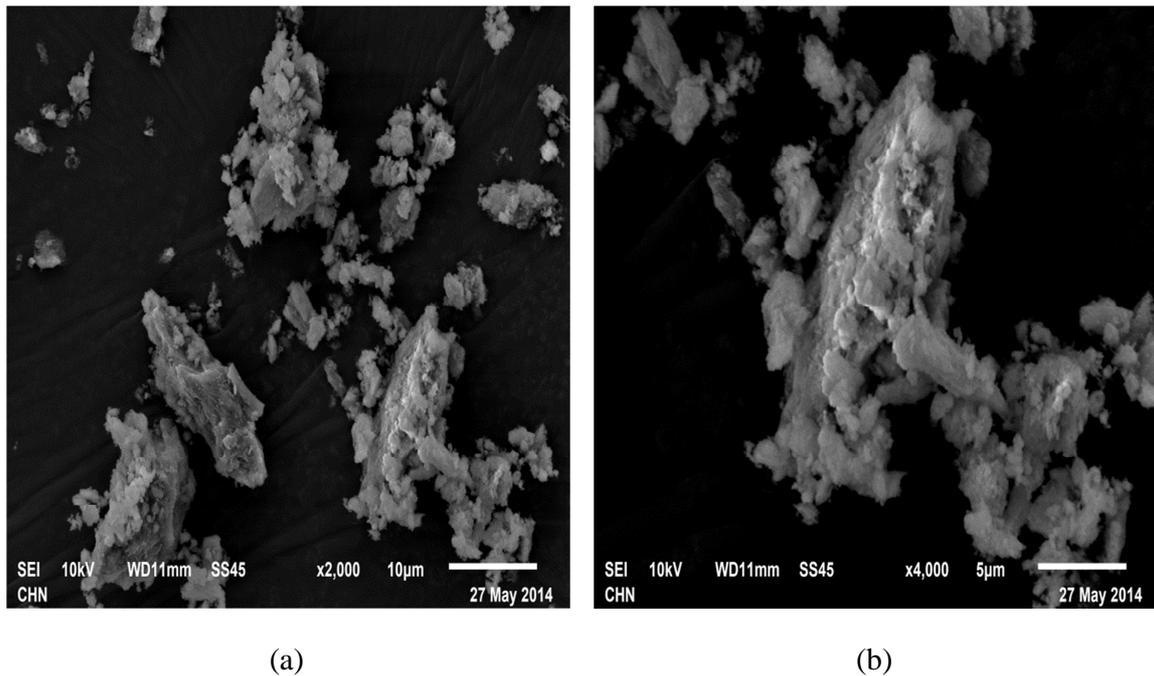
En las Figuras 8.24 (a) y (b) se exhiben las fotomicrografías de las partículas del hueso L y se aprecia que las partículas presentan una superficie fracturada y rugosa. También, se observa que las formas y tamaños de las partículas del hueso son muy irregulares.



**Figura 8.24** Fotomicrografías del hueso L. (a) 100x y (b) 1000x.

En las Figuras 8.25 (a) y (b) se exhiben las fotomicrografías de las partículas del CHN y se aprecia que las partículas presentan una superficie fracturada en diversas capas, además es posible observar una aglomeración de partículas más pequeñas sobre la superficie del material las cuales son amorfas en su totalidad. También, se observa que las formas de las partículas de mayor tamaño presentes en CHN son muy irregulares. La distribución de los tamaños de las partículas no es uniforme.

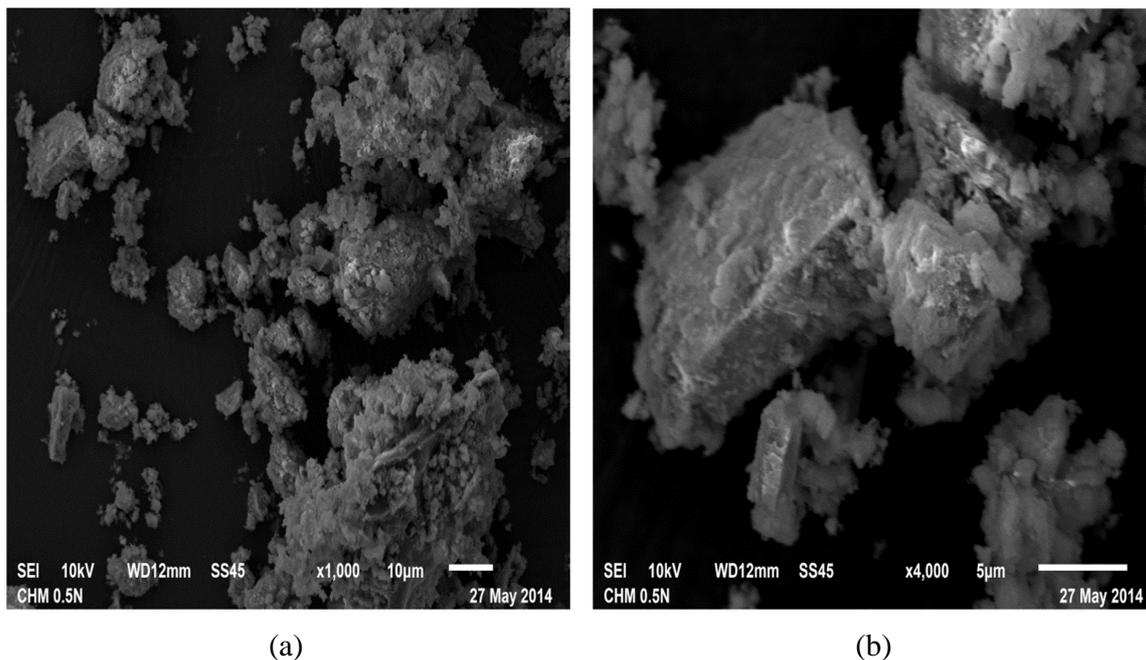
## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 8.25** Fotomicrografías de CHN. (a) 2000x y (b) 4000x.

En las Figuras 8.26 (a) y (b) se exhiben las fotomicrografías de las partículas del CHM0.5N en estas se aprecia que las partículas presentan una superficie irregular ligeramente rugosa, además se observa una aglomeración de partículas más pequeñas sobre la superficie del material solo que estas se encuentran en mayor cantidad en comparación con el CHN dichas partículas son amorfas en su totalidad. También, se observa que las formas de las partículas de mayor tamaño presentes en CHM0.5N son muy irregulares.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

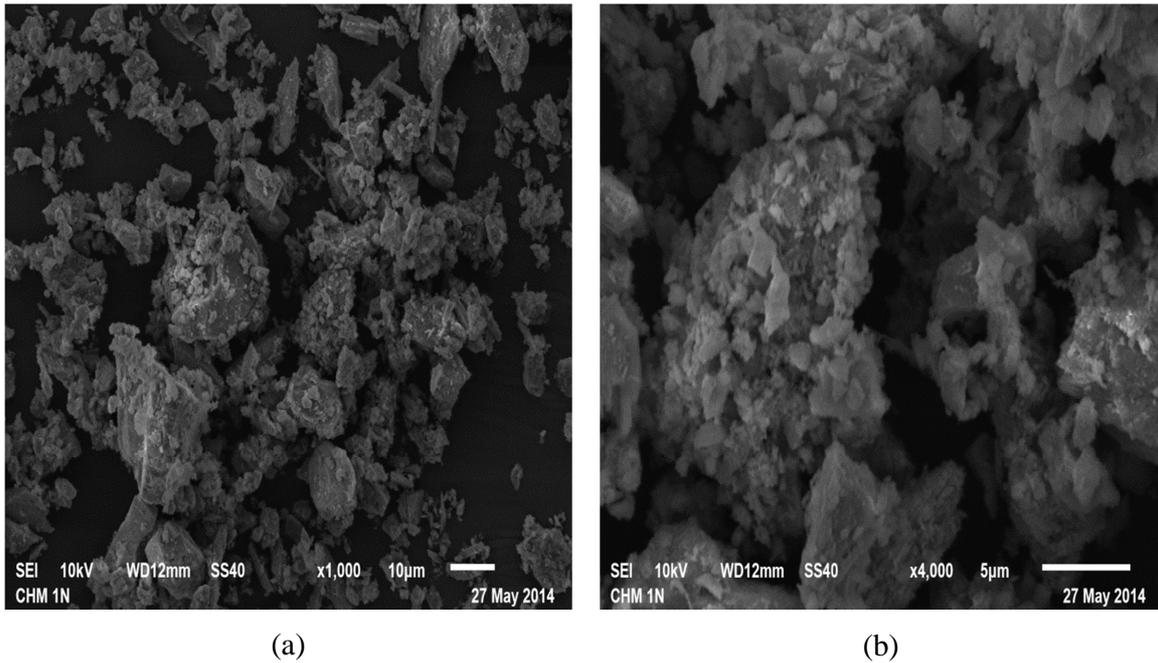


**Figura 8.26** Fotomicrografías de CHM0.5N (a) 1000x y (b) 4000x.

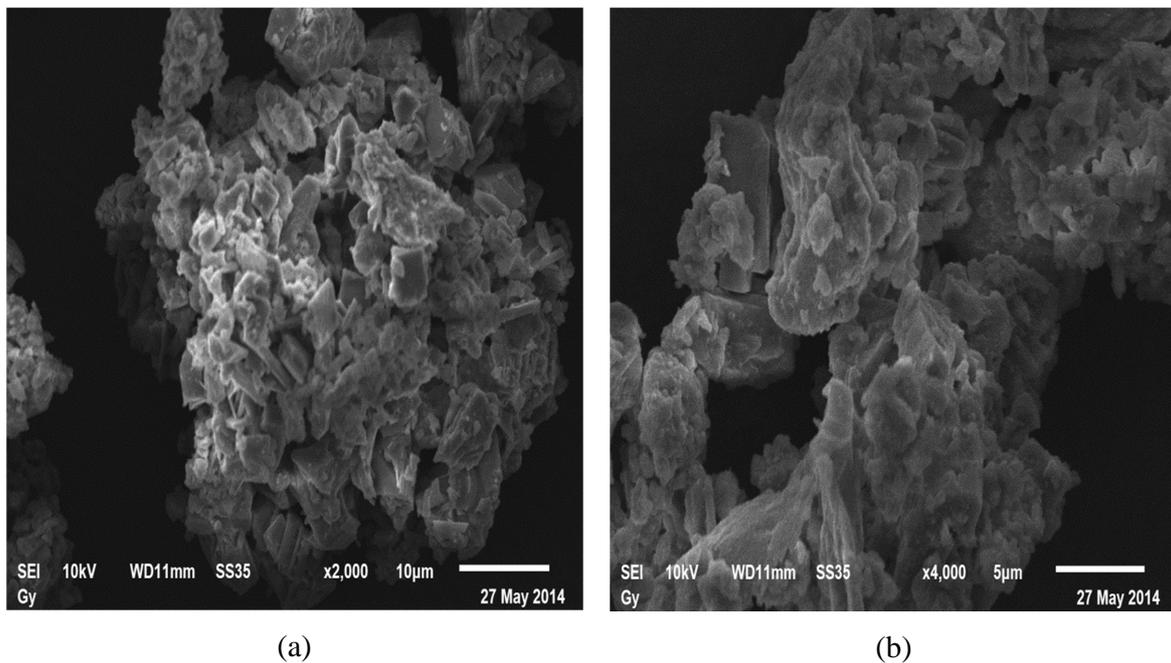
En las Figuras 8.27 (a) y (b) se exhiben las fotomicrografías de las partículas del CHM1.0N en estas se aprecia que las partículas presentan superficies de tipo irregular lisas en algunos casos y ligeramente rugosas en otros, además es posible observar una aglomeración de partículas más pequeñas sobre la superficie del material solo que estas se encuentran en menor cantidad en comparación con el CHM0.5N no obstante estas partículas tienen una forma ligeramente cristalina. También, se observa que las formas de las partículas de mayor tamaño presentes en CHM1.0N son muy irregulares.

En las Figuras 8.28 (a) y (b) se exhiben las fotomicrografías de las partículas del Gy en estas se aprecia que las partículas presentan superficies muy irregulares entre las cuales se observan superficies rugosas, escamosas y lisas, además es posible observar una aglomeración de partículas más pequeñas sobre la superficie del material solo que estas se encuentran en mayor cantidad en comparación con el CHM1.0N no obstante estas partículas tienen una forma ligeramente cuadrada. También, se observa que las formas de las partículas de mayor tamaño presentes en Gy son muy irregulares.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 8.27** Fotomicrografías de CHM1.0N. (a) 1000x y (b) 4000x.



**Figura 8.28** Fotomicrografías de Gy. (a) 2000x y (b) 4000x.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 8.9 Determinación de la concentración de fluoruro en solución acuosa

La determinación de fluoruro en solución acuosa se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 7.4. Los datos experimentales de las curvas de calibración se reportan en el Apéndice B y se ajustaron mediante la ecuación 7.3. Las constantes de ajuste de esta ecuación se obtuvieron utilizando un método de mínimos cuadrados que se basa en un algoritmo de optimización. Los valores de estas constantes se encuentran en el apéndice B para cada una de las tablas de datos de las curvas de calibración. En la Figura 8.29 se muestran los datos experimentales y la ecuación de la curva de calibración B.1 (ver Apéndice B). En las Tablas B1 a B8 del Apéndice B se reporta el porcentaje de desviación, %Desv, para cada dato experimental que se calculó empleando la ecuación siguiente:

$$\%Desv = \left| \frac{C_{exp} - C_{cal}}{C_{exp}} \right| * 100\% \quad (8.3)$$

Dónde:

$C_{exp}$  = Concentración experimental de fluoruro, mg/L

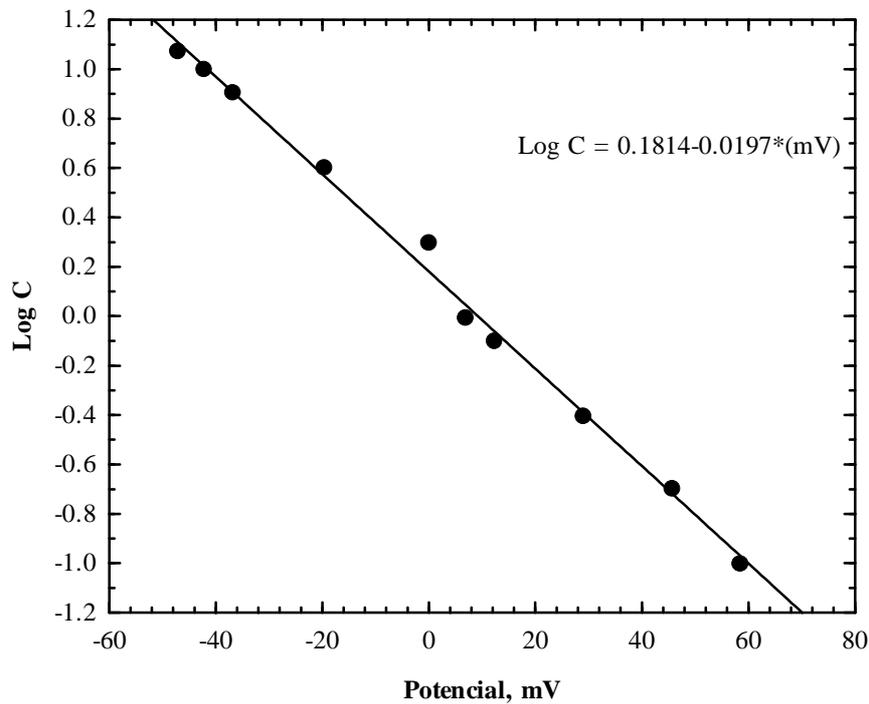
$C_{cal}$  = Concentración calculada de fluoruro, mg/L

Además, se estimó el porcentaje de desviación promedio para cada curva de calibración que se definió por la ecuación siguiente:

$$\overline{\%Desv} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\%Desv| \quad (8.4)$$

Donde N es el número de datos experimentales. Este parámetro también se incluyó en las tablas del Apéndice B.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 8.29** Curva de calibración B.1 para la determinación de fluoruro en solución acuosa. Intervalo de concentraciones de 0.1 a 12 mg/L.

### 8.10 Cálculo de la masa del fluoruro adsorbido sobre los diferentes carbones

La masa de fluoruro adsorbido sobre los diferentes materiales se calculó mediante la ecuación 7.1. Este cálculo se ejemplifica usando los datos del experimento C6 que se encuentran en la Tabla A.4 (Apéndice A):

$$C_o = 10.143 \text{ mg/L}$$

$$C_f = 0.1169 \text{ mg/L}$$

$$C_{i9} = 0.4211 \text{ mg/L}$$

$$C_{i11} = 0.2586 \text{ mg/L}$$

$$m = 1.0000 \text{ g}$$

$$V_o = 0.490 \text{ L}$$

$$V_f = 0.4747 \text{ L}$$

$$V_i = 0.0200 \text{ L}$$

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

$$q = \frac{(0.490L)(10.143\text{mg/L}) - (0.4647L)(0.1169\text{mg/L}) - (0.0200L)(0.421\text{mg/L} + 0.2586\text{mg/L})}{1.0000\text{g}}$$
$$q = 4.9076 \text{ mg/g}$$

Este valor se encuentra en la Tabla 8.4. Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de fluoruro sobre diferentes carbones,  $q$  vs.  $C$ , se reportan en las Tablas 8.1 a 8.12.

### 8.11 Datos experimentales de las isothermas de adsorción de fluoruro sobre los diferentes carbones de hueso comerciales

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de fluoruro en solución acuosa ( $q$  vs.  $C$ ) sobre el carbón de hueso comercial sin modificar (CHN) a diferentes pH y  $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  se encuentran en las Tablas 8.4 a 8.6.

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de fluoruro solución acuosa sobre el carbón de hueso comercial modificado con solución 0.5 N de ácido nítrico (CHM0.5N) a diferentes pH y  $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se encuentran reportados en las Tablas 8.7 a 8.9.

En las Tablas 8.10 a 8.12 se muestran los datos experimentales de las isothermas de adsorción de fluoruro en solución acuosa, sobre el carbón de hueso comercial modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico (CHM1.0N) a diferentes pH y  $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Los datos experimentales reportados en las Tablas 8.13 a 8.15 corresponden a las isothermas de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre los tres tipos de carbones (CHN, CHM1.0N y CHM0.5N) a  $\text{pH}= 7$  y  $T= 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Las Tablas 8.16 a 8.18 corresponden a las isothermas de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre los tres tipos de carbones (CHN, CHM1.0N y CHM0.5N) a  $\text{pH}= 7$  y  $T= 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 8.12 Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro sobre los diferentes carbones de hueso sintetizados en este estudio

En las Tablas 8.19 a 8.23 se muestran los datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro en solución acuosa de los carbones de hueso sintetizados a 400, 500, 600, 700 y 800  $^{\circ}\text{C}$  los cuales fueron denominados como G, H, I, J y K,

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

respectivamente y los modificados con soluciones 0.5, 1.0 y 1.5 N de ácido nítrico a partir de estos materiales los cuales fueron denominados como Gx, Hx, Ix, Jx y Kx para la solución 0.5 N; Gy, Hy, Iy, Jy y Ky para la solución 1.0 N y Gz, Hz, Iz, Jz y Kz para la solución 1.5 N, los experimentos se llevaron a cabo a pH= 7.0, T= 25 °C y Co= 20 mg/L.

**Tabla 8.4** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial sin modificar (CHN) a pH= 5.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
A1	0.0689	0.3295
A2	0.0640	0.6788
A3	0.1084	1.5406
A4	0.0975	2.4573
A5	0.3124	3.3035
A6	0.9821	4.1246
A19	4.7235	1.7872
A20	6.2609	2.6166

**Tabla 8.5** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial sin modificar (CHN) a pH= 7.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
A7	0.0734	0.3343
A8	0.0989	0.6741
A9	0.2428	1.4814
A10	0.9253	2.0717
A11	1.9981	2.5102
A12	4.3344	2.4590

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.6** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial sin modificar (CHN) a pH= 9.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
A13	0.1521	0.2825
A14	0.3471	0.5560
A15	0.7739	1.2467
A16	1.7415	1.7145
A17	2.7791	2.2303
A18	4.2949	2.4304

**Tabla 8.7** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 0.5 N de ácido nítrico (CHM0.5N) a pH= 5.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
D1	0.0457	0.3378
D2	0.0405	0.7292
D3	0.0472	1.5907
D4	0.0599	2.5881
D5	0.5229	3.3873
D6	0.1400	4.6507
D19	1.7111	7.4791
D20	17.881	9.9347
D21	36.346	8.7135
D22	58.228	8.4076
D23	72.810	21.363

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.8** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 0.5 N de ácido nítrico (CHM0.5N) a pH= 7.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
D7	0.0405	0.3469
D8	0.0362	0.7383
D9	0.0353	1.6327
D10	0.0461	2.5925
D11	0.1326	3.4264
D12	0.4692	4.5147
D24	3.1559	6.6199
D25	16.951	10.256
D26	36.346	9.3026
D27	59.651	8.3172
D28	82.613	16.537

**Tabla 8.9** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 0.5 N de ácido nítrico (CHM0.5N) a pH= 9.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
D13	0.0498	0.3378
D14	0.0480	0.7292
D15	0.1567	1.5793
D16	0.1835	2.5358
D17	0.4268	3.4587
D18	0.9617	4.1800
D29	4.5878	5.6457
D30	19.516	9.4288
D31	39.476	6.0345
D32	61.127	6.8126
D33	84.645	12.195

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.10** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico (CHM1.0N) a pH= 5.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
C1	0.0397	0.3644
C2	0.0441	0.7768
C3	0.0476	1.7045
C4	0.0653	2.7299
C5	0.0751	3.7341
C6	0.1169	4.9076
C19	4.1428	11.618
C20	5.4912	11.288
C21	18.590	16.133
C22	19.233	34.219
C23	23.133	45.441

**Tabla 8.11** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico (CHM1.0N) a pH= 7.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
C7	0.0429	0.3547
C8	0.0451	0.7730
C9	0.0429	1.7073
C10	0.3042	2.6181
C11	0.0583	3.7960
C12	0.3183	4.8595
C24	1.1886	7.8151
C25	7.6040	15.008
C26	24.522	14.566
C27	52.072	20.677
C28	60.536	23.847

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.12** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico (CHM1.0N) a pH= 9.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
C13	0.0540	0.3490
C14	0.2310	0.6647
C15	0.2598	1.5994
C16	0.1625	2.7294
C17	0.4843	3.6329
C18	0.6886	4.6828
C29	1.8226	7.3868
C30	11.774	13.718
C31	24.285	11.103
C32	43.083	20.038
C33	66.068	21.393

**Tabla 8.13** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial sin modificar (CHN) a pH= 7.0 y T= 35 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
Ex1	0.1603	0.2870
Ex2	0.1176	0.7030
Ex3	0.3522	1.4833
Ex4	1.0130	2.1466
Ex5	1.8157	2.7442
Ex6	2.8127	3.3169

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.14** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa, sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico (CHM1.0N) a pH= 7.0 y T= 35 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
Ey1	0.0352	0.3434
Ey2	0.0235	0.7531
Ey3	0.0253	1.6375
Ey4	0.0240	2.6344
Ey5	0.1067	3.5522
Ey6	0.3916	4.4788

**Tabla 8.15** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 0.5 N de ácido nítrico (CHM0.5N) a pH= 7.0 y T= 35 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
Ez1	0.0379	0.3357
Ez2	0.0241	0.7458
Ez3	0.0265	1.6314
Ez4	0.0490	2.6001
Ez5	0.1487	3.5179
Ez6	0.6174	4.2956

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.16** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial sin modificar (CHN) a pH= 7.0 y T= 15 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
Fx1	0.1414	0.2832
Fx2	0.1028	0.6791
Fx3	0.3184	1.5112
Fx4	2.2612	1.6136
Fx5	3.9616	1.8306
Fx6	5.4758	2.0721

**Tabla 8.17** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico (CHM1.0N) a pH= 7.0 y T= 15 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
Fy1	0.1651	0.2888
Fy2	0.4543	0.5553
Fy3	0.5838	1.3283
Fy4	0.7888	2.3121
Fy5	0.9640	3.1508
Fy6	1.0754	4.1822

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.18** Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso comercial modificado con solución 0.5 N de ácido nítrico (CHM0.5N) a pH= 7.0 y T= 15 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
Fz1	0.2500	0.2517
Fz2	0.3981	0.5678
Fz3	0.5023	1.4413
Fz4	1.1889	2.1523
Fz5	1.7044	2.9659
Fz6	2.4102	3.6530

**Tabla 8.19** Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso calcinado a 400 °C (G) y modificado con soluciones de ácido nítrico de concentraciones 0.5 N (Gx), 1.0 N (Gy) y 1.5 N (Gz) a pH= 7.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
G	4.1104	7.6509
Gx	0.6019	9.3829
Gy	0.0813	9.7375
Gz	15.593	1.8811

**Tabla 8.20** Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso calcinado a 500 °C (H) y modificado con soluciones de ácido nítrico de concentraciones 0.5 N (Hx), 1.0 N (Hy) y 1.5 N (Hz) a pH= 7.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
H	9.0392	5.4809
Hx	1.4170	9.1953
Hy	0.1299	9.7368
Hz	9.8851	4.6059

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.21** Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso calcinado a 600 °C (I) y modificado con soluciones de ácido nítrico de concentraciones 0.5 N (Ix), 1.0 N (Iy) y 1.5 N (Iz) a pH= 7.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
I	14.753	2.5037
Ix	1.9839	8.7975
Iy	0.1010	9.1131
Iz	12.602	3.0407

**Tabla 8.22** Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso calcinado a 700 °C (J) y modificado con soluciones de ácido nítrico de concentraciones 0.5 N (Jx), 1.0 N (Jy) y 1.5 N (Jz) a pH= 7.0 y T= 25 °C.

Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
J	13.094	3.2734
Jx	1.1211	9.3506
Jy	13.433	7.9172
Jz	11.377	3.8922

**Tabla 8.23** Datos experimentales de las capacidades de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso calcinado a 800 °C (K) y modificado con soluciones de ácido nítrico de concentraciones 0.5 N (Kx), 1.0 N (Ky) y 1.5 N (Kz) a pH= 7.0 y T= 25 °C.

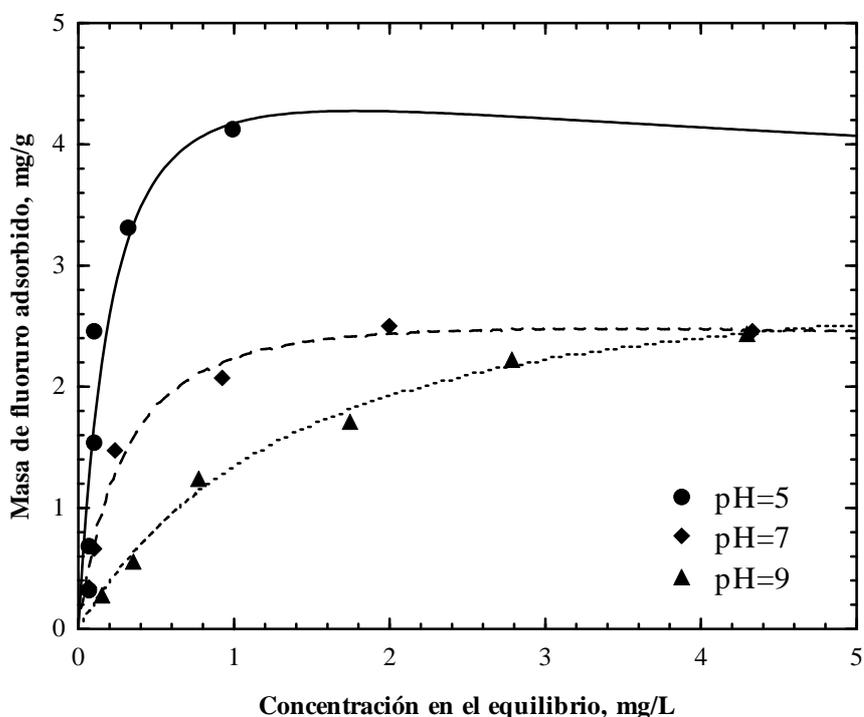
Clave del experimento	Concentración de fluoruro en el equilibrio (mg/L)	Masa de fluoruro adsorbido (mg/g)
K	16.693	1.4973
Kx	5.9290	6.7635
Ky	1.2365	3.0402
Kz	14.690	2.4441

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.13 Isotermas y capacidades de adsorción de los diferentes carbones de hueso sintetizados en este estudio para remover fluoruro

#### 8.13.1 Efecto del pH en las isotermas de adsorción de fluoruros sobre los carbones de hueso comerciales CHN, CHM0.5N y CHM1.0N

El efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción de fluoruro de los diversos carbones de hueso comerciales sin modificar y modificados con soluciones de ácido nítrico de distintas concentraciones, CHN, CHM0.5N y CHM1.0N, se estudió determinando las isotermas de adsorción a valores de pH de solución de 5.0, 7.0 y 9.0 y  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y los resultados se muestran en las Figuras 8.30, 8.31 y 8.32, respectivamente.

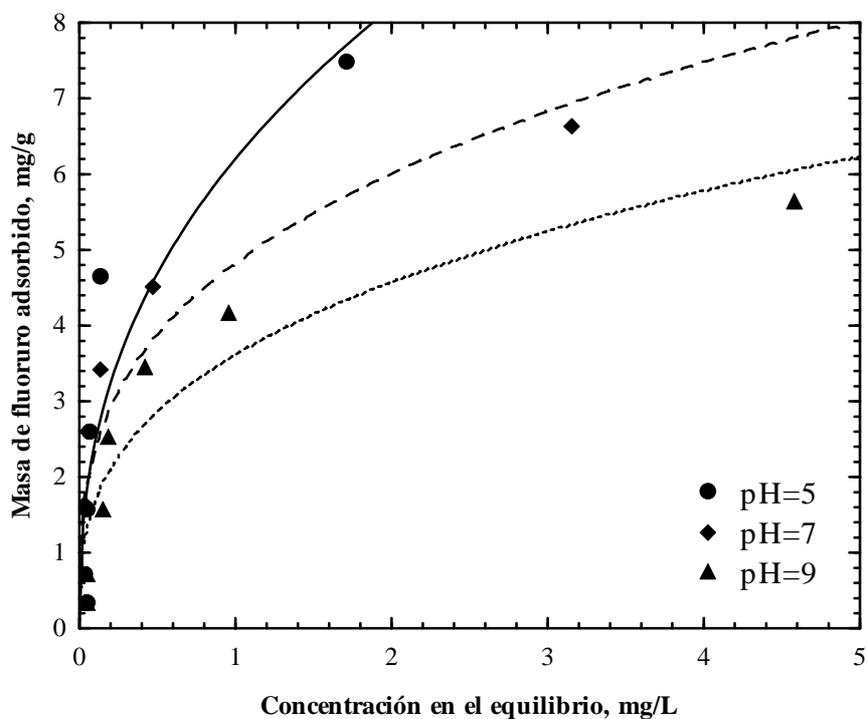


**Figura 8.30** Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHN a pH= 5.0, 7.0 y 9.0 y  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

Los resultados revelaron claramente como la capacidad de los diferentes carbones para adsorber fluoruro es considerablemente dependiente del pH de la solución, ya que la capacidad aumenta conforme disminuye el pH de la solución. Para este estudio, la máxima capacidad de adsorción de los carbones de hueso comerciales se tiene a un pH de 5.0. El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción se puede explicar en base al punto de carga

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

cero (PCC) de los materiales ya que cuando el pH de la solución es menor que el PCC, la adsorción de fluoruros se favorece por la atracción entre los iones fluoruro en solución y la superficie electropositiva de los materiales. El PCC de los carbones de hueso comerciales CHN, CHM0.5N, CHM1.0N que se determinó en este estudio es de 6.46, 5.29 y 5.26, respectivamente. En la adsorción de fluoruros sobre estos materiales a pH=5.0 se observó que la remoción de fluoruro se favorece mientras más bajo sea el PCC del material debido a que su superficie es más electropositiva a este pH. Además, se observa en la Figura 8.33 que el CHM1.0N presentó la mayor capacidad de adsorción ya que a un concentración en el equilibrio de 4.0 mg/L, la capacidad de adsorción es de 1.06 y 1.87 veces mayor que la de los carbones CHM0.5N y CHN, respectivamente.

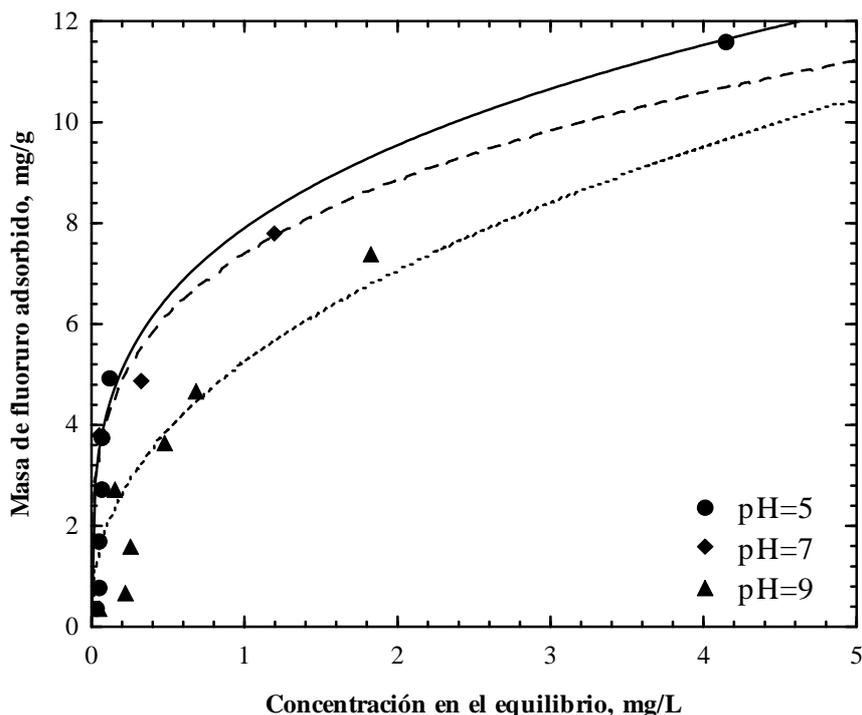


**Figura 8.31** Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHM0.5N, pH= 5.0, 7.0 y 9.0 y T= 25°C.

Algunos autores, han reportado resultados similares a los encontrados en este estudio, tal es el caso de Rojas-Mayorga y cols. (2013) quienes estudiaron la remoción de fluoruros, empleando huesos de res carbonizados por pirólisis, a pH de solución de 6.0, 7.0 y 8.0, y observaron que al disminuir el pH de la solución, la capacidad de remoción de

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

fluoruros del carbón aumenta, y se logró la mayor remoción de fluoruros a un pH= 6.0. Por otro lado, Brunson y Sabatini (2014) utilizaron una alúmina impregnada con madera carbonizada para la remoción de fluoruro a pH de solución de 5.0, 7.0 y 9.0 y encontraron que a pH= 5.0 se logra la mayor remoción de fluoruros y esto se atribuye a que el PCC de este material es de 5.43 por lo cual se consigue una mayor remoción de fluoruros a un pH debajo del PCC.

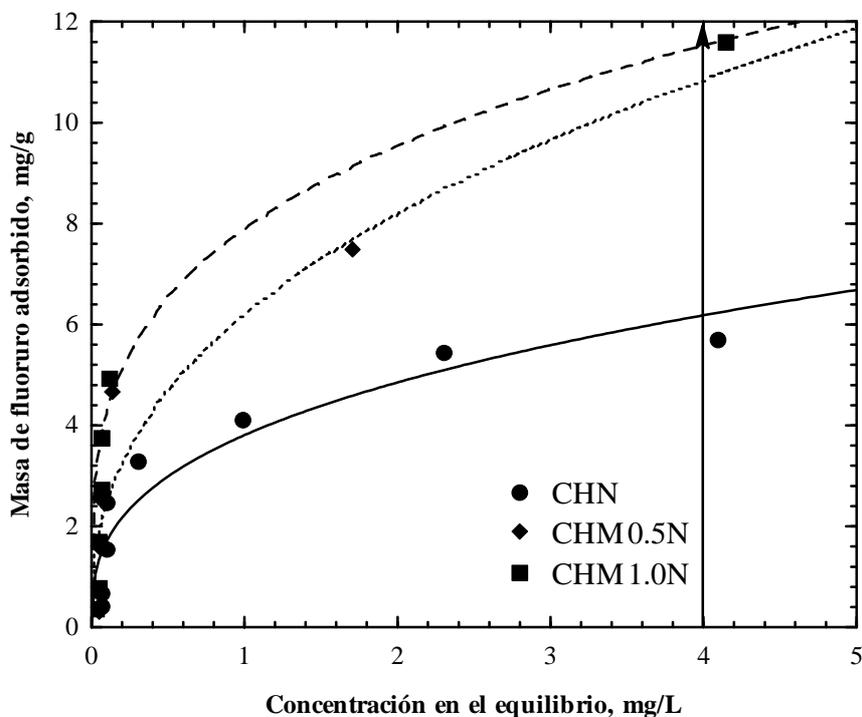


**Figura 8.32** Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHM1.0N a pH= 5.0, 7.0 y 9.0 y T= 25°C.

Además, durante los experimentos de adsorción, el pH de las soluciones aumentó y para mantenerlo constante fue necesario la adición de soluciones 1.0, 0.1 y 0.01 N de HNO<sub>3</sub> o NaOH. Esto indica que los iones OH<sup>-</sup> de la superficie del material fueron transferidos a la solución y los iones fluoruro en solución se difundieron a la superficie de los carbones. Por lo que se puede considerar que la adsorción de fluoruros sobre los carbones de hueso probablemente se lleve a cabo por intercambio iónico, sin embargo, se ha reportado que este posible mecanismo ocurre en este sistema pero el intercambio entre el fluoruro en solución y el OH<sup>-</sup> del material es mínimo (Medellin-Castillo y cols., 2007).

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Lo anterior indica que las propiedades de textura y fisicoquímicas del carbón de hueso comercial, y por lo tanto el mecanismo de adsorción de fluoruros se ve afectado cuando se modifica con ácido nítrico.



**Figura 8.33** Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHN, CHM0.5 y CHM1.0N a pH= 5.0 y T= 25°C.

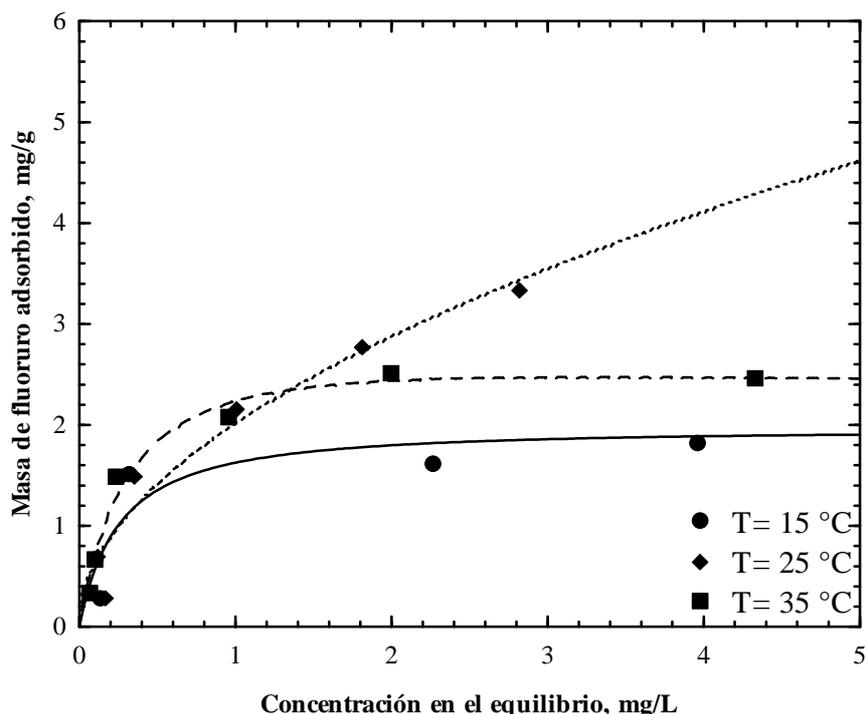
### 8.13.2 Efecto de la temperatura en las isotermas de adsorción de fluoruros sobre los carbones de hueso comerciales CHN, CHM0.5N y CHM1.0N

El efecto de la temperatura de la solución sobre la capacidad de adsorción de fluoruro de los diversos carbones de hueso comerciales, CHN, CHM0.5N y CHM1.0N, se estudió determinando las isotermas de adsorción a temperaturas de 15, 25 y 35 °C y a un pH = 7.0 y los resultados se muestran en las Figuras 8.34, 8.35 y 8.36, respectivamente. El pH al cual se determinó el efecto de la temperatura de la solución se seleccionó de acuerdo a la NOM-127-SSA-1994, donde se indica que el pH del agua para uso y consumo humano debe estar en el intervalo de 6.5 a 8.5 (Diario Oficial de la Federación, 2000).

En la Figura 8.34, la cual corresponde al efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del CHN para remover fluoruros, se observa que dependiendo la

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

temperatura de solución y la concentración en el equilibrio la naturaleza de la termodinámica de la adsorción puede ser endotérmica o exotérmica ya que a concentraciones superiores a 1.4 mg/L hay un aumento en la capacidad de adsorción al variar la temperatura de 15 a 25°C pero disminuye al incrementarse de 25 a 35°C. Cuando la concentración en el equilibrio es menor a 0.4 mg/L no hay un efecto claro de la temperatura sobre la capacidad de adsorción a 15 y 25°C pero existe un aumento a 35°C. En el intervalo de 0.4 a 1.4 mg/L la naturaleza de la adsorción es de tipo endotérmico.



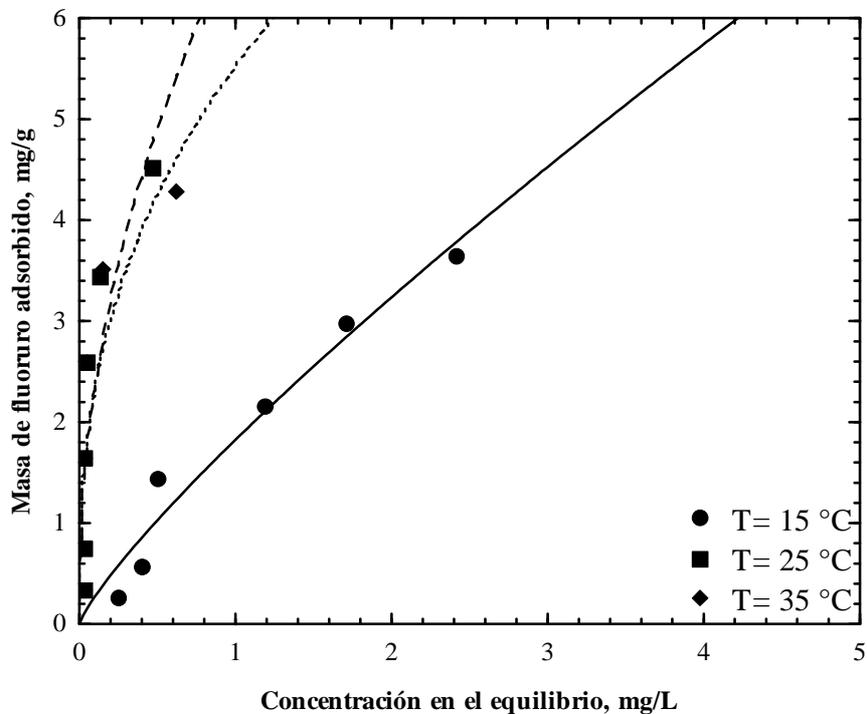
**Figura 8.34** Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHN, pH= 7.0 y T= 15, 25 y 35°C.

El efecto de la temperatura sobre la capacidad para remover fluoruros de los carbones CHM0.5N y CHM1.0N se observa en las Figuras 8.35 y 8.36, respectivamente. Para ambos carbones se observa que la naturaleza de la adsorción es endotérmica en el intervalo de 15 a 25 °C ya que en estos procesos se favorece la remoción al aumentar la temperatura. Por otro lado, también se observó que no existe un efecto significativo de las capacidades de adsorción cuando la temperatura se modifica de 25 a 35 °C ya que para algunas concentraciones las capacidades son muy similares o difieren levemente. El efecto similar que se tiene en la temperatura de la solución sobre la capacidad de adsorción de los

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

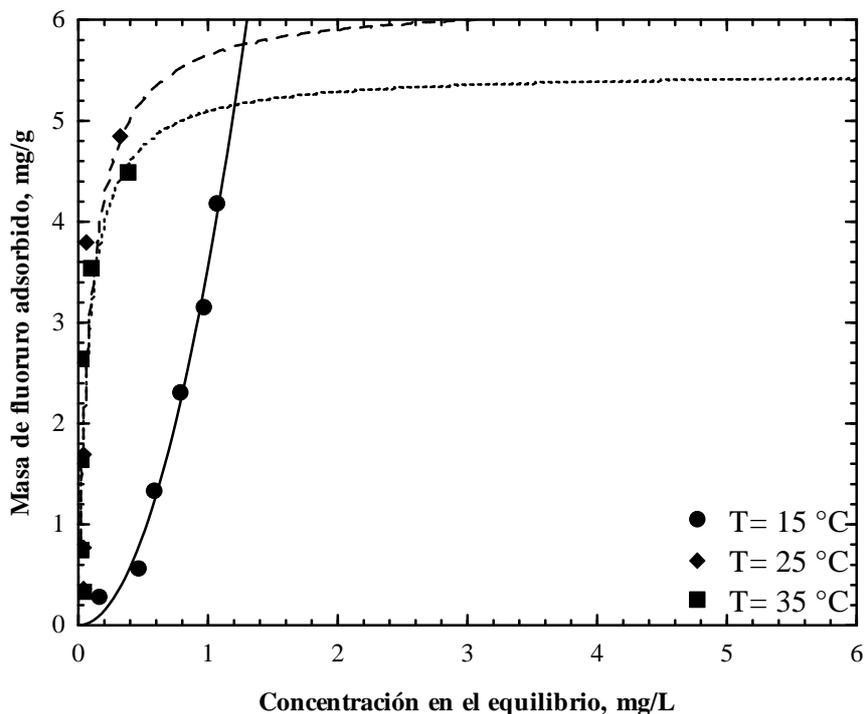
carbones comerciales CHM0.5N y CHM1.0N es un posible indicativo de que se presentan mecanismos de adsorción de fluoruros muy similares entre ellos pero diferentes al CHN.

Se ha reportado que la adsorción de fluoruros sobre carbones de hueso sintetizados por pirólisis a temperatura en el intervalo de 650 a 1000 °C se favorece al incrementar la temperatura de la solución de 20 a 40 °C, es decir es de naturaleza endotérmica, y estos resultados son consistentes con otros estudios de adsorción sobre el mismo material. Sin embargo, hasta el momento no se ha evaluado el efecto de la temperatura de la solución en la adsorción de fluoruros sobre carbones de hueso modificados por los tratamientos propuestos y realizados en este estudio.



**Figura 8.35** Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHM0.5N, pH= 7.0 y T= 15, 25 y 35°C.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 8.36** Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHM1.0N, pH= 7.0 y T= 15, 25 y 35°C.

### 8.13.3 Comparativo de las capacidades de adsorción de fluoruros de los carbones de hueso sintetizados en este estudio

En la Figura 8.37 se muestran las capacidades de adsorción de los diversos carbones de hueso sintetizados en este estudio a las diferentes temperaturas de calcinación (400 a 800 °C) y modificados con diferentes soluciones de ácido nítrico (0.5, 1.0 y 1.5 N). Las capacidades de adsorción se determinaron realizando un experimento de adsorción con cada uno de los materiales empleando una concentración inicial de fluoruros de 20 mg/L, pH= 7.0 y T= 25 °C. Los resultados revelaron que al aumentar la temperatura de calcinación disminuye la capacidad de adsorción de los carbones de hueso sin modificar sintetizados, y esto se puede atribuir al reacomodo estructural de la hidroxiapatita contenida en el carbón de hueso la cual se convierte en monetita (Xin-Bo y cols., 2009) y a reacciones químicas tales como la deshidroxilación de la hidroxiapatita (Rojas-Mayorga y cols., 2013) contenida en el precursor, en este caso el hueso de res, al transformarlo en carbonizados durante el tratamiento térmico. Además, la capacidad de adsorción

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

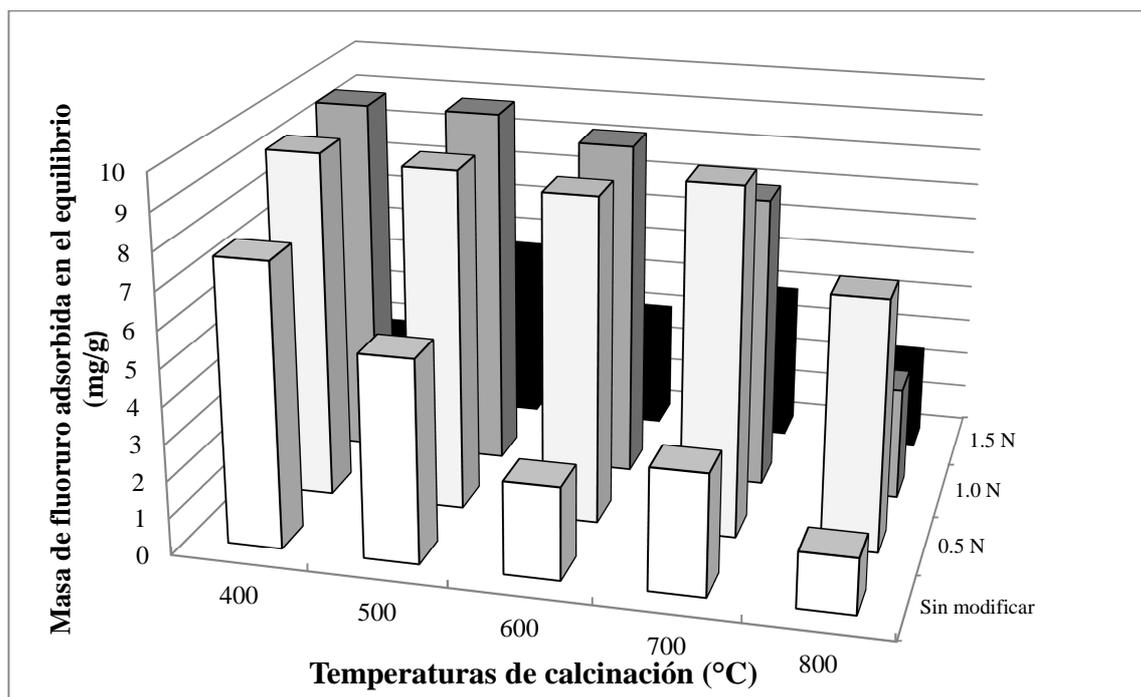
---

disminuyó conforme aumentó el grado de cristalinidad (Dimovic y cols., 2009) de la monetita presente en los carbones de hueso sintetizados.

Para el caso de los materiales sintetizados a diferentes temperaturas y modificados con soluciones 0.5 y 1.0 N de ácido nítrico las capacidades de adsorción de fluoruros son mayores que las de los materiales sin modificar con excepción de los modificados con la solución 1.5 N de ácido nítrico donde las capacidades disminuyen. Tal y como se muestra en los resultados de la determinación de las propiedades de textura y fisicoquímicas de los carbonizados de hueso preparados, en los carbones modificados con soluciones de ácido nítrico se forma monetita, la cual se presenta a las condiciones de temperatura por encima de los 90°C y pH debajo de 4.8 (Prado Da Silva y cols., 2001) que son similares a las empleadas en este estudio para la modificación de los carbones de hueso y en esta fase se está atribuyendo que ocurre el proceso de adsorción de fluoruros ya que la hidroxiapatita se disuelve o se transforma a esta fase mineral. Aunque en los carbones modificados con solución 1.5 N de ácido nítrico también se identificó a la monetita, la capacidad de adsorción es menor debido a que hay una mayor disolución de la hidroxiapatita y de los otros constituyentes de los carbones de hueso incluyendo la monetita. Además, la modificación de los materiales con ácido nítrico 1.5 N genera una mayor disminución en el PCC y área específica, así como a un aumento en el diámetro promedio de los poros comparados con los otros carbones modificados a otras concentraciones.

De toda la gama de materiales empleados en este estudio el carbón que presentó la mayor capacidad de adsorción de fluoruros fue el carbón Gy el cual fue preparado a 400 °C y modificado con solución 1.0 N de ácido nítrico y su capacidad de adsorción fue de 9.7375 mg/g. A partir de las condiciones de síntesis de este material se estudió el efecto del pH y la temperatura sobre la capacidad para adsorber fluoruros y dichas pruebas se discuten en las secciones 8.13.4 y 8.13.5.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



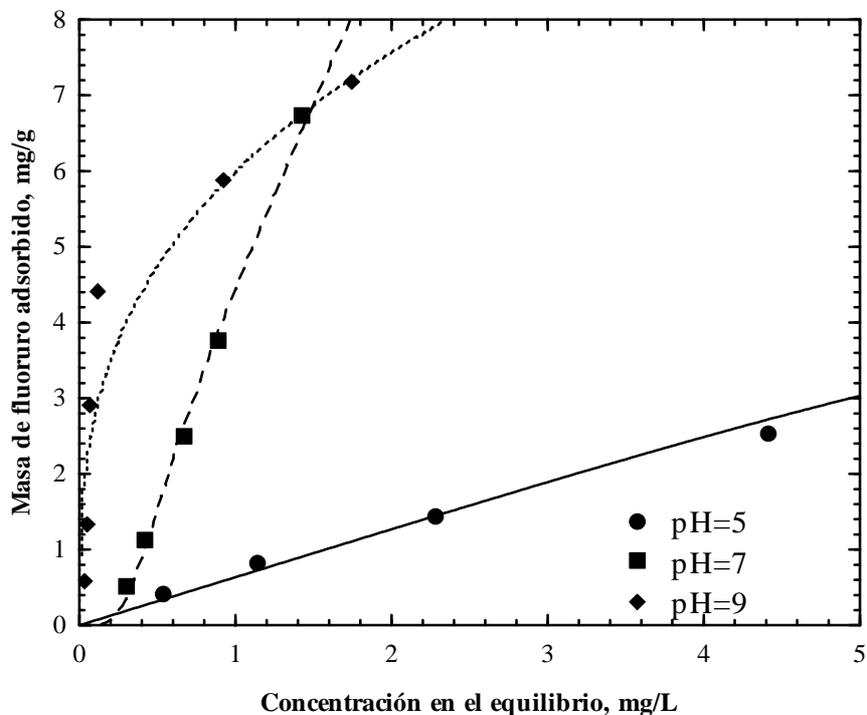
**Figura 8.37** Capacidades de adsorción de fluoruro de los diversos carbones de hueso sintetizados, pH= 7.0, T= 25°C y Co= 20 mg/L.

### 8.13.4 Efecto del pH en las isothermas de adsorción de fluoruros sobre el carbón de hueso Gy

El efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción de fluoruro del carbón Gy, se estudió determinando las isothermas de adsorción a valores de pH de 5.0, 7.0 y 9.0 y T= 25 °C y los resultados se muestran en las Figura 8.38. Los resultados revelaron que para este carbón, el pH de la solución juega un papel importante en la capacidad de adsorción ya que la capacidad de adsorción aumenta conforme aumenta el pH de la solución. Se determinó que a una concentración en el equilibrio de 1.0 mg/L, la capacidad de adsorción del carbón Gy a un pH= 9.0 es 11.3 y 1.5 veces mayor que las capacidades del mismo material a pH de 5.0 y 7.0, respectivamente. Además, se puede observar que el efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción de este material es contrario al que se tiene con los carbones comerciales CHN, CHM0.5N y CHM1.0N y que se discutió en la sección 8.13.1 y esto se puede atribuir a que el proceso de adsorción no lo controla el mecanismo de interacciones electrostáticas como posiblemente se da con los carbones comerciales ya que la adsorción se favorece cuando se lleva a cabo a un pH por encima del

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

punto de carga cero de este material (PCC= 5.15) en donde la superficie se encuentra cargada electronegativamente, por lo que el proceso de adsorción es controlado por otros mecanismos de adsorción.



**Figura 8.38** Isotermas de adsorción de fluoruro sobre Gy, pH= 5.0, 7.0 y 9.0 y T= 25°C.

### 8.13.5 Efecto de la temperatura en las isotermas de adsorción de fluoruros sobre el carbón de hueso Gy

La isoterma de adsorción representa el equilibrio termodinámico entre el fluoruro adsorbido y el fluoruro en solución, y por lo tanto, es dependiente de la temperatura. El efecto de la temperatura de la solución sobre la capacidad de adsorción de fluoruro del carbón de hueso Gy, se estudió determinando las isotermas de adsorción a valores de temperatura de 15, 25 y 35 °C y con un pH constante de 7.0 y los resultados se muestran en la Figura 8.39. Las condiciones en las cuales se efectuó la adsorción para este estudio fueron propuestas basadas en el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de fluoruro sobre los carbones CHN, CHM0.5N y CHM1.0N que se discutió en la sección 8.13.2.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Los resultados mostraron que la naturaleza de la adsorción es de tipo endotérmica ya que al aumentar la temperatura de 15 a 35 °C se aprecia como la capacidad de remoción de fluoruros por parte del material se incrementa.

El calor isostérico de adsorción fue evaluado con la finalidad de determinar este parámetro termodinámico que explica la naturaleza de la adsorción y la relaciona con el calor de la misma. El calor isostérico se evaluó de acuerdo a la siguiente ecuación

$$(\Delta H_{\text{ads}})_q = \frac{R \ln \frac{C_2}{C_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (8.5)$$

Dónde:

- $(\Delta H_{\text{ads}})_q$  = Calor isostérico de adsorción, J/mol
- R = Constante universal de los gases ideales, 8.314 J/mol
- $C_1$  = Concentración de fluoruro a  $T_1$  a un mismo valor de q en equilibrio, mg/L
- $C_2$  = Concentración de fluoruro a  $T_2$  a un mismo valor de q en equilibrio, mg/L
- $T_1$  = Temperatura a las condiciones 1, K
- $T_2$  = Temperatura a las condiciones 2, K

A una masa de fluoruro adsorbida sobre el Gy de  $q= 3.0$  mg/g, las concentraciones de fluoruro en el equilibrio fueron  $C_1= 8.959$  mg/L y  $C_2= 0.052$  mg/L, a las temperaturas  $T_1= 288.15$ K y  $T_2= 308.15$ , respectivamente. El calor isostérico calculado con la ecuación (8.3) fue de 191.473 kJ/mol. Esto indica que la adsorción de fluoruro sobre Gy es un proceso de tipo endotérmico.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

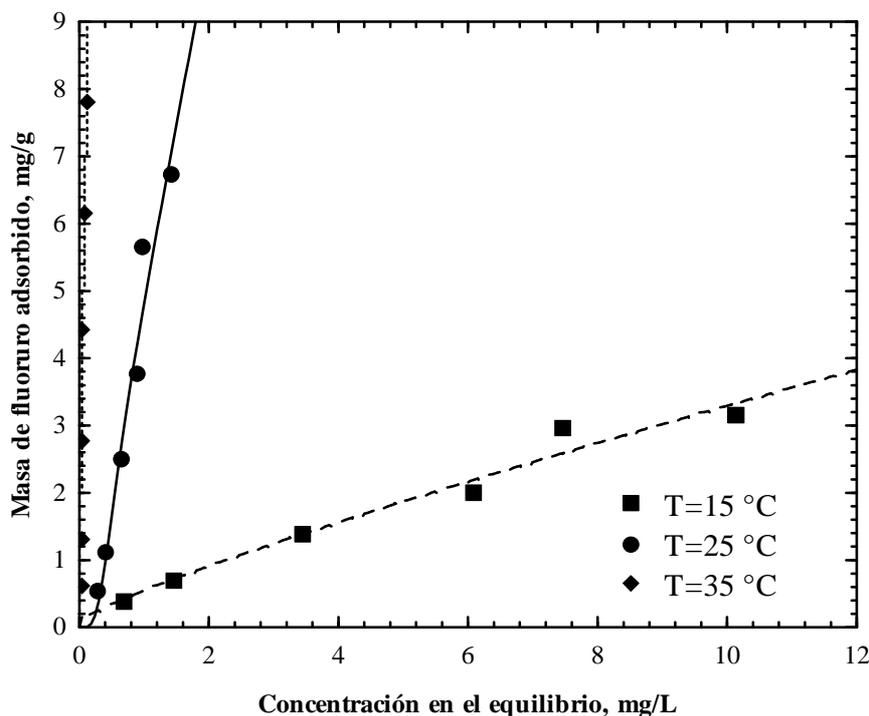


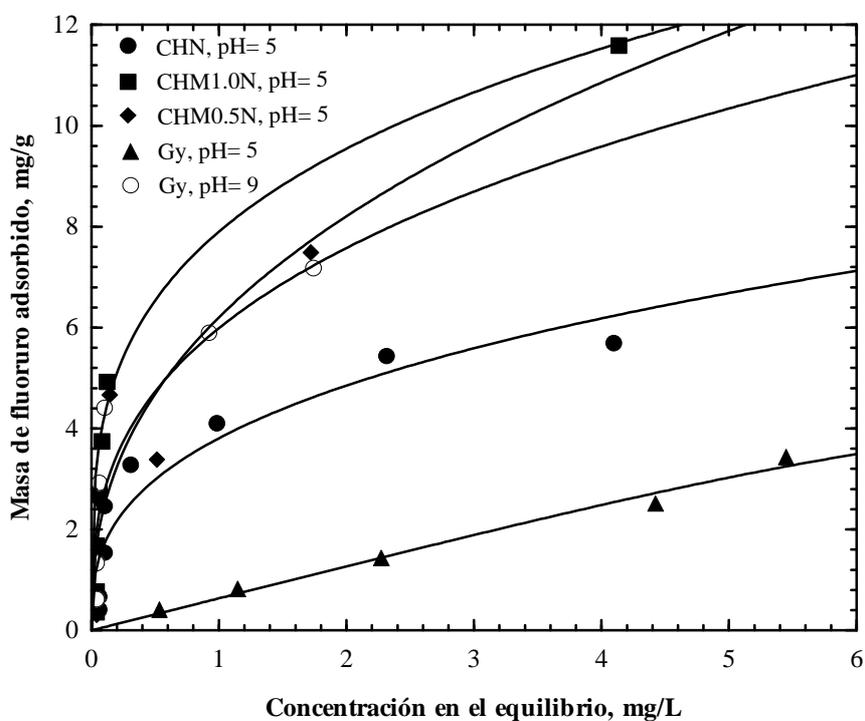
Figura 8.39 Isotermas de adsorción de fluoruro sobre Gy, pH= 7.0 y T= 15, 25 y 35 °C.

### 8.13.6 Comparativo de las isotermas de adsorción de fluoruros sobre los carbones de hueso empleados en este estudio

En la Figura 8.40 se muestran las isotermas de adsorción de diferentes carbones empleados durante este estudio los cuales presentaron la mayor capacidad de adsorción a diferentes valores de pH, T= 25 °C. En este comparativo se pudo observar que para una concentración de fluoruro en el equilibrio de 2.0 mg/L las capacidades de adsorción decrecen el orden siguiente:  $q_{\text{CHM1.0N}} > q_{\text{CHM0.5N}} > q_{\text{Gy pH= 9}} > q_{\text{CHN}} > q_{\text{Gy pH= 5}}$ . Estos resultados revelan la importancia de la relación molar Ca/P y la concentración de sitios básicos contenidos en los materiales en la adsorción de fluoruro ya que en el caso de los carbones comerciales el CHM1.0N contiene una concentración de sitios básicos de 0.6705 meq/g la cual es ligeramente superior a la del CHM0.5N (0.6462) y mayor que la del CHN (0.2475) aunque el valor de la relación molar de Ca/P de 1.72 es superior a la del CHM0.5 (1.31) e inferior a la del CHN (2.14). La capacidad de  $q_{\text{Gy pH= 9}}$  es 5.9 veces mayor que la de  $q_{\text{Gy pH= 5}}$  y como se explicó en la sección 8.13.4 la adsorción de fluoruro es controlada por diversos mecanismos debido a la química superficial del material y no a las atracciones

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

electrostáticas entre la superficie y el fluoruro en solución. La capacidad de adsorción y la relación molar Ca/P del Gy a pH= 9 es muy similar a la de CHM0.5N y 0.7 veces menor que la del CHM1.0N. Aunque la concentración de sitios básicos de Gy es 1.5 veces mayor que la de CHM0.5N y CHM1.0N por lo anterior se puede decir que el ligero aumento de la capacidad de adsorción del CHM1.0N comparada con el resto de los carbones se debe a su contenido de Ca y P y no a la concentración de sitios básicos. Sin embargo debe de tomarse en cuenta que el % de los constituyentes de los carbones de hueso comerciales y el Gy que se sintetizó en este estudio es variable debido a las condiciones de síntesis por lo que este comparativo solo es válido si se considera que las materias primas y las condiciones de síntesis son similares.

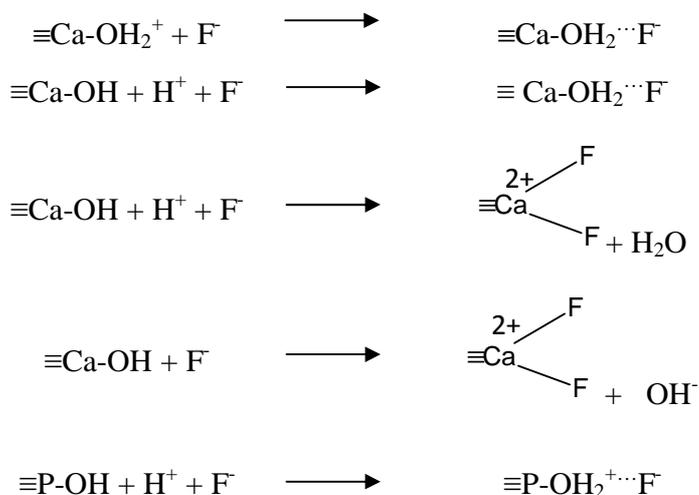


**Figura 8.40** Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CHN, CHM0.5N, CHM1.0N y Gy a diferentes pH y T= 25°C.

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.14 Mecanismo de adsorción de fluoruro sobre los diferentes carbones de hueso utilizados en este estudio

La adsorción de un adsorbato sobre los diversos carbones de hueso preparados a las distintas temperaturas puede ocurrir en los sitios activos de los minerales que se identificaron como constituyentes mayoritarios de estos materiales (hidroxiapatita, monetita y otros fosfatos de calcio) ( $\equiv\text{Ca-OH}_2^+$ ,  $\equiv\text{Ca-OH}$ ,  $\equiv\text{P-OH}$  y  $\equiv\text{P-O}^-$ ). Donde  $\equiv$  representa la superficie del carbón de hueso. Los sitios ácidos y básicos de la hidroxiapatita, la monetita y otros fosfatos se forman por las reacciones de pérdida o ganancia de protones. Además, con el estudio del efecto del pH en la isoterma de adsorción de fluoruro sobre los carbones de hueso sin modificar con solución ácida y la determinación de la concentración de sitios ácidos y básicos de estos mismos carbones se concluyó que la adsorción de fluoruro ocurre por medio de atracciones electrostáticas entre la superficie de los carbones de hueso y el fluoruro en solución y se puede representar con las reacciones siguientes:

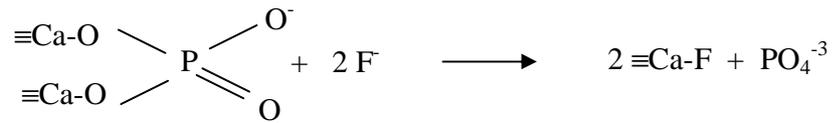
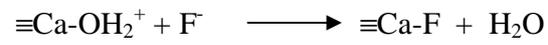


El análisis de espectroscopía infrarroja corroboró que durante la adsorción de fluoruro sobre carbones de hueso modificados con soluciones ácidas existe un mecanismo de naturaleza química o quimisorción ya que se identificaron grupos funcionales en la superficie de los carbones de hueso modificados con soluciones de ácido nítrico sin saturar y saturados con fluoruro que están relacionadas con las interacciones químicas  $\text{OH}^+\cdots\text{F}^-$  y  $\text{PO}^+\cdots\text{F}^-$  entre los grupos hidroxilo de la hidroxiapatita y la monetita con los iones fluoruro en

## CAPÍTULO VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

solución. El mecanismo que se propone en estos materiales está representado en las siguientes ecuaciones



## CAPÍTULO IX. CONCLUSIONES

---

La disminución del área específica así como del volumen de poros de los materiales sintetizados a distintas temperaturas las cuales variaron en el intervalo de 400 a 800 °C y sin modificar con soluciones de ácido nítrico evidencia que la temperatura influye de manera directa sobre estas propiedades y esto debido al reacomodo estructural de la hidroxiapatita contenida en el carbón de hueso la cual se convierte en monetita al incrementar la temperatura de calcinación y a las reacciones químicas tales como la deshidroxilación de la hidroxiapatita las cuales sufre el precursor al convertirse en carbones durante el tratamiento térmico.

Las diversas propiedades generadas en los carbones por los tratamientos ácidos con soluciones 0.5 y 1.0 N de HNO<sub>3</sub> demuestran que estas modificaciones causan alteraciones drásticas con respecto de los mismos materiales sin modificar ya que forma monetita hidratada y existe una disolución parcial o completa de los constituyentes de los carbonizados de hueso así como a la coalescencia de las partículas en el material y la subsecuente reducción del tamaño de poros.

Las propiedades fisicoquímicas tales como PCC y concentración de sitios activos de los diferentes carbones evidenciaron como se incrementa el PCC conforme aumenta la temperatura de calcinación y esto se debe a la generación de CaO y MgO en los carbones, mientras que en los carbones tratados químicamente el PCC disminuyó drásticamente debido a la generación de monetita en el material así como a la disolución de los constituyentes presentes en los carbones y estos tratamientos ácidos a su vez aumentan la concentración de sitios ácidos sobre la superficie del material.

El análisis por espectroscopia infrarroja de los materiales reveló como los tratamientos térmicos dados al hueso generan un reacomodo estructural de la hidroxiapatita contenida en ellos, la cual se convierte en monetita, y la deshidroxilación de la hidroxiapatita, mientras que los tratamientos ácidos favorecen la formación de monetita hidratada además de que se disuelve la hidroxiapatita contenida en el carbón de hueso y otros constituyentes. En los materiales sin modificar con soluciones ácidas el proceso de adsorción es por medio de interacciones electrostáticas sobre la superficie del material y en los carbones modificados con soluciones ácidas existe una clara evidencia de un proceso de quimisorción que se lleva a cabo entre los constituyentes de los carbones de hueso y el fluoruro en solución.

## CAPÍTULO IX. CONCLUSIONES

---

Los análisis llevados a cabo por medio de difracción de rayos X evidenciaron la presencia de hidroxiapatita y monetita en los carbones. La disminución del contenido de hidroxiapatita y el aumento del grado de cristalinidad de los materiales se deben al incremento en las temperaturas de calcinación estos efectos generan una baja capacidad de adsorción de fluoruros sobre estos materiales y propician un mecanismo de adsorción por cargas electrostáticas y en el caso de los carbones modificados con soluciones ácidas existe un mayor contenido de monetita con una poca presencia de hidroxiapatita después de los tratamientos ácidos para este caso se generan materiales con una mayor capacidad de adsorción de fluoruros pero en donde ocurre una quimisorción.

Los análisis termogravimétricos del precursor y los carbones revelaron el contenido de humedad, la liberación de agua unida químicamente al material, la descomposición de la matriz orgánica y carbonatos, la descarbonización, la deshidroxilación de la hidroxiapatita y a la liberación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{OH}^-$  que resultan de la descomposición de los  $\text{HCO}_3^-$  que provienen de la hidroxiapatita y de los carbonatos presentes en los carbones.

La presencia del Ca y P en los diversos materiales se atribuyó al contenido de hidroxiapatita, monetita, carbonatos y fosfatos de calcio y la relación molar de Ca/P es afectada en mayor medida con las modificaciones ácidas dadas los carbones.

De acuerdo a los análisis por microscopía electrónica de barrido, los materiales tratados con soluciones ácidas mostraron superficies fracturadas, rugosas, escamosas y lisas así como una mayor cantidad de aglomeración de partículas amorfas más pequeñas sobre la superficie de los materiales.

Para el caso de los carbones de hueso comerciales CHN, CHM0.5N y CHM1.0N, el pH de solución afecta la capacidad de adsorción de fluoruros y se atribuyó al aumento de la carga superficial positiva con la disminución del pH lo que hace que se favorezca la adsorción de fluoruros. El efecto de la temperatura de solución no fue determinado del todo ya que se encontró que para estos carbones la naturaleza termodinámica de la adsorción puede ser endotérmica o exotérmica.

Para los carbones sintetizados a partir de hueso de res a distintas temperaturas de calcinación y modificados con soluciones ácidas se encontró que la capacidad de adsorción más alta fue la que mostro el carbón Gy. En este material cuando la adsorción de fluoruro

## CAPÍTULO IX. CONCLUSIONES

---

se lleva a cabo a un pH por encima del punto de carga cero (PCC= 5.15) la adsorción de fluoruro se favorece porque el mecanismo es controlado por un proceso de quimisorción.

Las propiedades de textura y fisicoquímicas juegan un papel sumamente importante en el proceso de adsorción de fluoruros. Los carbones de hueso preparados a distintas temperaturas de calcinación generan adsorbentes con mayor área específica y relaciones molares Ca/P comparados con los modificados con soluciones ácidas. Sin embargo, en ambos materiales ocurren mecanismos distintos de adsorción. Para el caso de los modificados térmicamente la adsorción se lleva a cabo por atracciones electrostáticas y el constituyente mayoritario es la hidroxiapatita con bajo contenido de monetita, en el caso de los modificados con soluciones ácidas el proceso de remoción de fluoruros es por quimisorción e intercambio iónico entre el fluoruro en solución y los grupos  $\text{OH}^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  y la presencia mayoritaria de monetita.

La adsorción de fluoruros en solución acuosa sobre carbones de huesos sintetizados a distintas temperaturas de calcinación y modificados con soluciones de ácido nítrico representa una alternativa excelente para la remoción de fluoruros de soluciones acuosas.

## CAPÍTULO X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Aldaco García, R., 2005, Control de fluoruros con recuperación de producto. Tesis de Doctorado, Universidad de Cantabria. Santander, España.
- Ayoob, S., y Gupta, A.K., 2007, Sorptive response profile of an adsorbent in the defluoridation of drinking water. Chemical Engineering Journal **133**, 273-281.
- Bhatnagar, A., Kumar, E., y Sillanpaa, M., 2011, Fluoride removal from water by adsorption—A review. Chemical Engineering Journal **171**, 811-840.
- Bocanegra Salazar, M., 2006, Evaluación de riesgo en salud por la exposición a fluoruro y arsénico en agua de pozo para consumo de las zonas altiplano, centro y media del estado de San Luis Potosí. Tesis de Maestría, UASLP, S.L.P. México.
- Browne, D., Whelton, H., y O'Mullane, D., 2005, Fluoride metabolism and fluorosis. Journal of Dentistry **33** (3), 177-186.
- Brunson, L.R. y Sabatini, D.A., 2014, Practical considerations, column studies and natural organic material competition for fluoride removal with bone char and aluminum amended materials in the Main Ethiopian Rift Valley. Science of the Total Environment **488-489**, 580-587.
- Camargo, J.A., 2003, Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. Chemosphere **50**, 251-264.
- Carrales Alvarado, D. H., 2014, Equilibrio y cinética de adsorción de nitroimidazoles en solución acuosa sobre materiales carbonosos. Tesis de Maestría, UASLP, S.L.P. México.
- Carreón Aguiñaga, M.S., 1999, Determinación analítica de fluoruros en las bebidas carbonatadas (refrescos) que se consumen en la ciudad de San Luis Potosí. Tesis de Licenciatura, UASLP, S.L.P., México.
- Castillo Gutiérrez, S.G., 2010, Biomarcadores de exposición a fluoruro y arsénico: Su utilidad para evaluar un programa de prevención. Tesis de Maestría, UASLP, S.L.P. México.
- Chang, R., 1992, Química. 4a. Ed., Mc. Graw- Hill, Edo. de México, México.
- Chen, N., Zhang, Z., Feng, C., Li, M., Chen, R., y Sugiura, N., 2011, Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud. Desalination **268**, 76-82.
- Chen, S.-B., Zhu, Y.-G., Ma, Y.-B., y McKay, G., 2006, Effect of bone char application on Pb bioavailability in Pb-contaminated soil. Environmental Pollution **139**, 433-439.
- Chen, Y.-N., Chai, L.-Y., y Shu, Y.-D., 2008, Study of arsenic (V) adsorption on bone char from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials **160**, 168-172.

## CAPÍTULO X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Choy, K.K.H., Ko, D.C.K., Cheung, C.W., Porter, J.F., y McKay, G., 2004, Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. Journal of Colloid and Interface Science **271**, 284-295.
- Choy, K.K.H., y McKay, G., 2005, Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. Chemosphere **60**, 1141-1150.
- Costa, J.M., 2005, Diccionario de química física. Ediciones Díaz de Santos, Barcelona, España.
- Cuadros, F., y Mulero, A., 1998, Adsorción y fluidos bidimensionales. Información Tecnológica **2**, 363-373.
- Cuéllar Luna, L., Molina Esquivel, E., Del Puerto Rodríguez, A., Maldonado Cantillo, G., González Aguilar, I., y Sosa Rosales, M., 2012, Distribución espacial de los fluoruros en fuentes de abasto de aguas subterráneas en cuatro provincias de Cuba. Revista Cubana de Higiene y Epidemiología **50** (3), 365-379.
- Dahbi, S., Azzi, M, Saib, N., de la Guardia, M., Faure, R., y Durand R., 2002, Removal of trivalent chromium from tannery waste waters using bone charcoal. Anal. Bioanal. Chem. **374**, 540-546.
- Daifullah, A.A., Yakout, S.M., y Elreefy, S.A., 2007, Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. Journal of Hazardous Materials **147**, 633-643.
- De Carvalho, C.A.P., Zanlorenzi Nicodemo, C.A., Ferreira Mercadante, D.C., De Carvalho, F.S., Rabelo Buzalaf, M.A., y De Carvalho Sales-Peres, S.H., 2013, Dental fluorosis in the primary dentition and intake of manufactured soy-based foods with fluoride. Clinical Nutrition **32** (3), 432-437.
- Diario Oficial de la Federación, 1994, NOM-041-SSA1-1993, Bienes y servicios. Agua purificada envasada. Especificaciones sanitarias. D.F. México.
- Diario Oficial de la Federación, 2000, Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y Consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. D.F. México.
- Diario Oficial de la Federación, 2000, Proyecto de modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-040-SSA1-1993, Bienes y servicios. Sal yodada y sal yodada fluorurada. Especificaciones sanitarias, para quedar como PROY-NOM-040-SSA1-2000, Bienes y servicios. Sal yodada y sal yodada fluorurada. Especificaciones sanitarias. D.F. México.

## CAPÍTULO X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Diario Oficial de la Federación, 2002, NOM-201-SSA1-2002, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. D.F. México.
- Diario Oficial de la Federación, 2008, Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-013-SSA2-1994, Para la prevención y control de enfermedades bucales, para quedar como Norma Oficial Mexicana NOM-013-SSA2-2006, Para la prevención y control de enfermedades bucales. D.F. México.
- Díez Cubas, C., 2005, Flúor y caries. Vision Net. Madrid, España.
- Dimovic, S., Smiciklas, I., Plecas, I., Antonovic, D., y Mitric M. 2009, Comparative study of differently treated animal bones for Co<sup>2+</sup> removal. Journal of Hazardous Materials **164**, 279-287.
- Dinoiu, V., 2006, Fluorine chemistry: past, present and future. Revue Roumaine de Chimie **51** (12), 1141-1152.
- Dutta, M., Ray, T., y Basu, J. K., 2012, Batch adsorption of fluoride ions onto microwave assisted activated carbon derived from Acacia Auriculiformis scrap wood. Archives of Applied Science Research **4** (1), 536-550.
- Environmental Protection Agency (EPA), 2011, EPA and HHS Announce New Scientific Assessments and Actions on Fluoride / Agencies working together to maintain benefits of preventing tooth decay while preventing excessive exposure. Washington D.C., EE.UU.
- Environmental Protection Agency (EPA), 2011, Questions and Answers on Fluoride. Washington D.C., EE.UU.
- Federal Register, 2011, Proposed HHS Recommendation for Fluoride Concentration in Drinking Water for Prevention of Dental Caries. Washington D.C., EE.UU.
- Galicia Chacón, L., Molina Frechero, N., Oropeza Oropeza, A., Gaona, E. y Juárez López L., 2011, Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, ciudad de México. Rev. Int. Contam. Ambie. **27** (4), 283-289.
- Gennaro, A.R., 2003, Remington: Farmacia. Ed. Médica Panamericana. Buenos Aires, Argentina.
- Ghasemi, M., Naushad, M., Ghasemi, N., y Khosravi-fard, Y., 2014, Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: Adsorption isotherm and kinetic studies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry **20**, 2193-2199.

## CAPÍTULO X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Gómez Santos, G., Gómez Santos, D., y Martín Delgado, M., 2002, Flúor y fluorosis dental. Pautas para el consumo de dentífricos y aguas de bebida en Canarias. 1ª Edición, Dirección General de Salud Pública. Servicio Canario de la Salud. Canarias, España.
- Gong, W.-X., Qu, J.-H., Liu, R.-P. y Lan, H.-C., 2012, Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. Chemical Engineering Journal **189-190**, 126-133.
- Grijalva-Haro, M.I., Barbara-Leyva, M.E., y Laborin-Alvarez, A., 2001, Ingestión y excreción de fluoruros en niños de Hermosillo, Sonora, México. Salud Pública de México **43** (2), 127-134.
- Guevara Ruiz, P., y Ortiz Pérez, M. D., 2009, Adaptación a microescala del método potenciométrico con electrodo ion selectivo para la cuantificación de fluoruro. Rev. Int. Contam. Ambie. **25** (2), 87-94.
- Gutiérrez P, R., 1992, El flúor: Esbozo histórico de su aislamiento. Elementos **16**, 3-9.
- Hao, X.-W., Huang, Y.-Z., y Cui, Y.-S., 2010, Effect of bone char addition on the fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in combined contaminated soil. Acta Ecologica Sinica **30**, 118-122.
- Hernández-Montoya, V., Ramírez-Montoya, L.A., Bonilla-Petriciolet, A., y Montes-Moran M.A., 2012, Optimizing the removal of fluoride from water using new carbons obtained by modification of nut shell with a calcium solution from egg shell. Biochemical Engineering Journal **62**, 1-7.
- Huang, R., Yang, B., Liu, Q., y Ding, K., 2012, Removal of fluoride ions from aqueous solutions using protonated cross-linked chitosan particles. Journal of Fluorine Chemistry **141**, 29-34.
- Illera Martín, M., Illera del Portal, J., e Illera del Portal, J. C., 2000, Vitaminas y minerales. Complutense. Madrid, España.
- Iriarte-Velasco, U., Ayastuy, J.L., Zudaire, L., y Sierra, I., 2014, An insight into the reactions occurring during the chemical activation of bone char. Chemical Engineering Journal **251**, 217-227.
- Jagtap, S., Yenkie, M.K., Labhsetwar, N., and Rayalu, S., 2012, Fluoride in drinking water and defluorination of water. Chemical Reviews **112**, 2454-2466.
- Johnson, R.C., 1970, Introducción a la química descriptiva. Reverte. Barcelona, España.
- Ku, Y., y Chiou H.-M., 2002, The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina. Water, Air, and Soil Pollution **133**, 349-361.
- Kwiatkowski, M., Duda, J.T., y Milewska-Duda, J., 2014, Application of the LBET class models with the original fluid statemodel to an analysis of single, double and triple

## CAPÍTULO X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- carbon dioxide, methane and nitrogen adsorption isotherms. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **457**, 449-454.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., y Naidu, R., 2013, Defluoridation of drinking water using adsorption processes. Journal of Hazardous Materials **248-249**, 1-19.
- Medellín Castillo, N.A., 2006, Remoción de fluoruros en solución acuosa por medio de adsorción sobre varios materiales. Tesis de Maestría, UASLP, S.L.P., México.
- Medellín-Castillo, N.A., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., García de la Cruz, R.F., Aragón-Piña, A., Martínez-Rosales, J.M., Guerrero-Coronado, R.M., y Fuentes-Rubio, L., 2007, Adsorption of Fluoride from Water Solution on Bone Char. Ind. Eng. Chem. Res. **46**, 9205-9212.
- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E., y Singh, P., 2009, Review of fluoride removal from drinking water. Journal of Environmental Management **91**, 67-77.
- Moreno-Pirajan, J.C., 2007, Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.
- Moreno-Pirajan, J.C., García-Cuello, V., y Giraldo, L., 2011, Study of Textural Properties of Bovine Bones Char under Different Conditions. Journal of Water Resource and Protection **3**, 176-181.
- Organización Panamericana de la Salud (OPS), 2005, Guía para el mejoramiento de la calidad. Ambiente (CEPIS), Lima, Perú.
- Oszvath, D.L., 2009, Fluoride and environmental health: a review. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. **8**, 59-79.
- Pan, X., Wang, J., y Zhang, D., 2009, Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism. Desalination **249**, 609-614.
- Pham Minh, D., Dung Tran, N., Nzihou, A., y Sharrock, P., 2014, Calcium phosphate based materials starting from calcium carbonated and orthophosphoric acid for the removal of lead (II) from an aqueous solution. Chemical Engineering Journal **243**, 280-288.
- Pillai, A.B., Varghese, B., y Madhusoodanan, K.N., 2012, Design and Development of Novel Sensors for the Determination of Fluoride in Water. Environmental Science & Technology **46**, 404-409.
- Prado Da Silva, M.H., Lima, J.H.C., Soares, G.A., Elias, C.N., de Andrade, M.C., Best, S.M., y Gibson, I.R., 2001, Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium. Surface and Coatings Technology **137**, 270-276.

## CAPÍTULO X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Purevsuren, B., Avid, B., Gerelmaa, T., Davaajav, Y., Morgan, T.J., Herod, A.A., y Kandiyoti, R., 2004, The characterization of tar from the pyrolysis of animal bones. Fuel **83** (7-8), 799-805.
- Ramdani, A., Taleb, S., Benghalem, A., y Ghaffour, N., 2010, Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials. Desalination **250**, 408-413.
- Ramirez-Montoya, L.A., Hernandez-Montoya V., Bonilla-Petriciolet, A., Montes-Moran, M.A., Tovar-Gomez, R., Moreno-Virgen, M.R., Preparation, characterization and analyses of carbons with natural and induced calcium compounds for the adsorption of fluoride. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **105**, 75-82.
- Rezaee, A., Ghanizadeh, G., Behzadiyannejad, Gh., Yazdanbakhsh, A., y Siyadat, S.D., 2009, Adsorption of Endotoxin from Aqueous Solution Using Bone Char. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **82**, 732-737.
- Rezaee, A., Rangkooy, H., Khavanin, A., y Jafari, A. J., 2014, High photocatalytic decomposition of the air pollutant formaldehyde using nano-ZnO on bone char. Environ. Chem. Lett. **12**, 353-357.
- Ritter, H.L., 1956, Introducción a la química. Reverte. Barcelona, España.
- Rivera V., S., Godorecci B., S., Borgel A., L., Díaz O., E., Fuchs W., T., y Martin P., M. I., 1993, Flúor: Potenciales efectos adversos. Rev. Chil. Pediatr. **64** (4), 278-283.
- Rojas-Mayorga, C.K., Bonilla-Petriciolet, A., Aguayo-Villarreal, I.A., Hernández-Montoya, V., Moreno-Virgen, M.R., Tovar-Gómez, R., y Montes-Morán, M.A., 2013, Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **104**, 10-18.
- Sofronia, A.M., Baies, R., Anghel, E.M., Marinescu, C.A., y Tanasescu, S., 2014, Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite. Material Science and Engineering C **43**, 153-163.
- Soriano del Castillo, J.M., 2006, Nutrición básica humana. Universitat de València. Valencia, España.
- Stewart, T., y Johnson, A., 2009, Removal of Fluoride from Drinking Water: Analysis of Alumina Based Sorption. Institute of Biogeochemistry and Pollutant Dynamics. Zürich, Switzerland.
- Swain, S.K., Mishra, S., Patnaik, T., Patel, R.K., Jha, U., y Dey, R.K., 2012, Fluoride removal performance of a new hybrid sorbent of Zr(IV)-ethylenediamine. Chemical Engineering Journal **184**, 72-81.

## CAPÍTULO X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Swain, S.K., Mishra, S., Sharma, P., Patnaik, T., Singh, V. K., Jha, U., Patel, R.K., y Dey, R. K. 2010, Development of a New Inorganic-Organic Hybrid Ion-Exchanger of Zirconium(IV)-Propanolamine for Efficient Removal of Fluoride from Drinking Water. Ind. Eng. Chem. Res. **49**, 9846-9856.
- Tang, Y., Guan, X., Su, T., Gao, N., y Wang, J., 2009, Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **337**, 33-38.
- Tovar-Gómez, R., Moreno-Virgen, M.R., Dena-Aguilar, J.A., Hernandez-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., y Montes-Moran, M.A., 2013, Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. Chemical Engineering Journal **228**, 1098-1109.
- Trejo Vázquez, R., y Hernández Montoya, V., 2004, Estado del arte de la remoción de fluoruros en agua. Conciencia Tecnológica **25**.
- Trejo Vázquez, R., y Hernández Montoya, V., 2007, Selección preliminar de adsorbentes para remover fluoruros del agua. Conciencia Tecnológica **33**, 7-11.
- Trejo Vázquez, R., Treviño Díaz, J. R., García Díaz, E., 2008, Contaminación aguda por fluoruros en Aguascalientes. Conciencia Tecnológica **36**, 11-14.
- Valadez-Araiza, M., Medellín-Castillo, N.A., Carranza-Álvarez, C., y Leyva-Ramos, R., 2011, Modificación y determinación de propiedades fisicoquímicas y de textura de carbón de hueso empleado en la adsorción de fluoruro de agua de pozo de comunidades de la Zona Centro del Estado de San Luis Potosí. Memorias Desarrollo de Proyectos, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S.L.P., México.
- Valcárcel Cases, M., y Gómez Hens, A., 1988, Técnicas Analíticas de Separación. Reverte, Barcelona, España.
- Valdez-Jiménez, L., Soria Fregoso, C., Miranda Beltrán, M.L., Gutiérrez Coronado, O., y Pérez Vega, M.I., 2011, Efectos del flúor sobre el sistema nervioso central. Neurología **26** (5), 297-300.
- Valenzuela, L., Ramírez-Hernández, J., Sol, J.A., Reyes, J.A., 2011, Alternativas para la eliminación doméstica de flúor en el agua de consumo humano. Información Tecnológica **22** (2), 23-32.
- Weber, W.J., 1979, Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos. Reverte. Barcelona, España.
- Wiegand, A., Buchalla, W., y Attin, T., 2007, Review on fluoride-releasing restorative materials-Fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation. Dental Materials **23**, 343-362.

## **CAPÍTULO X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

World Health Organization (WHO), 2006, Fluoride in drinking-water. IWA Publishing. Geneva, Switzerland.

Xin-bo, X., Xie-rong, Z., Chun-li, Z., Ping, L., y Yun-bo, F., 2009, Influence of hydrothermal temperature on hydroxyapatite coating transformed from monetite on HT-C/C composites by induction heating method. Surface & Coatings Technology **204**, 115-119.

**Apéndice A**

**DATOS EXPERIMENTALES DE LAS ISOTERMAS DE  
ADSORCIÓN DE FLUORURO EN SOLUCIÓN ACUOSA  
SOBRE LOS DIFERENTES CARBONES**

## APÉNDICE A

### A. DATOS EXPERIMENTALES DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE FLUORURO EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE LOS DIFERENTES CARBONES

**Tabla A.1** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso sin modificar (C.H.N.), pH=5 y T=25 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
A1	1.0018	490	0	30.9	0.7477	10:20
			5	57.7	0.2217	10:20
			7	75.5	0.0989	10:20
			9	75.8	0.0975	10:20
			11	77.8	0.0891	10:20
			15	82.4	0.0689	10:20
A2	1.0016	490	0	16.1	1.4631	10:20
			5	44.2	0.4090	10:20
			7	62.3	0.1799	10:20
			9	70.9	0.1218	10:20
			11	75.4	0.0993	10:20
			15	84	0.0640	10:20
A3	1.0008	490	0	-1.8	3.2953	10:20
			5	20.5	1.1983	10:20
			7	35.1	0.6180	10:20
			9	47.3	0.3553	10:20
			11	57.5	0.2237	10:20
			15	72.5	0.1084	10:20
A4	1.0015	490	0	-11.7	5.1632	10:20
			5	19.3	1.2654	10:20
			7	35.3	0.6124	10:20
			9	46.8	0.3635	10:20
			11	58.5	0.2138	10:20
			15	74.8	0.0975	10:20

Tabla A.1. Continuación

## APÉNDICE A

---

A5	1.0014	490	0	-19	7.19	10:20
			5	-2.7	3.4326	10:20
			7	9.5	1.9737	10:20
			9	19.9	1.2314	10:20
			11	30.6	0.7579	10:20
			15	49.4	0.3124	10:20
A6	1.0013	490	0	-25.3	9.5684	10:20
			5	-7.5	4.2676	10:20
			7	-0.9	3.1634	10:20
			9	4.1	2.5215	10:20
			11	12.4	1.7304	10:20
			15	24.4	0.9821	10:20
A19	1.0011	490	0	13	8.3393	10:20
			5	18.3	6.4461	10:20
			9	21.8	5.4381	10:20
			13	24.7	4.7235	10:20
A20	1.0015	490	0	6.2	11.6041	10:20
			5	11.6	8.9263	10:20
			9	15.2	7.4939	10:20
			13	18.9	6.2609	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.2** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso sin modificar (C.H.N.), pH=7 y T=25 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
A7	1.0026	490	0	30.5	0.7613	10:20
			5	58.8	0.2109	10:20
			7	68.4	0.1364	10:20
			9	73.5	0.1083	10:20
			11	75.6	0.0984	10:20
			15	81	0.0734	10:20
A8	1.0022	490	0	15.7	1.4898	10:20
			5	44.5	0.4034	10:20
			7	50	0.3144	10:20
			9	59.4	0.2052	10:20
			11	66.2	0.1508	10:20
			15	74.5	0.0989	10:20
A9	1.0011	490	0	-1.8	3.2953	10:20
			5	27	0.8923	10:20
			7	33.8	0.6555	10:20
			9	40.2	0.4903	10:20
			11	45.7	0.3821	10:20
			15	54.9	0.2428	10:20
A10	1.0014	490	0	-11.9	5.2103	10:20
			5	5	2.4206	10:20
			7	11	1.8439	10:20
			9	16.4	1.4433	10:20
			11	20.1	1.2203	10:20
			15	25.7	0.9253	10:20
A11	1.0016	490	0	-19.1	7.2227	10:20
			5	-8.7	4.5063	10:20
			7	-4.1	3.6576	10:20
			9	-1.8	3.2953	10:20

Tabla A.2. Continuación

## APÉNDICE A

---

A12	1.0011	490	11	1.3	2.8630	10:20
			15	8.9	1.9981	10:20
			0	-24.9	9.3664	10:20
			5	-17.2	6.6263	10:20
			7	-15.3	6.0791	10:20
			9	-13	5.4768	10:20
			11	-11.4	5.0934	10:20
			15	-8	4.3344	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.3** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso sin modificar (C.H.N.), pH=9 y T=25 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
A13	1.0011	490	0	31.3	0.7342	10:20
			5	52.8	0.2769	10:20
			7	58.1	0.2177	10:20
			9	60.2	0.1979	10:20
			11	63.6	0.1696	10:20
			15	65.1	0.1521	10:20
A14	1.0004	490	0	15.6	1.4966	10:20
			5	29.8	0.7859	10:20
			7	35.8	0.5986	10:20
			9	39.3	0.5108	10:20
			11	40.9	0.4750	10:20
			15	47.1	0.3471	10:20
A15	1.0002	490	0	-2.1	3.3404	10:20
			5	15.4	1.5103	10:20
			7	19.5	1.2539	10:20
			9	22.9	1.0747	10:20
			11	25.8	0.9423	10:20
			15	29.6	0.7739	10:20
A16	1.0008	490	0	-12.1	5.2578	10:20
			5	3.1	2.6385	10:20
			7	6	2.3133	10:20
			9	7.9	2.1223	10:20
			11	9.8	1.9470	10:20
			15	11.9	1.7415	10:20
A17	1.0021	490	0	-19.3	7.2885	10:20
			5	-6.3	4.0415	10:20
			7	-4	3.6411	10:20
			9	-	-	10:20

Tabla A.3. Continuación

## APÉNDICE A

---

A18	1.0021	490	11	-0.9	3.1634	10:20
			15	1.7	2.7791	10:20
			0	-24.8	9.3538	10:20
			5	-14.4	5.8359	10:20
			7	-12.2	5.2817	10:20
			9	-10.5	4.8897	10:20
			11	-9.4	4.6517	10:20
			15	-7.8	4.2949	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.4** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso modificado con ácido nítrico 1.0 N (C.H.M. 1.0 N), pH=5 y T=25 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
C1	1.0008	490	0	33	0.7849	10:20
			9	88	0.0656	10:20
			11	90.7	0.0581	10:20
			15	99.1	0.0397	10:20
C2	1.0005	490	0	16.8	1.6303	10:20
			9	87.9	0.0659	10:20
			11	91.1	0.0570	10:20
			15	96.8	0.0441	10:20
C3	1.0022	490	0	-0.3	3.5278	10:20
			9	79.7	0.0954	10:20
			11	90.2	0.0594	10:20
			15	95.1	0.0476	10:20
C4	1.0017	490	0	-10.7	5.6409	10:20
			9	63.6	0.1973	10:20
			11	75.5	0.1153	10:20
			15	88.1	0.0653	10:20
C5	1.0015	490	0	-17.6	7.7018	10:20
			9	57.2	0.2633	10:20
			11	70.4	0.1451	10:20
			15	85	0.0751	10:20
C6	1.0000	490	0	-23.7	10.1426	10:20
			9	46.8	0.4211	10:20
			11	57.6	0.2586	10:20
			15	75.2	0.1169	10:20
C19	1.0007	490	0	-11.9	27.9589	10:20
			5	14.5	7.7532	10:20
			9	22.2	5.3335	10:20
			13	27.4	4.1428	10:20

Tabla A.4. Continuación

## APÉNDICE A

---

C20	1.0002	490	0	-12.4	28.6464	10:20
			5	10.6	9.3707	10:20
			9	17.1	6.8331	10:20
			13	21.6	5.4912	10:20
C21	1.0014	490	0	-24.6	51.8191	10:20
			5	-10.7	26.3755	10:20
			9	-7	22.0359	10:20
			13	-4.2	19.2331	10:20
C22	1.0000	490	0	-35.8	89.2915	10:20
			5	-9.7	25.1246	10:20
			9	-6.3	21.2990	10:20
			13	-3.5	18.5900	10:20
C23	1.0004	490	0	-41.2	116.0780	10:20
			5	-13.6	30.3662	10:20
			9	-10.3	25.8678	10:20
			13	-8	23.1329	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.5** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso modificado con ácido nítrico 1.0 N (C.H.M. 1.0 N), pH=7 y T=25 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
C7	1.0014	490	0	33.5	0.76749	10:20
			9	93.5	0.0512	10:20
			11	95.9	0.0459	10:20
			15	97.4	0.0429	10:20
C8	1.0022	490	0	16.9	1.6233	10:20
			9	91.6	0.0558	10:20
			11	95	0.0478	10:20
			15	96.3	0.0451	10:20
C9	1.0000	490	0	-0.3	3.5278	10:20
			9	90.8	0.0578	10:20
			11	97.4	0.0429	10:20
			15	97.4	0.0429	10:20
C10	1.0017	490	0	-10.7	5.6409	10:20
			9	92.9	0.0526	10:20
			11	70	0.1478	10:20
			15	54	0.3042	10:20
C11	1.0022	490	0	-17.9	7.8067	10:20
			9	77.6	0.1049	10:20
			11	86.8	0.0692	10:20
			15	90.6	0.0583	10:20
C12	1.0019	490	0	-23.9	10.2346	10:20
			9	51.6	0.3391	10:20
			11	70.8	0.1425	10:20
			15	53	0.3183	10:20
C24	1.0016	490	0	-1.9	17.1997	10:20
			5	31.2	3.4444	10:20
			9	46.3	1.6539	10:20
			13	53.1	1.1886	10:20

Tabla A.5. Continuación

## APÉNDICE A

---

C25	1.0002	490	0	-18.4	38.3416	10:20
			5	7.8	10.7362	10:20
			9	12.6	8.5030	10:20
			13	14.9	7.6040	10:20
C26	1.0014	490	0	-25.7	54.6638	10:20
			5	-15	32.5035	10:20
			9	-12.7	29.0670	10:20
			13	-9.2	24.5217	10:20
C27	1.0015	490	0	-37	94.6520	10:20
			5	-24	50.3304	10:20
			9	-26.8	57.6647	10:20
			13	-24.7	52.0715	10:20
C28	1.0002	490	0	-40	109.5040	10:20
			5	-27.6	59.9501	10:20
			9	-27.8	60.5355	10:20
			13	27.8	60.5355	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.6** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso modificado con ácido nítrico 1.0 N (C.H.M. 1.0 N), pH=9 y T=25 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
C13	1.0020	490	0	33.5	0.7674	10:20
			9	85.6	0.0731	10:20
			11	91	0.0573	10:20
			15	92.3	0.0540	10:20
C14	1.0007	490	0	17.3	1.5942	10:20
			9	50.7	0.3531	10:20
			11	51.7	0.3375	10:20
			15	60.1	0.2310	10:20
C15	1.0013	490	0	-0.3	3.5278	10:20
			9	58.2	0.2517	10:20
			11	53	0.3183	10:20
			15	57.5	0.2598	10:20
C16	1.0005	490	0	-11.1	5.7437	10:20
			9	43.7	0.4843	10:20
			11	54.2	0.3015	10:20
			15	67.9	0.1625	10:20
C17	1.0001	490	0	-18.2	7.9132	10:20
			9	42.3	0.5159	10:20
			11	28.4	0.9660	10:20
			15	43.7	0.4843	10:20
C18	1.0026	490	0	-24	10.2809	10:20
			9	17.8	1.5578	10:20
			11	25	1.1262	10:20
			15	35.9	0.6886	10:20
C29	1.0012	490	0	-1.7	17.0033	10:20
			5	22.8	5.1802	10:20
			9	26.8	4.2653	10:20
			13	44.3	1.8226	10:20

Tabla A.6. Continuación

## APÉNDICE A

---

C30	1.0009	490	0	-19.3	40.0553	10:20
			5	-1.9	17.1997	10:20
			9	1.3	14.7231	10:20
			13	5.9	11.7744	10:20
C31	1.0008	490	0	-22.8	47.4799	10:20
			5	-14.3	31.4167	10:20
			9	-11.9	27.9589	10:20
			13	-9	24.2845	10:20
C32	1.0009	490	0	-34.7	84.6447	10:20
			5	-23.8	49.8437	10:20
			9	-22.2	46.1158	10:20
			13	-20.8	43.0834	10:20
C33	1.0008	490	0	-40.1	110.0337	10:20
			5	-28.6	62.9347	10:20
			9	-29.8	66.7129	10:20
			13	-29.6	66.0678	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.7** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso modificado con ácido nítrico 0.5 N (C.H.M. 0.5 N), pH=5 y T=25 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
D1	1.0012	490	0	34.4	0.7369	10:20
			9	87.2	0.0680	10:20
			11	98.8	0.0403	10:20
			15	96	0.0457	10:20
D2	1.0008	490	0	18.2	1.5308	10:20
			9	86.9	0.0689	10:20
			11	97.9	0.0420	10:20
			15	98.7	0.0405	10:20
D3	1.0006	490	0	1.2	3.2969	10:20
			9	81	0.0900	10:20
			11	93.3	0.0516	10:20
			15	95.3	0.0472	10:20
D4	1.0001	490	0	-9.5	5.3436	10:20
			9	78.2	0.1021	10:20
			11	89	0.0627	10:20
			15	90	0.0599	10:20
D5	1.0010	490	0	-16.9	7.4623	10:20
			9	26.3	1.0621	10:20
			11	30.5	0.8787	10:20
			15	42	0.5229	10:20
D6	1.0013	490	0	-22.6	9.6514	10:20
			9	49.4	0.3744	10:20
			11	58.7	0.2461	10:20
			15	71.2	0.1400	10:20
D19	1.0006	490	0	-1.7	17.0333	10:20
			5	30.5	3.5635	10:20
			9	39.5	2.3013	10:20
			13	45.6	1.7111	10:20

Tabla A.7. Continuación

## APÉNDICE A

---

D20	1.0014	490	0	-18.4	38.3416	10:20
			5	-7.8	22.9092	10:20
			9	-4	19.0471	10:20
			13	-2.7	17.8813	10:20
D21	1.0016	490	0	-25.6	54.3989	10:20
			5	-20.4	42.2542	10:20
			9	-18.4	38.3416	10:20
			13	-17.3	36.3463	10:20
D22	1.0010	490	0	-32.4	75.6955	10:20
			5	-29.2	64.7963	10:20
			9	-27.5	59.6596	10:20
			13	-27	58.2277	10:20
D23	1.0014	490	0	-41.4	117.2114	10:20
			5	-34	81.8144	10:20
			9	-33	77.9345	10:20
			13	-31.6	72.8098	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.8** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso modificado con ácido nítrico 0.5 N (C.H.M. 0.5 N), pH=7 y T=25 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
D7	1.0020	490	0	34	0.7503	10:20
			9	94	0.0500	10:20
			11	98	0.0418	10:20
			15	98.7	0.0405	10:20
D8	1.0008	490	0	18	1.5446	10:20
			9	92.5	0.0535	10:20
			11	100.3	0.0376	10:20
			15	101.2	0.0362	10:20
D9	1.0013	490	0	0.7	3.3722	10:20
			9	95	0.0478	10:20
			11	100.6	0.0371	10:20
			15	101.7	0.0353	10:20
D10	1.0011	490	0	-9.5	5.3436	10:20
			9	86.8	0.0692	10:20
			11	92.5	0.0535	10:20
			15	95.8	0.0461	10:20
D11	1.0005	490	0	-15.9	7.1330	10:20
			9	59.2	0.2426	10:20
			11	63.7	0.1964	10:20
			15	72.4	0.1326	10:20
D12	1.0001	490	0	-22.7	9.6950	10:20
			9	34.7	0.7270	10:20
			11	38.4	0.6152	10:20
			15	44.4	0.4962	10:20
D24	1.0008	490	0	-1.3	16.7055	10:20
			5	27.8	4.0630	10:20
			9	31.8	3.3454	10:20
			13	33	3.1559	10:20

Tabla A.8. Continuación

## APÉNDICE A

---

D25	1.0006	490	0	-18.2	37.9708	10:20
			5	-3.2	18.3210	10:20
			9	-1.8	17.1163	10:20
			13	-1.6	16.9508	10:20
D26	1.0012	490	0	-26	55.4664	10:20
			5	-18.6	38.7160	10:20
			9	-17.9	37.4214	10:20
			13	17.3	36.3463	10:20
D27	1.0011	490	0	-32.7	76.8069	10:20
			5	-28	61.1266	10:20
			9	-27.4	59.3704	10:20
			13	-27.5	59.6569	10:20
D28	1.0013	490	0	-41.3	116.6434	10:20
			5	-35.1	86.3058	10:20
			9	-34.2	82.6133	10:20
			13	-34.2	82.6133	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.9** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso modificado con ácido nítrico 0.5 N (C.H.M. 0.5 N), pH=9 y T=25 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
D13	1.0003	490	0	34.3	0.7402	10:20
			9	87.9	0.0659	10:20
			11	93.9	0.0503	10:20
			15	94.1	0.0498	10:20
D14	1.0003	490	0	18.1	1.5377	10:20
			9	92.1	0.0545	10:20
			11	89.5	0.0613	10:20
			15	94.9	0.0480	10:20
D15	1.0004	490	0	0.6	3.3874	10:20
			9	55.6	0.2831	10:20
			11	56	0.2780	10:20
			15	68.7	0.1567	10:20
D16	1.0010	490	0	-9.6	5.3677	10:20
			9	59.3	0.2395	10:20
			11	60.3	0.2290	10:20
			15	65.2	0.1835	10:20
D17	1.0006	490	0	-17	7.4960	10:20
			9	42.4	0.5136	10:20
			11	43.6	0.4865	10:20
			15	46.5	0.4268	10:20
D18	1.0021	490	0	-22.3	9.5216	10:20
			9	25.5	1.1011	10:20
			11	26.5	1.0525	10:20
			15	28.5	0.9617	10:20
D29	1.0003	490	0	-0.6	16.1469	10:20
			5	22.6	5.2308	10:20
			9	24.9	4.6778	10:20
			13	25.3	4.5878	10:20

Tabla A.9. Continuación

## APÉNDICE A

---

D30	1.0007	490	0	-18.3	38.9045	10:20
			5	-5.5	20.4871	10:20
			9	-4.9	19.8985	10:20
			13	-4.5	19.5155	10:20
D31	1.0006	490	0	-24.7	52.0715	10:20
			5	-19.9	41.2401	10:20
			9	-19.3	40.0553	10:20
			13	-19	39.4757	10:20
D32	1.0006	490	0	-32.3	75.3286	10:20
			5	-28	61.1266	10:20
			9	-27.6	59.9501	10:20
			13	-28	61.1266	10:20
D33	1.0010	490	0	-40.1	110.0373	10:20
			5	-34.7	84.6447	10:20
			9	-35.1	86.3058	10:20
			13	-34.7	84.6447	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.10** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso sin modificar (C.H.N.), pH=7 y T=35 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
Ex1	1.0005	490	0	33.9	0.7500	10:20
			9	55.3	0.2912	10:20
			11	64	0.1982	10:20
			13	68.8	0.1603	10:20
Ex2	1.0010	490	0	17.4	1.5554	10:20
			9	66.5	0.1775	10:20
			11	73	0.1331	10:20
			13	75.8	0.1176	10:20
Ex3	1.0005	490	0	-0.2	3.3866	10:20
			9	41.3	0.5407	10:20
			11	47.4	0.4129	10:20
			13	51	0.3522	10:20
Ex4	1.0012	490	0	-10.8	5.4112	10:20
			9	19.8	1.3988	10:20
			11	24.2	1.1516	10:20
			13	27.1	1.0130	10:20
Ex5	1.0004	490	0	-18	7.4393	10:20
			9	7.1	2.4525	10:20
			11	10.9	2.0732	10:20
			13	13.9	1.8157	10:20
Ex6	1.0011	490	0	-23.8	9.6137	10:20
			9	-0.7	3.4623	10:20
			11	2	3.0728	10:20
			13	4	2.8127	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.11** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso modificado con ácido nítrico 1.0 N (C.H.M. 1.0 N), pH=7 y T=35 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
Ey1	1.0002	490	0	34.3	0.7368	10:20
			9	96.8	0.0465	10:20
			11	97.9	0.0443	10:20
			13	103.1	0.0352	10:20
Ey2	1.0008	490	0	17.3	1.5623	10:20
			9	104.8	0.0326	10:20
			11	106	0.0310	10:20
			13	112.2	0.0235	10:20
Ey3	1.0010	490	0	-0.1	3.3717	10:20
			9	103.7	0.0343	10:20
			11	86.1	0.0746	10:20
			13	110.6	0.0253	10:20
Ey4	1.0013	490	0	-10.8	5.4112	10:20
			9	69.5	0.1554	10:20
			11	84.6	0.0797	10:20
			13	111.8	0.0240	10:20
Ey5	1.0013	490	0	-17.8	7.3738	10:20
			9	46.1	0.4373	10:20
			11	69.9	0.1527	10:20
			13	78	0.1067	10:20
Ey6	1.0000	490	0	-23.6	9.5291	10:20
			9	95.3	0.0497	10:20
			11	42.9	0.5038	10:20
			13	48.6	0.3916	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.12** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso modificado con ácido nítrico 0.5 N (C.H.M. 0.5 N), pH=7 y T=35 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
Ez1	1.0016	490	0	34.7	0.7293	10:20
			9	106.5	0.0303	10:20
			11	104.1	0.0337	10:20
			13	101.4	0.0379	10:20
Ez2	1.0015	490	0	17.5	1.5486	10:20
			9	104.6	0.0329	10:20
			11	111.3	0.0245	10:20
			13	111.7	0.0241	10:20
Ez3	1.0000	490	0	0	3.3568	10:20
			9	91.5	0.0588	10:20
			11	104.5	0.0331	10:20
			13	109.5	0.0265	10:20
Ez4	1.0012	490	0	-10.6	5.3635	10:20
			9	80	0.0977	10:20
			11	85	0.0783	10:20
			13	95.6	0.0490	10:20
Ez5	1.0013	490	0	-17.7	7.3412	10:20
			9	59	0.2427	10:20
			11	63	0.2072	10:20
			13	70.5	0.1478	10:20
Ez6	1.0013	490	0	-23.3	9.4035	10:20
			9	30.8	0.8601	10:20
			11	35.7	0.6926	10:20
			13	38.3	0.6174	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.13** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso sin modificar (C.H.N.), pH=7 y T=15 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
Fx1	1.0011	490	0	33	0.7233	10:20
			5	55.3	0.2617	10:20
			10	64	0.1760	10:20
			13	68	0.1414	10:20
Fx2	1.0070	490	0	17	1.5001	10:20
			5	66.5	0.1570	10:20
			10	73	0.1168	10:20
			13	75.8	0.1028	10:20
Fx3	1.0000	490	0	-1	3.4082	10:20
			5	41.3	0.4954	10:20
			10	47.4	0.3752	10:20
			13	51	0.3184	10:20
Fx4	1.0012	490	0	-12	5.6277	10:20
			5	-6	4.2808	10:20
			10	-1.5	3.5868	10:20
			13	8	2.2612	10:20
Fx5	1.0001	490	0	-19	7.7434	10:20
			5	-11.4	5.4758	10:20
			10	-6.5	4.3796	10:20
			13	-4.3	3.9616	10:20
Fx6	1.0007	490	0	-24.1	9.7703	10:20
			5	-17.6	7.2646	10:20
			10	-13.1	5.9171	10:20
			13	-11.4	5.4758	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.14** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso modificado con ácido nítrico 1.0 N (C.H.M. 1.0 N), pH=7 y T=15 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
Fy1	1.0001	490	0	31.8	0.7640	10:20
			5	42.3	0.4734	10:20
			10	57	0.2422	10:20
			13	65.4	0.1651	10:20
Fy2	1.0011	490	0	15.5	1.6063	10:20
			5	25.4	1.0228	10:20
			10	35	0.6603	10:20
			13	43.2	0.4543	10:20
Fy3	1.0004	490	0	-0.5	3.3314	10:20
			5	11.2	1.9542	10:20
			10	30	0.8293	10:20
			13	37.7	0.5838	10:20
Fy4	1.0013	490	0	-11.7	5.5512	10:20
			5	9.5	2.1117	10:20
			10	24.1	1.0853	10:20
			13	31.1	0.7888	10:20
Fy5	1.0009	490	0	-18.2	7.4660	10:20
			5	-1	3.4082	10:20
			10	-16.2	1.5559	10:20
			13	26.7	0.9640	10:20
Fy6	1.0000	490	0	-23.9	9.6817	10:20
			5	-3.1	3.7507	10:20
			10	16.6	1.5277	10:20
			13	24.3	1.0754	10:20

## APÉNDICE A

**Tabla A.15** Datos experimentales de la adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso modificado con ácido nítrico 0.5 N (C.H.M. 0.5 N), pH=7 y T=15 °C. Volumen de las muestras recolectadas 10 mL.

Clave del experimento	Masa del adsorbente (g)	Volumen inicial (mL)	Tiempo (días)	RmV	Concentración (mg/L)	Factor de dilución
Fz1	1.0008	490	0	31.6	0.7710	10:20
			5	41.5	0.4909	10:20
			10	51.8	0.3070	10:20
			13	56.3	0.2500	10:20
Fz2	1.0006	490	0	16	1.5701	10:20
			5	29.9	0.8331	10:20
			10	40.3	0.5185	10:20
			13	46.1	0.3981	10:20
Fz3	1.0008	490	0	-1.4	3.4710	10:20
			5	18.2	1.4203	10:20
			10	34	0.6911	10:20
			13	41	0.5023	10:20
Fz4	1.0006	490	0	-12	5.6277	10:20
			5	4.2	2.6889	10:20
			10	15.4	1.6137	10:20
			13	22.1	1.1889	10:20
Fz5	1.0001	490	0	-19.2	7.8143	10:20
			5	-2.2	3.5999	10:20
			10	8.5	2.2102	10:20
			13	14.2	1.7044	10:20
Fz6	1.0002	490	0	-24.5	9.9502	10:20
			5	-11	5.3769	10:20
			10	0.8	3.1397	10:20
			13	6.6	2.4102	10:20

**Apéndice B**

**CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LA CUANTIFICACIÓN  
DE FLUORURO EN SOLUCIÓN ACUOSA**

## APÉNDICE B

### B. CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LA CUANTIFICACIÓN DE FLUORURO

**Tabla B.1** Intervalo de concentración de fluoruro de 0.1 a 12 mg/L

Concentración teórica (mg/L)	RmV	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	58.6	0.11064	6.0233	8.3354
0.2	45.6	0.1919	-4.2197	
0.4	29.1	0.4056	1.3879	
0.8	12.3	0.8691	7.9550	
1	6.7	1.1205	10.7537	
2	0	1.5184	-31.7134	
4	-19.5	3.6775	-8.7702	
8	-37	8.1339	1.6465	
10	-42.4	10.3915	3.7679	
12	-47.2	12.9193	7.1159	

$$\text{LogC} = a(\text{mV}) + b \quad a = -0.0197 \quad b = 0.1814$$

**Tabla B.2** Intervalo de concentración de fluoruro de 0.1 a 12 mg/L

Concentración teórica (mg/L)	RmV	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	57.3	0.1129	11.4048	8.8148
0.2	44.5	0.2017	0.8529	
0.4	28.8	0.4112	2.7208	
0.8	12.3	0.8691	7.9550	
1	6.6	1.1256	11.1577	
2	0	1.5184	-31.7134	
4	-19.2	3.6278	-10.2605	
8	-36.9	8.0971	1.1993	
10	-42.4	10.3915	3.7679	
12	-47.2	12.9193	7.1159	

$$\text{LogC} = a(\text{mV}) + b \quad a = -0.0199 \quad b = 0.1767$$

## APÉNDICE B

**Tabla B.3** Intervalo de concentración de fluoruro de 0.1 a 12 mg/L

Concentración teórica (mg/L)	RmV	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	62.7	0.1027	2.6536	5.1833
0.2	48.4	0.1959	-2.1104	
0.4	33	0.3925	-1.9201	
0.8	16.3	0.8339	4.0666	
1	10.2	1.0982	8.9416	
2	0	1.7402	-14.9291	
4	-17	3.7480	-6.7235	
8	-33.5	7.8922	-1.3655	
10	-39.6	10.3935	3.7856	
12	-44	12.6765	5.3368	

$$\text{LogC} = a(\text{mV}) + b \quad a = -0.0196 \quad b = 0.2406$$

**Tabla B.4** Intervalo de concentración de fluoruro de 0.1 a 12 mg/L

Concentración teórica (mg/L)	RmV	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	63.5	0.1013	1.3039	6.1575
0.2	49.2	0.1907	-4.8987	
0.4	32.2	0.4043	1.0536	
0.8	15	0.8648	7.4897	
1	9	1.1275	11.3048	
2	0	1.6784	-19.1599	
4	-17.8	3.6869	-8.4926	
8	-35.5	8.0631	0.7821	
10	-40.9	10.2372	2.3168	
12	-45.6	12.6014	4.7727	

$$\text{LogC} = a(\text{mV}) + b \quad a = -0.0192 \quad b = 0.2249$$

## APÉNDICE B

**Tabla B.5** Intervalo de concentración de fluoruro de 0.05 a 80 mg/L

Concentración teórica (mg/L)	RmV	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.05	97.3	0.0694	27.9556	21.6934
0.1	85	0.1262	20.7316	
0.5	61.4	0.3971	-25.9244	
1	46.8	0.8071	-23.9025	
5	16	3.6041	-38.7299	
10	0	7.8415	-27.5264	
20	-18.1	18.8934	-5.8571	
40	-35.4	43.7865	8.6476	
60	-45.5	71.5237	16.1117	
80	-52.8	101.9718	21.5469	

$$\text{LogC} = a(\text{mV}) + b \quad a = -0.0211 \quad b = 0.8944$$

**Tabla B.6** Intervalo de concentración de fluoruro de 0.1 a 12 mg/L

Concentración teórica (mg/L)	RmV	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	60.5	0.1032	3.1276	7.5126
0.2	47.3	0.1884	-6.1378	
0.4	29.2	0.4301	6.9921	
0.8	14.5	0.8406	4.8322	
1	8.7	1.0951	8.6812	
2	0	1.6282	-22.8372	
4	-17.5	3.6158	-10.6267	
8	-34.9	7.9932	-0.0852	
10	-40.8	10.4602	4.3995	
12	-45.5	12.9599	7.4063	

$$\text{LogC} = a(\text{mV}) + b \quad a = -0.0198 \quad b = 0.2117$$

## APÉNDICE B

**Tabla B.7** Intervalo de concentración de fluoruro de 0.1 a 24 mg/L

Concentración teórica (mg/L)	RmV	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	102.5	0.0982	-1.8709	6.7968
0.5	62.6	0.5372	6.9171	
1	44.3	1.1713	14.6212	
2	36.4	1.6398	-21.9635	
4	17.6	3.6526	-9.5116	
8	0	7.7304	-3.4880	
12	-10.4	12.0393	0.3261	
16	-17.6	16.3606	2.2042	
20	-23	20.5921	2.8752	
24	-27.6	25.0496	4.1899	

$$\text{LogC} = a(\text{mV}) + b \quad a = -0.0185 \quad b = 0.8882$$

**Tabla B.8** Intervalo de concentración de fluoruro de 0.1 a 24 mg/L

Concentración teórica (mg/L)	RmV	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	97.9	0.1001	0.1381	5.8944
0.5	61.6	0.4901	-2.0164	
1	43.3	1.0914	8.3780	
2	26.8	2.2465	10.9713	
4	17	3.4491	-15.9738	
8	0	7.2560	-10.2529	
12	-11	11.7409	-2.2071	
16	-18.1	16.0177	0.1105	
20	-24	20.7348	3.5438	
24	-28.6	25.3571	5.3520	

$$\text{LogC} = a(\text{mV}) + b \quad a = -0.019 \quad b = 0.8607$$

**Apéndice C**

**PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE  
FREUNDLICH, LANGMUIR Y PRAUSNITZ-RADKE PARA  
LA ADSORCIÓN DE FLUORURO EN SOLUCIÓN ACUOSA  
SOBRE DIFERENTES CARBONES DE HUESO**

## APÉNDICE C

**Tabla C.1** Parámetros de las isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de fluoruro sobre CHN.

pH	T (°C)	Freundlich			Langmuir			Prausnitz-Radke			
		$k$ ( $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$ )	n	%D	$q_m$ (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b ( $\text{L}^\beta/\text{mg}^\beta$ )	$\beta$	%D
7	15	1.31	3.70	9.03	2.01	3.97	12.50	7.70	3.73	1.02	12.72
5	25	4.44	2.16	30.71	5.35	4.10	24.24	21.92	3.00	1.52	19.01
7	25	1.80	3.32	18.86	2.73	3.64	6.23	8.45	2.78	1.09	4.80
9	25	1.23	1.95	12.07	3.29	0.69	6.23	2.10	0.56	1.08	5.68
7	35	2.02	1.94	6.89	4.27	1.12	12.02	5.82	1.65	0.85	9.53

**Tabla C.2** Parámetros de las isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de fluoruro sobre CHM0.5N.

pH	T (°C)	Freundlich			Langmuir			Prausnitz-Radke			
		$k$ ( $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$ )	n	%D	$q_m$ (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b ( $\text{L}^\beta/\text{mg}^\beta$ )	$\beta$	%D
7	15	1.82	1.21	17.66	11.24	0.20	16.25	0.02	-0.99	0	17.84
5	25	4.41	3.58	45.45	12.40	1.08	44.44	155.69	32.03	0.75	40.34
7	25	4.38	4.01	41.88	10.89	1.57	40.30	87.53	16.41	0.80	29.24
9	25	3.45	4.17	37.75	8.49	1.25	22.93	24.87	5.00	0.85	12.45
7	35	5.52	2.63	31.54	5.09	11.43	23.40	43.73	9.95	1.31	19.64

**Tabla C.3.** Parámetros de las isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de fluoruro sobre CHM1.0N.

pH	T (°C)	Freundlich			Langmuir			Prausnitz-Radke			
		$k$ ( $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$ )	n	%D	$q_m$ (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b ( $\text{L}^\beta/\text{mg}^\beta$ )	$\beta$	%D
7	15	3.56	0.50	10.49	0	24454	45.83	186979	52579	-0.98	10.49
5	25	2.33	1.14	60.31	5701	0	65.01	50174	22148	0.11	60.80
7	25	6.20	3.17	40.70	20.52	0.51	30.64	50.64	6.25	0.75	28.33
9	25	4.54	2.69	48.65	18.97	0.31	32.24	21.98	3.56	0.71	41.74
7	35	6.93	2.39	34.72	5.49	12.71	30.17	56.35	12.41	1.24	28.05

## APÉNDICE C

**Tabla C.4.** Parámetros de las isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de fluoruro sobre Gy.

pH	T (°C)	Freundlich			Langmuir			Prausnitz-Radke			
		$k$ ( $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$ )	$n$	%D	$q_m$ (mg/g)	$K$ (L/mg)	%D	$a$ (L/g)	$b$ ( $\text{L}^\beta/\text{mg}^\beta$ )	$\beta$	%D
7	15	0.54	1.27	6.13	9.37	0.05	6.77	0.01	-0.99	0	5.86
5	25	0.76	1.20	4.95	14.16	0.05	5.05	0.64	0	3.37	5.44
7	25	4.58	0.78	16.06	27726	0	26.41	5.04	0.05	-3.42	9.67
9	25	5.99	2.95	21.57	7.40	7.52	17.18	51.06	6.73	1.07	16.98
7	35	180.89	0.72	33.00	439455	0	42.23	66.41	-8.39	23.95	42.23