

75669

MASSERA, MIRIAM

Estudio y caracterización de los gases en procesos atmosféricos de un filtro, a efectos de su:

2016 **75669**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HAP
PARA SU POSTERIOR UTILIZACIÓN EN UN FILTRO,
A EFECTOS DE REALIZAR EL ABATIMIENTO DE
FLUORUROS DEL AGUA**

por

Miriam Massera

**Tesis presentada para la obtención del grado de
Magister en Ciencias de la Ingeniería**

FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO

Abril 2016

082.8

MFI.
Clasif:
T_1083

78669

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HAP
PARA SU POSTERIOR UTILIZACIÓN EN UN FILTRO,
A EFECTOS DE REALIZAR EL ABATIMIENTO DE
FLUORUROS DEL AGUA**

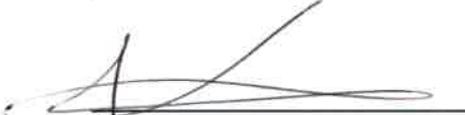
por

Miriam Massera



Prof. Miriam Martinello
Director

APROBADA POR:



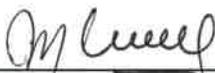
Prof. Nelio A. Ochoa
Jurado



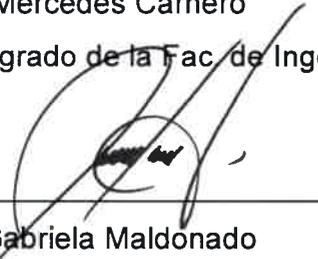
Prof. Edith Ducros
Jurado



Prof. Diego Acevedo
Jurado



Prof. Mercedes Carnero
Secretaria de Posgrado de la Fac. de Ingeniería



Prof. Gabriela Maldonado
Secretaria de Posgrado y Cooperación Internacional de la UNRC

Abril 2016

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a mi directora, Miriam Martinello, por su colaboración y por la dedicación que ha prestado a mi trabajo de tesis.

A mis compañeras de trabajo, por su cooperación, apoyo desinteresado y permanente aliento.

A mi amiga y compañera Nancy, por su estímulo constante

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	III
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABLAS	XIII
RESUMEN.....	XV
ABSTRACT.....	XVII
CAPÍTULO I.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Descripción del Problema	3
1.1.1 Flúor en el agua.....	3
1.1.2 Hidroxiapatita.....	9
1.2 Objetivos.....	12
1.3 Estructura del trabajo.....	13
CAPÍTULO II.....	15
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	15
2.1 Adsorción a partir de soluciones líquidas.....	15
2.1.1 Generalidades	15
2.2 Modelos de isothermas de adsorción.....	19
2.3 Desarrollo del modelo seleccionado: Modelo de Langmuir	22
2.4 Propiedades Físico-Químicas.....	25
2.4.1 Superficie específica.....	25
2.4.2 Estructura molecular.....	27
2.4.3 Cristalinidad por difracción de Rayos X	28
2.4.4 Caracterización superficial: morfología de los cristales.....	29
2.5 Método de síntesis de hidroxiapatita (s-HAp).....	30
2.5.1 Precipitación húmeda (reacción de precipitación).....	30
2.5.1.1 Etapas en la formación de los precipitados	32
2.5.1.2 Características del proceso de precipitación	34
2.5.2 Precipitación de la s-HAp.....	35
CAPÍTULO III.....	37
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	37
3.1 Producción de s-HAp.....	37
3.1.1 Equipo Experimental.....	37
3.1.2 Procedimiento Experimental	40
3.2 Caracterización física-química del material sintetizado	43

3.2.1	Superficie específica.....	43
3.2.2	Estructura molecular.....	43
3.2.3	Cristalinidad por difracción de Rayos X	44
3.2.4	Morfología de los cristales	44
3.3	Adsorción de los iones fluoruros	44
3.3.1	Medida de iones fluoruros.....	44
3.3.1.1	Calibración del electrodo.....	45
3.3.2	Experiencias de adsorción de F ⁻ en s-HAp.....	46
3.3.3	Influencia de las variables operativas en el proceso de adsorción: Diseño de experiencias	47
3.3.4	Cinética	49
3.3.5	Equilibrio (isotermas de adsorción).....	50
CAPÍTULO IV		51
RESULTADOS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN		51
4.1	Obtención de la s-HAp.....	51
4.2	Caracterización de la s-HAp	53
4.2.1	Determinación de superficie específica.....	53
4.2.2	Estructura molecular.....	54
4.2.3	Cristalinidad por difracción de Rayos X	55
4.2.4	Morfología de los cristales	56
4.3	Conclusión.....	58
CAPÍTULO V		61
RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DEL F ⁻ SOBRE s-HAp.....		61
5.1	Análisis Preliminar de la Adsorción del ión F ⁻	61
5.2	Influencia de las variables operativas sobre la adsorción de F ⁻ por s-HAp	65
5.2.1	Diseño 2 ⁵ sin réplica.....	67
5.2.2	Diseño 2 ⁴ con réplica.....	73
5.2.3	Diseño 2 ³ con réplica.....	74
5.3	Cinética.....	81
5.4	Equilibrio.....	89
5.4.1	Modelado del equilibrio de Adsorción	90
5.4.2	Determinación de los parámetros	92
5.5	Conclusión.....	94
CAPÍTULO VI		97
CONCLUSIONES FINALES Y METAS FUTURAS		97

METAS FUTURAS.....	100
Nomenclatura	101
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
PUBLICACIONES ORIGINADAS A PARTIR DE ESTA TESIS.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribución espacial del agua en el planeta.....	2
Figura 1.2. Distribución espacial del agua dulce en el planeta	2
Figura 1.2. Países con fluorosis endémicas debido al exceso de F ⁻ s en el agua subterránea para beber. Fuente: www.unicef.org/programme/wea/info/fluor.htm	7
Figura 1.3. Estructura cristal de Hidroxiapatita. (Hexagonal, P6 3/m, a=b=9,412 Å, c=6,8765 Å.....	10
Figura 2.1. Fenómeno de intercambio de una molécula disuelta con un volumen equivalente de solvente en el proceso de adsorción a partir de soluciones líquidas.	16
Figura 2.2. Isoterma de adsorción de Langmuir.	20
Figura 2.3. Isoterma de Langmuir. Representación gráfica de la linealidad que existe entre el grado de recubrimiento y la concentración de equilibrio.	24
Figura 2.4. Forma típica de una Isoterma según el modelo de Langmuir	24
Figura 2.5. Efecto de la sobresaturación relativa sobre el proceso de precipitación ...	33
Figura 3.1. Esquema del equipamiento para la producción de s-HAp	38
Figura 3.2. Esquema del reactor utilizado en la síntesis de la s-HAp	38
Figura 3.3. Detalle del cabezal superior del reactor.....	39
Figura 3.4. Esquema del equipamiento utilizado para el estudio de adsorción.....	46
Figura 4.1. Síntesis de s-HAP. Evolución del pH en función del volumen de PO ₄ H(NH ₄) ₂ agregado, para diferentes temperaturas.....	51
Figura 4.2. Síntesis de s-HAP, Registros de conductividad en función del volumen de PO ₄ H(NH ₄) ₂ agregado, para diferentes temperaturas.....	52
Figura 4.3. Espectro IR de hidroxiapatitas sintetizadas a 80 °C, a 30 °C y de la comercial	55
Figura 4.4. Difractograma de s-HAp ₈₀ y HAp comercial.....	56
Figura 4.5. Fotografía SEM de HAp comercial	57
Figura 4.6. Fotografía SEM de s-HAp sintetizada a 30 °C.....	57
Figura 4.7. Fotografía SEM de s-HAp sintetizada a 80 °C.....	58
Figura 5.1. Adsorción del ión F ⁻ en 1 g de s-HAp ₈₀ . Seguimiento de la concentración de F ⁻ residual en función del tiempo para soluciones de FNa de diferentes concentraciones.....	62
Figura 5.2.a Comportamiento del pH en la adsorción del ión F ⁻ en s-HAp.....	63
Figura 5.2.b Comportamiento del pH en la adsorción del ión F ⁻ en s-HAp.....	63
Figura 5.3. Adsorción del ión F ⁻ en 0,5 g de s-HAp ₈₀ . Seguimiento de la concentración de F ⁻ residual en función del tiempo.....	64

Figura 5.4. Gráfico Pareto: Influencia de los efectos estandarizados sobre el rendimiento. Diseño Experimental Factorial 2^5	69
Figura 5.5. Influencia de los efectos principales, sobre el rendimiento. Diseño Experimental Factorial 2^5	70
Figura 5.6. Gráficos de interacción sin efectos significativos. Diseño Experimental Factorial 2^5	71
Figura 5.7. Gráficos de las interacciones con efectos significativos. Diseño Experimental Factorial 2^5	71
Figura 5.8. Interacción concentración inicial-tipo de s-HAp. Diseño Experimental Factorial 2^5	72
Figura 5.9. Gráfico Pareto: Influencia de los efectos estandarizados sobre el rendimiento. Diseño 2^3	76
Figura 5.10. Influencia de los factores principales, sobre el rendimiento. Diseño 2^3 ...	76
Figura 5.11-a. Intervalos de confianza para las interacciones AC (Cantidad de s-HAp – Conc.inic.F-). Diseño 2^3	77
Figura 5.11-b. Intervalos de confianza para las interacciones AB (Cantidad de s-HAp – Tipo de s-HAp). Diseño 2^3	77
Figura 5.11-c. Intervalos de confianza para las interacciones BC (Tipo de s-HAp - Cantidad de s-HAp – Conc.inic.F-). Diseño 2^3	78
Figura 5.12. Superficie de respuesta estimada para el rendimiento en función de cantidad y tipo de s-HAp. Modelo de regresión.....	78
Figura 5.13. Regiones de rendimiento constante en función de cantidad y tipo de s-HAp. Modelo de regresión.....	79
Figura 5.14. Superficie de respuesta estimada para el rendimiento en función de tipo y concentración inicial de F ⁻ . Modelo de regresión.....	79
Figura 5.15. Regiones de rendimiento constante en función de tipo y concentración inicial de F ⁻ . Método de regresión.....	80
Figura 5.16. Superficie de respuesta estimada para el rendimiento en función de cantidad y concentración inicial de F ⁻ . Método de regresión.....	80
Figura 5.17. Regiones de rendimiento constante en función de cantidad (A) y concentración inicial de F ⁻ (C). Método de regresión.....	81
Figura 5.18.a. Concentración de F ⁻ en función del tiempo. Adsorción sobre 1 g de s-HAp ₃₀ . Rango completo de tiempo y concentración	82
Figura 5.18. b. Concentración de F ⁻ en función del tiempo. Adsorción sobre 1 g de s-HAp ₃₀ . Primeros 2000 minutos, valor máximo ordenada: 1mg/L.	83
Figura 5.18.c. Concentración de F ⁻ en función del tiempo. Adsorción sobre 1 g de s-HAp ₃₀ . Primeros 180 minutos.....	83
Figura 5.19. Concentración de F ⁻ en función del tiempo. Adsorción sobre 0,5 g de s-HAp ₃₀	84
Figura 5.20.a. Concentración de F ⁻ en función del tiempo. Adsorción sobre 1 g de s-HAp ₈₀	85

Figura 5.20.b. Concentración de F^- en función del tiempo. Adsorción sobre 0,5 g de s-HAp ₈₀	85
Figura 5.21. Isotherma a 30 °C de adsorción del ión F^- en s-HAp ₃₀ en atmósfera de Nitrógeno	90
Figura 5.22. Aproximación teórica de Isotherma de adsorción del ión F^- en s-HAp ₃₀ . Los datos experimentales, representados por puntos, son aproximados teóricamente por la línea continua.	93

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Características más sobresalientes de los dos tipos de adsorción (Smith, 1980).	18
Tabla 3.1. Condiciones experimentales usadas en el Diseño Experimental.....	48
Tabla 4.1. Valores de áreas superficiales de HAp sintetizada y comercial.....	53
Tabla 5.1. Niveles de los factores usados en el diseño factorial.	65
Tabla 5.2. Valores codificados utilizados en el Diseño Experimental Factorial 2^5 y respuestas obtenidas.	66
Tabla 5.3. Análisis de la Varianza para Rendimiento en Diseño 2^5 Sumas de Cuadrados de Tipo III	67
Tabla 5.4. Valores codificados utilizados en el Diseño Experimental Factorial 2^4 y las respuestas obtenidas.	73
Tabla 5.5. Análisis de la varianza para Rendimiento en Diseño 2^4 . Sumas de cuadrados de tipo III.	74
Tabla 5.6. Valores codificados utilizados en el Diseño Experimental Factorial 2^3 y la respuesta obtenida.	75
Tabla 5.7. Análisis de la Varianza para Rendimiento en Diseño 2^3 - Sumas de cuadrados de Tipo III.....	75
Tabla 5.8. Datos del Rendimiento a los 60 minutos de adsorción para todas las experiencias realizadas a partir de soluciones iniciales de F^- de 1 mg/L.....	87
Tabla 5.9. Datos del Rendimiento a los 60 minutos de adsorción para todas las experiencias realizadas a partir de soluciones iniciales de F^- de 10 mg/L... 87	
Tabla 5.10. Datos del Rendimiento a los 1800 minutos de adsorción para las experiencias realizadas en las óptimas condiciones y en las peores.	88
Tabla 5.11. Isotherma de adsorción de ión F^- sobre s-HAp ₃₀ , a 30 °C.	89

RESUMEN

En este trabajo se presenta la **síntesis** de la hidroxiapatita (s-HAp) utilizando el método de precipitación húmeda, en condiciones controladas, para obtener una sustancia estable y adecuada para la remoción de los iones fluoruros del agua destinada a consumo humano. Se trabajó a dos temperaturas distintas, 80 °C y 30 °C para obtener la s-HAp₈₀ y la s-HAp₃₀ respectivamente, el valor de pH se mantuvo en un valor entre 9 y 11.

Se realizó la caracterización físico-química de la s-HAp obtenida, mediante estudios de espectroscopia vibracional, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X y determinación del área superficial.

Los resultados obtenidos indican que el proceso de síntesis realizado, bajo las condiciones operacionales utilizadas, resultó satisfactorio para obtener la s-HAp, con las características necesarias para actuar como sustancia adsorbente.

Con la finalidad de evaluar la habilidad de la s-HAp para actuar como adsorbente se estudió la influencia de las variables operativas en el proceso de adsorción del ión F⁻ presente en el agua, sobre la s-HAp. Las variables analizadas fueron: temperatura de adsorción, concentración inicial de ión F⁻, fuerza iónica (concentración del electrolito) de la solución a adsorber, cantidad y tipo de s-HAp (s-HAp₈₀ y s-HAp₃₀). Se utilizó la metodología de diseño experimental, eligiendo un diseño factorial no replicado de dos niveles, por lo tanto se aplicó un diseño 2⁵. De acuerdo con los resultados obtenidos, puede establecerse que la eficiencia de la adsorción depende de la cantidad de s-HAp, del tipo s-HAp y de la concentración inicial de F⁻ en la solución, así como de las interacciones entre ellos. Por el contrario, la temperatura de trabajo y la fuerza iónica no tienen efecto significativo. Se obtuvieron altas eficiencias de remoción de fluoruros y estabilidad de la sustancia durante el tiempo del ensayo.

Se analizó la cinética del proceso de adsorción y se estableció un modelo apropiado para el equilibrio del proceso, determinando sus parámetros cinéticos y termodinámicos.

Este estudio ha permitido obtener un material apropiado para disminuir la concentración de fluoruro en el agua mediante adsorción, así como las condiciones operativas adecuadas para la operación.

ABSTRACT

In this study the synthesis of hydroxyapatite (s-HAp) is presented using the wet precipitation method, under controlled conditions, in order to obtain a stable and suitable substance for the removal of fluoride ions from water intended for human consumption. Two different temperatures were used, 80 °C and 30 °C, to obtain s-HAp₈₀ and s-HAp₃₀, respectively. In addition, pH was maintained at a value between 9 and 11.

The physico-chemical characterization of the obtained s-HAp was carried out using vibrational spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction and surface area determination.

Results indicate that the synthesis process conducted under the operating conditions used in this study was satisfactory to obtain s-HAp with the necessary characteristics to act as an adsorbent substance.

In order to evaluate the ability of s-HAp to act as an adsorbent, the influence of operating variables in the adsorption process of F⁻ ion on the s-HAp was studied. The variables analyzed were: adsorption temperature, initial concentration of F⁻ ion, ionic strength (electrolyte concentration) of the solution to be adsorbed, amount and type of s-HAp (sHAp₈₀ and s-HAp₃₀). An experimental design methodology was used, with a unreplicated two-level factorial design; therefore a 2⁵ design was applied. According to the results obtained, it can be determined that adsorption efficiency depends on the amount of s-HAp, the s-HAp type, and initial concentration of F⁻ ion in solution as well as the interactions between them. On the contrary, working temperature and ionic strength have no significant effect. High removal efficiencies of fluorides and stability of the substance were obtained during the tests.

The kinetics of the adsorption process was analyzed and an appropriate model for the process equilibrium was obtained, determining the kinetic and thermodynamic parameters of the model.

This study has led both to a suitable material to reduce the concentration of fluoride in water by adsorption and to appropriate operating conditions for the operation.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Desde los comienzos de la humanidad, el agua ha sido una de las principales preocupaciones del hombre. Primero para lograr su abastecimiento, luego para conseguir su purificación.

El agua en estado líquido está repartida entre mares, océanos y continentes. En la parte continental se encuentra en forma de corrientes (superficiales y subterráneas) así como en lagos, lagunas, reservorios y humedales. En estado sólido se encuentra en los casquetes polares, glaciares e hielos continentales, en los suelos permanentemente congelados y en los icebergs que derivan en los mares en los que se funden.

La mayor cantidad de agua disponible en el planeta se halla repartida entre los mares y océanos, en los que se encuentra aproximadamente el 97% del total. Se trata de agua salada no apropiada para la mayor parte de las actividades humanas.

El 3% restante constituye el total de agua dulce o fresca del planeta. Sin embargo no se halla directamente disponible, pues un 75% (que equivale al 2,25% del total de agua de la tierra), está bloqueada en forma de hielo y formando parte de los suelos permanentemente congelados. Los ríos, lagos y otros reservorios contienen solamente el 0,33% del agua dulce (0,01% del agua total) (Canziani, 2003). Mientras que las aguas subterráneas representan el 24,7% del agua dulce (0,74% del agua total), este porcentaje se subdivide, a su vez, de la siguiente manera: aproximadamente 11% en aguas a menos de 800 m de profundidad y el 14% restante en aguas que se encuentran entre 800 y 4000 m de profundidad. La **Figura 1.1** muestra la distribución espacial del agua en el planeta (Anton, 1996), y en la **Figura 1.2** se aprecia la

distribución del agua dulce, en ambas figuras puede observarse que la cantidad de agua de ríos, lagos y otros es totalmente insignificante frente al agua salada en un gráfico y frente al agua proveniente de hielos en el otro gráfico.

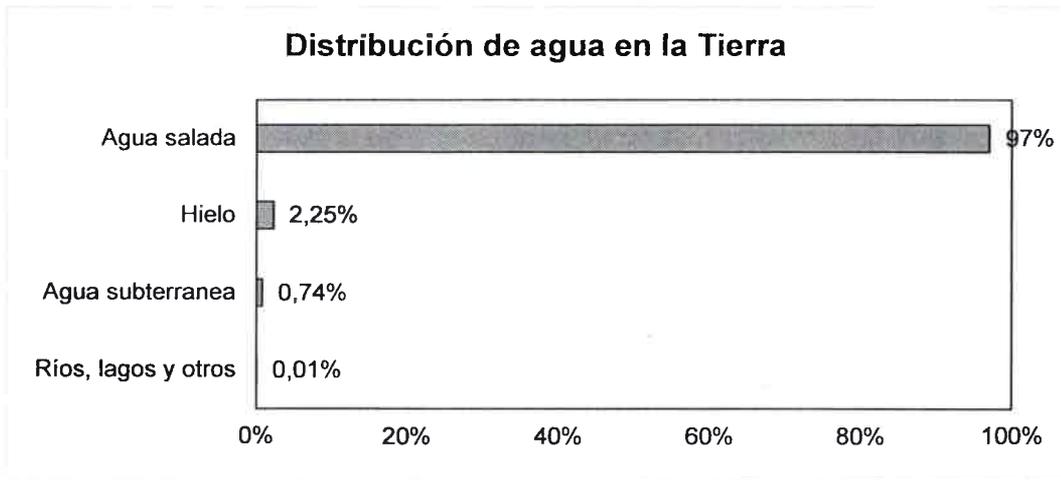


Figura 1.1. Distribución espacial del agua en el planeta

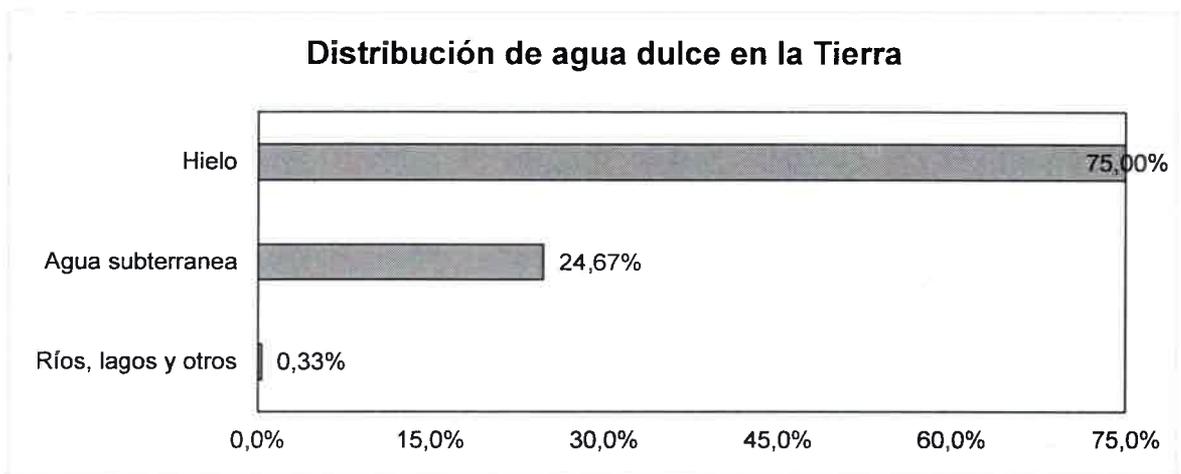


Figura 1.2. Distribución espacial del agua dulce en el planeta

Por lo tanto, entre las fuentes de suministro de agua dulce disponible, pueden citarse: el agua superficial (ríos, lagunas, canales y lagos) y el agua subterránea (pozos profundos, manantiales o galerías filtrantes). En ambos casos el agua contiene impurezas, ya que no hay agua natural que sea químicamente pura (Anton, 1996; Villalba, 2004).

1.1 Descripción del Problema

El tipo y la cantidad de impurezas presentes en el agua dependen de su fuente de origen. En muchos casos, la composición del agua es diferente en distintos períodos de tiempo y con rangos más o menos amplios, siendo el caso más común el de las corrientes superficiales. Mientras que el agua de los lagos o de pozos profundos, es notablemente constante en composición aún en grandes períodos de tiempo.

Existen en el mundo aproximadamente 800 millones de personas que no tienen acceso al agua potable y miles de millones que no reciben servicios de saneamiento adecuado. Cada año, el agua insalubre, junto con la ausencia de servicios de saneamiento básicos, mata al menos a 1,6 millones de niños menores de cinco años (Organización Mundial de la Salud, 2011).

En Argentina, en varias zonas de distintas provincias (Córdoba, San Luis, Santiago del Estero, Santa Fe, Buenos Aires y La Pampa) existen comunidades cuya provisión de agua procede de napas subterráneas (Villalba, 2004). Parte de estas aguas contienen una elevada cantidad de flúor (F) como ión fluoruro (F^-), en concentraciones de 1 a 12 mg/L (Ryczel, 2006; Cholaky et al., 1995, 1996). Consecuentemente estas aguas son calificadas como: *aguas no potables*, debido a que se tornan tóxicas para el consumo por ser el flúor un elemento perjudicial para la salud humana cuando es consumido en forma continua y por largos períodos.

1.1.1 Flúor en el agua

El flúor es una sustancia muy tóxica y reactiva. Se estima que se halla en un 0,065% en la corteza terrestre; es casi tan abundante como el carbono, el nitrógeno o el cloro, mucho más que el cobre o el plomo, aunque mucho menos que el hierro, el aluminio o el magnesio. Los compuestos cuyas moléculas contienen átomos de flúor están ampliamente distribuidos en la naturaleza. Muchos minerales contienen cantidades pequeñas de esta sustancia, y se encuentra tanto en rocas como en el carbón y arcillas.

El flúor es esencial para mantener la solidez de nuestros huesos y también puede protegernos del decaimiento dental. Aunque si se absorbe flúor con demasiada

frecuencia, puede provocar caries, osteoporosis y daños a los riñones, huesos, nervios y músculos.

El flúor en el agua está en disolución, en forma de anión fluoruro (F^-). Se encuentra en el agua de superficie y en el agua subterránea en forma natural procedente de los minerales que se disuelven en el interior de la tierra. En este último caso, particularmente en zonas montañosas, es donde su concentración suele ser elevada.

Este ión en cantidades suficientemente bajas tiene efectos benéficos, ya que previene las caries (Serra Majem, 2006). Niveles superiores a los permitidos puede provocar fluorosis dental (concentraciones superiores a 1,5 mg/l) o fluorosis ósea (concentraciones de 3 a 6 mg/l). La fluorosis dental provoca el manchado de dientes y la fluorosis ósea se caracteriza por una hipermineralización de los huesos, formación de exóstosis y calcificación de los ligamentos causando fragilidad en los huesos (Solangi, 2009; Piñeda et al., 1999; Perez Carrera y Fernandez Cirelli, 2004).

En el agua dulce de superficie las concentraciones del F^- son normalmente bajas, de 0,01 mg/l a 0,3 mg/l. En el agua subterránea, la concentración natural de F^- depende de aspectos geológicos, de las características físicas y químicas del acuífero, de la porosidad y acidez del suelo y de las rocas, de la temperatura, de la acción de otros elementos químicos y de la profundidad de los pozos de extracción (Meenakshi & Maheshwaria, 2006). Por lo tanto la concentración de F^- puede variar enormemente en los pozos de una misma área, dependiendo de la estructura geológica del acuífero. Profundizando los pozos existentes o realizando perforaciones en otras áreas se puede resolver el problema. Debido al hecho de que el F^- está irregularmente distribuido en el subsuelo, vertical y horizontalmente, se debe controlar el tenor de flúor en forma sistemática en aquellas áreas en las que se considere geológicamente endémico (Vazquez et al., 2008; Asociación Argentina de Geofísicos y Geodestas, 2003).

Las concentraciones del F^- en el agua subterránea pueden ir de 1 mg/l a más de 35 mg/l. En Kenia y África del Sur, los niveles pueden exceder 25 mg/l. En India han sido reportadas concentraciones de 38,5 mg/l (UNICEF, 1999).

El valor límite permisible en el agua potable es de 1,5 mg/l, a efectos de evitar el problema de la fluorosis dental (Solangi, 2009). Sin embargo, esta pauta no es

universal. La Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1984 sugirió que en áreas con un clima caluroso, la concentración del F^- óptima en el agua de consumo debe permanecer por debajo de 1 mg/l, mientras en los climas más fríos puede subir a 1,2 mg/l. Esta diferencia se debe a que en climas calurosos la ingestión de agua es mayor por un aumento en la transpiración. La OMS determinó que el valor límite en el agua para beber en la India sea inferior a 1 mg/l en 1998. En cambio, en México por ejemplo, la norma oficial mexicana NOM-041-SSA-1-1993 establece que la concentración óptima de flúor en el agua envasada de consumo debe ser de 0,7 mg/l (Galicia Chacón et al., 2009).

La Organización Mundial de la Salud (O.M.S., 2003) establece una concentración máxima aceptable de flúor en el agua de 1,5 mg/l, mientras que la concentración máxima aceptable según el Código Alimentario Argentino (C.A.A.) está entre 0,7 y 1,2 mg/l.

Según una publicación de la OMS de 1984, el F^- es un agente eficaz por prevenir las caries dentales si se encuentra en "cantidad óptima". Pero lo "óptimo" en el agua para consumo humano depende de la nutrición de cada individuo, lo que varía enormemente. Por citar un ejemplo las dietas pobres en calcio causan una mayor absorción de F^- en el organismo.

En muchos países, el F^- se agrega intencionalmente al agua, a la pasta dentífrica, y a veces, a otros productos para promover la salud dental. Debe notarse que el F^- también se encuentra en algunos comestibles y en el aire (principalmente por la producción de fertilizantes de fosfato o en la combustión de sustancias inflamables que los contengan), por lo que la cantidad de F^- ingerida por las personas puede ser más alto que lo supuesto por la autoridad sanitaria. (Chávez, 2011)

Se conoce que la ingesta excesiva de F^- tiene efectos tóxicos serios. Sin embargo, actualmente se debate si el F^- confiere beneficios a largo plazo.

El F^- fue utilizado por primera vez en la prevención de caries en la década de 1940. Se plantean dos razones posibles para su efectividad (UNICEF, 1999):

1. El F^- inhibe las enzimas que producen ácidos en las bacterias de la placa dental. Sin embargo, otras investigaciones indican que el impacto dañino del F^- en otras enzimas útiles pesa más que el efecto beneficioso de prevención de caries.

2. Los iones de F^- se ligan a los iones del calcio, fortaleciendo el esmalte del diente en los niños. No obstante, la ingesta de flúor excesiva lleva a la pérdida de calcio en la matriz del diente, produciendo una amelogenesis imperfecta conocida como fluorosis dental. La sobreexposición severa, crónica y acumulativa puede causar la fluorosis del esqueleto.

Los signos de la fluorosis dental se caracterizan por una coloración anormal en el esmalte dental que van del color blanquecino en los casos leves hasta manchas de color café oscuro en los casos más severos, incluso pueden llegar hasta el desgaste del esmalte, con pérdida de sustancia. Estas señales son una indicación clara de la sobreexposición al F^- durante la niñez cuando los dientes se estaban desarrollando. Estos efectos no se encuentran si los dientes erupcionaron antes de que ocurriera la sobreexposición al F^- . Por consiguiente, el hecho de que un adulto no muestre estos signos no significa necesariamente que el F^- ingerido esté en un nivel “óptimo” de seguridad. El efecto del F^- es acumulativo. La severidad de la fluorosis depende de la cantidad de ingesta de flúor durante la formación del diente (Cardenas, 2003; Cameron & Widmer, 2010).

La ingesta crónica y excesiva de F^- puede llevar a un severo daño a la estructura ósea del individuo. Los síntomas tempranos incluyen el dolor esporádico y limitación del movimiento en articulaciones, dolor de cabeza, dolor de estómago y debilidad muscular. La próxima fase es la osteoesclerosis y finalmente se dañan la espina, las grandes articulaciones, músculos y sistema nervioso (Melo et al., 2007).

La fluorosis tanto dental como del esqueleto, es irreversible y no hay tratamiento actual para la cura (Selinus, et al., 2011; Kungolos et al., 2006). El único remedio es prevenirla, evitando la ingesta excesiva de F^- .

La fluorosis es endémica, es decir es una patología que afecta permanentemente o en épocas fijas, a las personas de un país o región, en por lo menos 25 países del mundo (**Figura 1.2**). El número total de personas afectadas no es conocido, pero una estimación conservadora es de varias decenas de millones. En la India, se identificaron como endémicos para la fluorosis 17 de los 32 estados que la conforman (Meenakshi & Maheshwaria, 2006; Lunge et. al 2011), más de 6 millones de personas son seriamente afectadas por fluorosis y otras 62 millones están expuestas a ella (Valenzuela et al., 2011). En México, 5 millones de personas (aproximadamente 6% de

la población) son afectadas por el F^- presente en el agua subterránea (Valdez-Jiménez et al., 2011). La fluorosis prevalece en algunas partes de China central y occidental, y no sólo causada por el agua de bebida sino por la respiración en ambientes saturados con flúor por la combustión de carbón mineral contaminado con este elemento. Por este motivo existe una fluorosis mundial que está en aumento (UNICEF, 1999).

Organizaciones no gubernamentales, tal como la UNICEF, han trabajado y trabajan estrechamente en la defluoración del agua con gobiernos de los países afectados por esta problemática, sobre todo a efectos de revertir esta situación, ya que el F^- en el agua es considerado un problema de importancia mundial (UNICEF, 2012).



Figura 1.2. Países con fluorosis endémicas debido al exceso de F^- en el agua subterránea para beber. Fuente: www.unicef.org/programme/weal/info/fluor.htm

El F^- puede eliminarse del agua mediante diversos métodos, siendo los más importantes el **tratamiento con resinas de intercambio iónico** (Solangi et al., 2009, Meenakshi et al. 2007), el **proceso de ósmosis inversa** (Nicolas et al., 2010), el **tratamiento químico** (Callegaro et al. 1976; Grzmi & Wronkowski, 2006; Emamjomeha et al., 2009), **la destilación** (Trejo Vásquez & Hernandez Montoya, 2004), **métodos electroquímicos** (Emamjomeha et al., 2009, Nameri et al., 1998), y **la adsorción** (Gasser, et al., 1993; Bologna, 1999; Sairam Sundaram et al., 2008, 2009). Los dos primeros presentan como desventajas importantes el elevado costo de

las membranas, la no disponibilidad de éstas en el mercado local, la gran cantidad de agua de desecho concentrada con los elementos tóxicos y la eliminación innecesaria de sales (Aguado Alonso, 2007; Meenakshi & Maheshwaria, 2006; Piñeda et al., 1999). El agregado de reactivos en el tratamiento químico produce la separación del F^- mediante los procesos de precipitación-floculación. Tienen alta probabilidad, de contaminar el agua con las sustancias agregadas, y generalmente producen una gran cantidad de lodos, los que si no son tratados correctamente provocan un problema ambiental serio (Aguado Alonso, 2007). En la destilación si bien el resultado es óptimo, también se eliminan las sales útiles para el organismo, como el potasio y el sodio; y tiene un costo elevado por la utilización del combustible necesario para la generación de la energía que se requiere para llevar a cabo el proceso. Los métodos electroquímicos son costosos, tienen limitaciones de eficiencia de remoción y requieren de una gran cantidad de energía eléctrica (Trejo Vásquez & Hernandez Montoya, 2004). Con respecto a los procesos de adsorción se consideran que son los más simples, versátiles y económicos, especialmente para pequeñas comunidades (Sairam Sundaram et al., 2009). Muchos materiales adsorbentes han sido probados para encontrar un agente desfluorante eficiente y económico. Los más comúnmente usados fueron alúmina activada y carbón activado. El proceso de adsorción utilizando estos adsorbentes presenta algunos inconvenientes: es altamente dependiente del pH, funciona bien sólo en un estrecho rango de pH (5-6) y es necesario realizar pretratamientos al agua a tratar (Meenakshi & Maheshwaria, 2006). Además en el caso de la alúmina activada, la adsorción es muy lenta, lo cual limita su uso al tratamiento de pequeñas cantidades de agua (Sairam Sundaram et al., 2009)

Hay estudios publicados que han demostrado que la hidroxiapatita (HAp) sintética comercial grado BIO-GEL, cuya fórmula es $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, posee excelentes condiciones para la adsorción del ión F^- (Piñeda, et al., 1999; Cholaky, et al., 1995; 1996; Gasser et al., 1993). Resultados semejantes fueron obtenidos al utilizar hueso molido pretratado, cuyo principal componente es la HAp, aunque su capacidad de adsorción resultó menor que el de la HAp comercial (Valenzuela et al., 2011; Callegaro et al., 1976; Bologna, et al., 1999).

El uso de hueso molido calcinado requiere la realización de tratamientos previos indispensables para la adecuada adsorción del flúor y para obtener el máximo

rendimiento y vida útil de un compuesto estable que no modifique las características del agua a tratar.

En cambio, el uso de HAp sintética permite evitar esos tratamientos. Cabe destacar que la HAp es un material no tóxico y biocompatible que se utiliza en numerosas aplicaciones biomédicas (Kothapalli et al., 2004; Zhang et al., 1998; Groot, 1993), por lo que su empleo para purificar el agua no genera inconvenientes adicionales (Gramain et al. 1988, Castro et al., 2012).

1.1.2 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HAp), de fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, es un compuesto inorgánico, que se encuentra en la fase inorgánica de tejidos duros (huesos y dientes) de mamíferos y otros organismos superiores (Zhu et al., 2004; Akazawa & Kodaira, 1991). Esto quedó demostrado en la década del veinte mediante estudios de difracción de rayos X efectuados sobre tejido óseo. Estudios posteriores, que se extienden hasta el presente, demostraron la compleja estequiometría de las reacciones que tienen lugar en estos materiales biológicos. Esto se debe en gran medida al hecho de que las redes apatíticas son relativamente abiertas, facilitando procesos sustitucionales en la red que no alteran marcadamente sus características estructurales y cristal químicas (Vega, 1998).

De acuerdo a la estequiometría la relación molar teórica Ca/P en HAp es 1,667; sin embargo las apatitas biológicas presentan una relación menor debido a la facilidad de sustitución antes mencionada y a la tendencia a estabilizarse con vacancias en la red. Se ha encontrado que la estructura apatítica es estable en un rango amplio de composiciones, incluidas las de bajo contenido en calcio (Perie, 2005).

Las principales características de las apatitas biológicas son las siguientes:

- ✓ Alta superficie específica.
- ✓ Composición no estequiométrica.
- ✓ Presencia de carbonato en la red cristalina.
- ✓ Existencia de desorden cristalino interno.
- ✓ Cristales de pequeño tamaño y de escasa cristalinidad.

El proceso por el cual se forman estos minerales de naturaleza inorgánica en los sistemas vivos se denomina biomineralización (Grases Freixedas et al., 2000).

Las apatitas presentan superficies altamente reactivas respecto de determinadas moléculas. La combinación de este hecho y la elevada superficie específica es lo que hace que el material apatítico esté fuertemente interrelacionado con los procesos metabólicos del organismo a través de los fluidos con los que está en contacto (Vega, 1998).

Se ha demostrado, por ejemplo, que la mitad del carbono presente en los huesos está incorporado a la red cristalina y el resto se encuentra adsorbido en la superficie, fácilmente disponible para ser intercambiado (Vega, 1998).

La hidroxiapatita puede ser obtenida a partir de esqueletos de animales (Akazawa et al., 1992; Bologna, et al., 1999) o bien de manera sintética por medio de diferentes rutas de síntesis química; en este último caso pueden obtenerse materiales con diferentes características físico-químicas y morfológicas (Martinez-Valencia et al., 2008; Rodriguez-Lorenzo & Vallet-Regí, 2000).

La hidroxiapatita tiene una estructura cristalográfica bien definida, perteneciendo al sistema hexagonal con un grupo espacial P63/m. Este grupo espacial se caracteriza por la existencia de seis ejes-c perpendiculares a tres ejes-a equivalentes (a_1 , a_2 , a_3) con ángulos de 120° uno del otro. La unidad más pequeña, conocida como celda unitaria, contiene una representación completa de un cristal de hidroxiapatita, consistente de grupos Ca, PO₄ y OH estrechamente empacados en el arreglo mostrado en la **Figura 1.3** (García-Garduño & Reyes-Gasga, 2006).

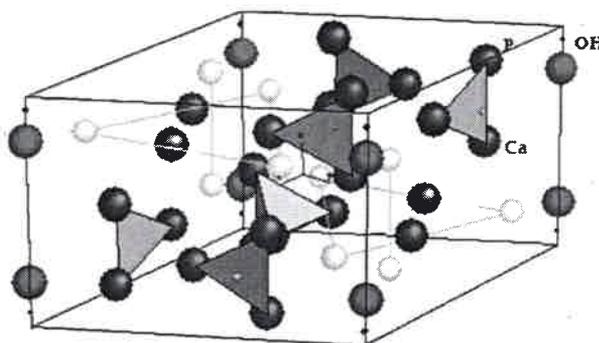


Figura 1.3. Estructura cristal de Hidroxiapatita. (Hexagonal, P6 3/m, $a=b=9,412 \text{ \AA}$, $c=6,8765 \text{ \AA}$).

Las carbonatoapatitas tipo B o carbohidroxiapatita tipo B, son aquellas en las que iones carbonatos sustituyen parcialmente los sitios ocupados por los iones fosfato en la estructura cristalina, caracterizadas por una relación Ca/P mayor a la estequiométrica (Castro et al., 2012; Yao et al., 2009; Martínez Valencia et al., 2008). También han sido sintetizadas carbonatoapatitas denominadas de tipo A en las que los iones carbonatos remplazan a los grupos OH (Perie, 2005). Estas últimas se obtienen a temperaturas muy elevadas por lo que su formación en condiciones biológicas parece poco probable (Vega, 1998).

El carácter iónico de la HAp la hace una cerámica dura, refractaria, con punto de fusión mayor a 1500 °C. Además este carácter iónico le proporciona la capacidad de la sustitución parcial o completa de iones de la red por otros de tamaño similar (PO_4^{3-} por HPO_4^{2-} , Ca^{2+} por K^+ o Mg^{2+} , OH^- por F^- , Cl^- , Br^-) y le proporciona su propiedad de insolubilidad. Su densidad es de 3,219 g/cm³ y sus propiedades mecánicas varían de acuerdo con el proceso de fabricación (Londoño et al., 2006).

La superficie específica de la HAp precipitada a temperatura ambiente o cercana a la del cuerpo humano es del orden de 100 a 200 m²/gr, aunque estos valores dependen marcadamente de las condiciones de síntesis. Así es que por ejemplo, los fosfatos de calcio amorfos, así como las apatitas sintéticas obtenidas a altas temperaturas, muestran superficies específicas marcadamente más bajas (Kothapalli et al., 2004; Raynaud et al., 2002; Rodríguez-Lorenzo & Vallet-Reigi, 2000; Akazawa et al., 1996; Mishra et al., 1979).

La HAp es un compuesto no tóxico, biocompatible y termodinámicamente estable en solución acuosa a 25 °C y pH mayor que 4,5 (Groot, 1993).

La HAp es un material sumamente interesante ya que además de presentar propiedades como adsorbente por su elevada superficie específica (Akazawa et al. 1998), es el modelo ideal de tejido duro asociado con organismos superiores (huesos, dientes, uñas, etc.) (Tanaka et al., 1997). Por lo que tiene mucho uso tanto en el área odontológica como en la de traumatología, por su excelente biocompatibilidad, bioactividad y estabilidad química. Se utiliza tanto en recubrimiento de prótesis articulares como en implantes de tejido duro debido a su semejanza química y estructural con los fosfatos de calcio minerales presente en el tejido duro biológico (Melero et al., 2011, Wei et al., 2007; Londoño et al., 2006; Meenan et al., 2001; Zhang

et al., 1998). Por otro lado, también tiene aplicaciones potenciales, en el diseño de sensores, materiales de cromatografía, como catalizador y en el campo de la catálisis heterogénea (Martinez-Valencia et al., 2008; Tanaka et al., 1997).

La hidroxiapatita sintética (s-HAp) ha sido objeto de estudio de varios trabajos en los que se ha desarrollado su obtención, y analizado su capacidad de adsorber diferentes sustancias tales como proteínas, fosfatos, iones hidroxilos y fluoruros (Martinez Valencia et al., 2008, Kothapalli et al., 2004, Akazawa et al., 1998, Vega, 1998, Räsänem et al., 1997).

En trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio, en el marco de proyectos de investigación aprobados, se ensayaron técnicas de síntesis química pero se encontraron dificultades, tanto para lograr el pH requerido como para obtener la fase pretendida. Por consiguiente, resultó interesante profundizar estos estudios a fines de analizar la precipitación en distintas condiciones para obtener una sustancia con las características deseadas para lograr el objetivo perseguido.

Sobre la base de estos antecedentes se proyecta en este trabajo de tesis lograr la eliminación del ión F^- mediante el fenómeno de adsorción sobre **hidroxiapatita sintética (s-HAp)**, obtenida en nuestro laboratorio.

1.2 Objetivos

Este trabajo tiene como principal objetivo lograr la producción de un material, la hidroxiapatita sintética (s-HAp), que permita retener el flúor presente en el agua, y de esta manera brindar una solución a la problemática que afecta a una gran parte de nuestro país, en la que el suministro de agua proviene de napas subterráneas contaminadas con este ión.

Para lograr este objetivo principal, se propusieron los siguientes objetivos particulares:

- ✓ Producir s-HAp en condiciones controladas, para obtener una sustancia estable y adecuada para la remoción de los iones F^- del agua destinada a consumo humano.

- ✓ Realizar la caracterización físico-química de la s-HAp obtenida, mediante estudios de espectroscopia vibracional, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X y determinación del área superficial.
- ✓ Estudiar la influencia de las variables operativas en el proceso de adsorción del ión F^- presente en el agua sobre s-HAp.
- ✓ Estudiar la cinética del proceso de adsorción.
- ✓ Establecer un modelo apropiado para el equilibrio del proceso de adsorción y determinar sus parámetros

1.3 Estructura del trabajo

El presente trabajo de tesis fue diagramado en 6 capítulos, según la siguiente secuencia.

En el presente capítulo (Cap.1) se realiza una introducción al tema, presentando y describiendo el problema como así también las dos sustancias actoras principales, en el estudio a abordar y se plantean los objetivos.

En el capítulo 2 se realiza una presentación de los fundamentos teóricos relacionados con este trabajo.

En el capítulo 3 se describen los equipos y las técnicas experimentales aplicados.

En el capítulo 4 se exponen los resultados de las experiencias realizadas para obtener y caracterizar la s-HAp.

En el capítulo 5 se muestran los resultados de las experiencias de adsorción, de la influencia de las variables sobre la adsorción, de la cinética y del equilibrio.

Finalmente, se presentan las conclusiones a las que se han arribado en este trabajo.



CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo, se describe el fenómeno de adsorción, proceso empleado en este trabajo para la eliminación del ión F^- del agua usando hidroxiapatita sintética (s-HAp) como medio adsorbente, seguido de un análisis del parámetro físico más importante del adsorbente, que a los efectos de este trabajo, es la superficie específica. A continuación se realiza la presentación de las técnicas seleccionadas para caracterizar a la hidroxiapatita. Por último se describen los métodos de síntesis de la hidroxiapatita y los factores que influyen en el proceso.

2.1 Adsorción a partir de soluciones líquidas

2.1.1 Generalidades

La adsorción es el fenómeno que tiene lugar cuando átomos o moléculas de un fluido se fijan sobre una superficie sólida o se concentran sobre una interfase. La adsorción de una especie presente en una fase gaseosa sobre un sólido tiene diferencias significativas con la adsorción de una especie presente en una fase líquida. En el caso de gases el único evento que tiene lugar es la transferencia de moléculas desde la fase gaseosa a la superficie del sólido, mientras que en el caso de líquidos existe una asociación de dos procesos: la transferencia de una molécula disuelta j a una superficie puede tener lugar solamente si un volumen equivalente del solvente es transferido en sentido opuesto (Vega, 1998). Esto se esquematiza en la **Figura 2.1**.

Por esta causa se puede considerar a la adsorción de soluciones líquidas como un fenómeno de intercambio y experimentalmente sólo se pueden medir las magnitudes de ambos procesos conjuntos.

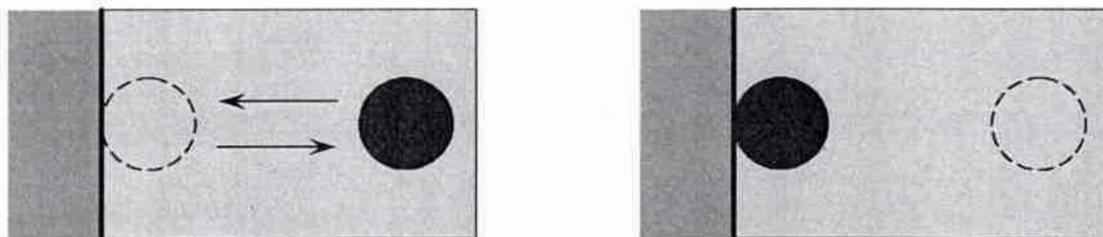


Figura 2.1. Fenómeno de intercambio de una molécula disuelta con un volumen equivalente de solvente en el proceso de adsorción a partir de soluciones líquidas.

Este fenómeno de intercambio tiene dos consecuencias. La primera es de naturaleza analítica y tiene que ver con la forma en que son medidas las cantidades adsorbidas. Para el caso de gases estas cantidades se miden simplemente por disminución de la presión parcial, sin embargo para la adsorción de una sustancia j desde una solución líquida, el cambio en la concentración de j no sólo se determina por su agotamiento en la solución sino también por la reaparición de solvente. No puede medirse, por lo tanto, una adsorción individual sino lo que puede llamarse “exceso de adsorción superficial”. La segunda consecuencia, concierne a las fuerzas impulsoras de la adsorción. En el caso de gases, la atracción entre la superficie y la molécula que se adsorbe es la única razón para que se produzca la adsorción. Mientras que, en el caso de líquidos, el éxito del intercambio dependerá de la afinidad relativa que tenga j por el solvente o por el adsorbente. En algunos casos, para un mismo adsorbente, las moléculas pueden adsorberse muy fuertemente desde un solvente pero débilmente desde otro (Vega, 1998).

En este trabajo se estudia la adsorción del ión F^- presente en una fase líquida,

La adsorción es un fenómeno superficial, y por lo tanto depende de la superficie específica (área por unidad de masa) expuesta del adsorbente. Evidentemente, si tenemos dos materiales del mismo peso, uno sumamente compacto y otro altamente poroso, la superficie expuesta es mucho mayor en el segundo caso, por lo que deberá esperarse una adsorción mucho mayor.

Dada una fase cualquiera las propiedades de las partículas ubicadas a muy corta distancia de su superficie, deben ser diferentes de las que se encuentran en el seno de la fase. Esto define una energía superficial, que es la responsable de los llamados

fenómenos de superficie (tensión interfacial, capilaridad, adsorción, etc.) (Bologna, 1999).

La interfase originada al poner en contacto dos fases insolubles, se caracteriza idealmente por un plano de separación entre ellas. Una interfase alcanza su equilibrio, a presión y temperatura constante, haciendo mínimo el intercambio de energía libre asociado a su formación. Esto implica un acomodamiento de la estructura superficial a la condición de mínimo en el cambio de energía interna correspondiente. De esta manera, en una interfase sólido-solución, las moléculas del componente que está en la solución (*adsorbato*) tienden a saturar los enlaces residuales de la superficie, para lo cual su concentración en el plano del sólido (*adsorbente*) crece con respecto a la de la solución, este aumento del adsorbato en el plano del sólido constituye el fenómeno de adsorción (Arvia, 1981).

La adsorción ocurre con una disminución de energía libre y es un proceso exotérmico, mientras que el fenómeno inverso, la desorción, es un proceso endotérmico.

Los fluidos pueden adsorberse de dos modos distintos. En uno de ellos, llamado "adsorción física" o "fisisorción" o de Van der Waals, las moléculas de adsorbato simplemente se concentran sobre la superficie sólida. En este caso la interacción fluido-sólido es débil e involucra fuerzas de atracción del tipo de Van der Waals o fuerzas de dispersión, del tipo responsable de la cohesión de los líquidos donde no hay uniones hidrógeno, por lo tanto las valencias libres no están satisfechas y la energía superficial no está reducida a su mínimo.

El otro tipo de adsorción, denominado "adsorción química" o "quimisorción", se caracteriza porque las fuerzas de atracción entre el sólido y el fluido son vigorosas, del tipo de las fuerzas de enlace de valencia y existe reacción química entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida. La molécula o átomo del fluido forma un compuesto superficial de estequiometría indefinida (Smith, 1980). En la **Tabla 2.1** pueden apreciarse las características más importantes de los dos tipos de adsorción.

En una contribución a la teoría de la adsorción, Taylor (1930) sugirió que una adsorción no se efectúa sobre la superficie sólida entera, sino sobre sitios o centros activos. Visualizó estos sitios como átomos insaturados que eran el resultado de las

irregularidades de la superficie, dislocaciones, bordes de cristales y grietas a lo largo de los límites del grano.

Tabla 2.1. Características más sobresalientes de los dos tipos de adsorción (Smith, 1980).

CARACTERÍSTICAS	ADSORCIÓN FÍSICA	ADSORCIÓN QUÍMICA
Calor de adsorción	Pequeño y del mismo orden que el de la condensación (0,5 – 5 Kcal/gmol). Disminuye con el aumento de temperatura.	Grande y del mismo orden que el calor de reacción.
Velocidad de adsorción	Rápida a bajas temperaturas. Controlada por la transferencia de masa. El proceso es reversible.	Despreciable a bajas temperaturas. Controlada por reacción superficial.
Desorción	Ocurre sin cambio de composición.	Puede estar acompañados de cambios químicos
Especificidad	Baja Toda la superficie está dispuesta para la adsorción	Alta. Está limitada a ciertos "centros o sitios activos" de la superficie.
Calor de adsorción	Disminuye con el aumento de temperatura	Alto.
Energía de activación	Baja. Casí despreciable (Menor a 1 Kcal/gmol)	Alta. Corresponde a una reacción química.
Adsorción por encima de la temperatura crítica	No ocurre.	Sin restricción
Adsorción a bajas presiones parciales	Pequeña.	Grande.
Adsorción a altas presiones parciales	Grande. Puede llegar a cantidades ilimitadas	Aumenta limitado a una monocapa.
Cubrimiento de la superficie	Completo y extensible a multicapas. Puede ocurrir Ads. Fca. sobre una capa quimiadsorbida o conjuntamente con esta última.	Incompleto y limitado a una monocapa.
Cantidad adsorbida por unidad de masa	Alta	Baja
Sólidos que actúan como adsorbente	Todos	Algunos
Fuerzas de atracción entre el fluido y el sólido	Débiles	Fuertes
Usos e importancia	En la determinación del área específica y tamaño de poros de los sólidos.	En la determinación del área activa y dilucidación de la cinética de las reacciones superficiales

En general la adsorción del ión F⁻ sobre la s-HAp puede ser física, química o combinación de ambas, dependiendo de las condiciones operativas. Como por ejemplo el pH: si es bajo la superficie está cargada positivamente y prevalece la química, mientras que si es alto la carga superficial es menor y por lo tanto las fuerzas de interacción son menores y prevalece la adsorción física (Sairam Sundaram et al., 2009).

Dado que el fenómeno de adsorción se lleva a cabo en la superficie del sólido, el conocimiento de la cantidad de moléculas adsorbidas en esta superficie en el equilibrio es de gran importancia. El sistema de adsorción está constituido por un fluido (líquido) que es una reserva de moléculas por transformar o ya transformadas y una superficie (sólido). La concentración de la sustancia adsorbida se relaciona con la concentración de la sustancia en la fase líquida. Para encontrar esta relación se pone en contacto una cierta cantidad de un líquido que contiene la sustancia que se adsorbe, con el sólido. Parte de la sustancia se adsorberá en la superficie del sólido y parte quedará en la fase líquida. Cuando la adsorción se ha completado y se alcanza el equilibrio, la relación entre la concentración de la sustancia adsorbida y la concentración de la sustancia en la solución con la que está en equilibrio a temperatura constante se denomina *isoterma de adsorción* (Smith, 1980).

2.2 Modelos de isotermas de adsorción

Existen diferentes modelos matemáticos para describir las isotermas de adsorción, que responden a distintas teorías, cada uno con sus características propias aunque relacionados entre sí. Cada teoría se encuentra vinculada con las energías libres puestas en juego, con la formación de mono o multicapas, con las interacciones adsorbato-adsorbente, etc.

Entre ellas se puede citar las siguientes:

Modelo o Teoría de Langmuir

En el momento en que fue derivada esta isoterma no había una clara diferenciación entre adsorción física y química, por lo cual pretendió explicar el fenómeno de adsorción en general. Se asienta en las siguientes suposiciones:

- ✓ La adsorción ocurre solamente en una monocapa.
- ✓ No hay ningún tipo de interacción entre las moléculas adsorbidas.
- ✓ La superficie es completamente homogénea.
- ✓ El mecanismo de adsorción es igual para todas las moléculas.
- ✓ El equilibrio adsorción-desorción es similar al que ocurre en el proceso de vaporización-condensación.

Se basa en el planteo de un equilibrio dinámico entre la velocidad a la cual las moléculas del fluido chocan con la superficie sólida y permanecen en ella una cierta cantidad de tiempo y la velocidad a la que las moléculas se desprenden de la superficie (Caballero Suárez, 2002).

En la **Figura 2.2** se presenta una isoterma de adsorción típica de Langmuir en este caso, donde en ordenadas se expresa el grado o fracción de recubrimiento (θ), definido como la relación entre la cantidad de soluto adsorbida (adsorbato) y la cantidad máxima que la superficie del adsorbente puede adsorber, ($\theta = x/x_{\max}$), y en abscisas se representa la concentración del adsorbato en el líquido.

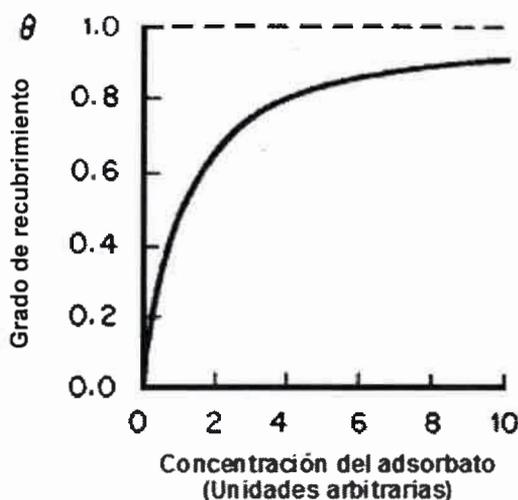


Figura 2.2. Isotherma de adsorción de Langmuir.

Para la interfase sólido-líquido, el equilibrio de adsorción se describe como un fenómeno en términos de una función empírica, de la forma $v = f(C, T)$, siendo v la cantidad de sustancia adsorbida, C la concentración de dicha sustancia en solución y T la temperatura (Arvia, 1981).

La ecuación de estado de las partículas adsorbidas se representa generalmente bajo la forma de una isoterma de adsorción (Adamson, 1990).

Modelo o Teoría de B.E.T. (Brunauer, Emmet y Teller)

La teoría de B.E.T. para la adsorción en multicapas, es una generalización de la teoría de Langmuir. Langmuir formuló el concepto clave para el tratamiento cuantitativo de las adsorciones física y química. Aunque su trabajo estaba dedicado a la quimisorción, Brunauer, Emmet y Teller emplearon exitosamente sus conceptos para obtener una valiosa relación entre el volumen de un gas físicamente adsorbido y el área superficial total del adsorbente, permitiendo de esta manera la determinación de la superficie específica del adsorbente (Smith 1980). Esta teoría tiene la gran ventaja de cubrir prácticamente todo el rango de presión.

Las suposiciones en las que se basa son las siguientes:

- ✓ La adsorción se produce en capas superpuestas de moléculas.
- ✓ No hay adsorción preferente en ningún punto de la superficie.
- ✓ Las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí.
- ✓ Se supone un mecanismo determinado para la primera capa y otro distinto para las demás, siendo igual mecanismo para las capas segunda en adelante.

Para el desarrollo de la ecuación de BET se plantea el mismo tipo de equilibrio dinámico que el utilizado en Langmuir solamente que ahora se generaliza para infinitas capas (Caballero Suárez, 2002; Weber, 1979).

Modelo o Teoría de Temkin

En este modelo se elimina la suposición realizada por Langmuir, sobre la equivalencia energética de los sitios. Supone una disminución lineal del calor de adsorción con el grado de recubrimiento (Izquierdo, 2004).

Modelo o Teoría de Freundlich

Al igual que en la teoría de Temkin considera la variación de la energía libre de adsorción con el grado de recubrimiento, pero considerando una disminución logarítmica del calor de adsorción, en lugar de lineal (Izquierdo, 2004).

2.3 Desarrollo del modelo seleccionado: Modelo de Langmuir

Se aplicará en este trabajo el modelo (isoterma) de **Langmuir**, ya que según la bibliografía disponible (Sairam Sundaram et al., 2008; Gasser et al., 1994; Yin G. et al., 2002; Bologna et al., 1999; Vega, 1998; Akazawa et al. 1998), es el que representa adecuadamente los fenómenos de adsorción sobre hidroxiapatita.

El modelo de Langmuir es aceptable para la adsorción a bajas presiones. A altas presiones los valores experimentales se desvían del comportamiento predicho por el modelo.

La derivación original de la Isooterma de Langmuir (Bologna et al., 1999), considera la adsorción del adsorbato sobre una superficie que contiene un número S^0 de sitios totales, de los cuales (SA) sitios están ocupados por el adsorbato A y S_1 sitios están libres, o sea:

$$S_1 = S^0 - (SA) \quad (2.1)$$

Se considera que ocurre la siguiente reacción:



En la cual la velocidad de reacción directa, r_a (adsorción) crece proporcionalmente con:

- La concentración del adsorbato: A
- La superficie no ocupada: S_1

por lo que puede expresarse como:

$$r_a = k_1 S_1 A \quad (2.3)$$

Donde k_1 es la constante específica de la velocidad de reacción directa, que depende de la temperatura.

Mientras que la velocidad de reacción inversa (desorción), r_d depende directamente de:

- La superficie ocupada por el adsorbato: (SA)

Por esto, puede expresarse de la siguiente manera:

$$r_d = k_{-1} (SA) \quad (2.4)$$

Donde k_{-1} es la constante específica de la velocidad de reacción inversa.

Cuando se alcanza el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción son iguales, por lo que la expresión que representa el fenómeno de equilibrio de adsorción según Langmuir es:

$$k_1 S_1 A = k_{-1}(SA) \quad (2.5)$$

Remplazando S_1 de la ecuación (2.1)

$$k_1(S^0 - (SA)) A = k_{-1}(SA) \quad (2.6)$$

Dividiendo la ec. 2.6 miembro a miembro por S^0 y definiendo la variable θ , conocida como fracción de la superficie cubierta o grado de cubrimiento.

$$\theta = (SA)/S^0 \quad (2.7)$$

Con esto la ecuación (2.6) queda:

$$k_1 (1-\theta)A = k_{-1}\theta \quad (2.8)$$

Ordenando está última ecuación, se tiene:

$$(k_1/k_{-1}) A = \theta / (1-\theta) \quad (2.9)$$

La relación de constantes k_1 / k_{-1} representa la constante de equilibrio de adsorción K_1 .

Entonces, la isoterma de Langmuir queda expresada como:

$$K_1 A = \theta / (1-\theta) \quad (2.10)$$

Esta ecuación implica que una gráfica de $\theta/(1-\theta)$ en función de la concentración del adsorbato A en la solución debe dar una línea recta (a una dada temperatura). Tomando como ejemplo concentraciones del adsorbato en el rango 0-0,01(M) y un valor de $K_1 = 1.500$ se obtiene la **Figura 2.3**.

Reordenando (2.10), se obtiene:

$$\theta = A K_1 / (1 + A K_1) \tag{2.11}$$

Si se grafica esta ecuación para las mismas condiciones que para la **Figura 2.3** se obtiene una representación típica de la Isoterma de Langmuir (**Figura 2.2**), la cual se muestra en la **Figura 2.4**. Este grafico indica la forma usual de representar resultados experimentales, donde θ se relaciona con alguna variable que represente una cantidad de material adsorbido por gramo de material adsorbente.

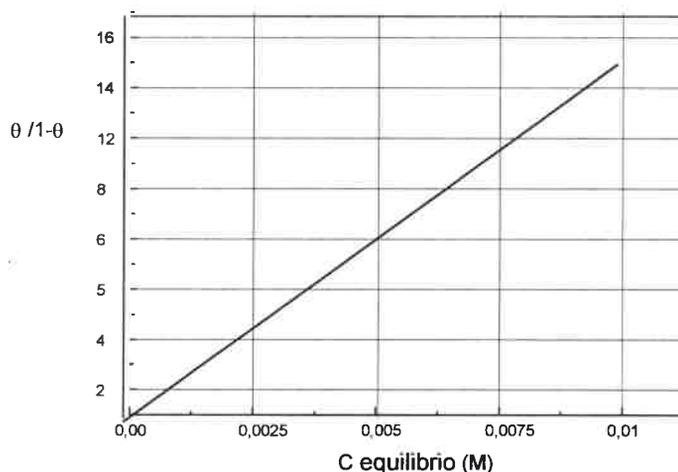


Figura 2.3. Isoterma de Langmuir. Representación gráfica de la linealidad que existe entre el grado de recubrimiento y la concentración de equilibrio.

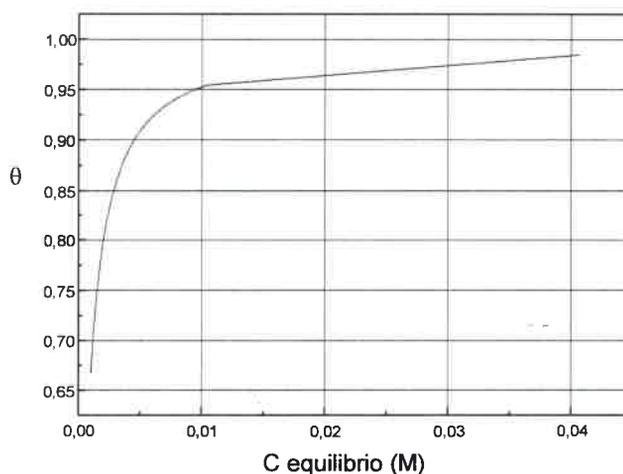


Figura 2.4. Forma típica de una Isoterma según el modelo de Langmuir

2.4 Propiedades Físico-Químicas

Las características de adsorción sobre hidroxiapatita están gobernadas por la naturaleza físico-química de la superficie sólida, la cual está influenciada por el tamaño de los cristales, la superficie específica, la estructura de los poros, la morfología de las partículas y los grupos químicos superficiales (Akazawa et al. 1998).

2.4.1 Superficie específica

La superficie específica ó área superficial de un sólido tiene un efecto muy importante sobre su actividad como adsorbente y sobre la cantidad de sustancia adsorbida (Abrego Garrues et al., 2010; Gasser et al., 1993). En la mayor parte de los casos, para que resulten efectivos los adsorbentes deben tener áreas superficiales del orden de 5 a 1000 m²/g (Tascon, 2012, Rodriguez, 2012, Ricci, 2010, Knappe et al., 2007, Smith, 1980).

La superficie puede ser externa o interna. La primera es la que constituye el límite físico del sólido. Cuando se desea que esta juegue un papel importante en el fenómeno de adsorción se recurre a la utilización del material en forma de polvo muy fino. Esta superficie exterior nunca es del todo regular a escala molecular, consta de numerosas rugosidades, prominencias y defectos que la hacen mayor de lo que podría calcularse macroscópicamente a partir de los datos geométricos. La superficie interna corresponde a los poros y/o fallas que tenga el material. El sistema de poros puede ser muy extenso, llegando a ser en ocasiones su superficie de varios órdenes de magnitud superior a la superficie externa. El tamaño de los poros, y en particular su diámetro, es muy variable. El tamaño de los poros posee considerable importancia, ya que es preciso que las moléculas de adsorbato puedan pasar a través de los mismos (Martinez Navarrette et al., 1998).

La superficie específica es la suma de las superficies exterior e interior del material por unidad de masa, expresada en m²/g.

La dependencia entre la velocidad de adsorción y la superficie específica, impone la necesidad de contar con un método confiable para la medición de esta superficie. De

otra forma no sería posible comparar diferentes adsorbentes (cuyas áreas fueran diferentes) para evaluar la actividad intrínseca por unidad de superficie (Smith, 1980).

Para el cálculo de la superficie específica S_g , es necesario determinar el valor del volumen de la monocapa del fluido (v_m) que cubre toda la superficie, el cual puede calcularse por medio de las isothermas de B.E.T. (Brunauer, Emmet y Teller). Conocido v_m , el número de moléculas de la monocapa N_m se determina, mediante:

$$N_m = v_m \cdot N^\circ / V_m \quad (2.12)$$

dónde:

N° : número de Avogrado (moléculas/mol)

V_m : volumen molar (cm^3/mol)

Si conocemos el valor de la sección transversal ocupada por cada molécula, σ , el cálculo de la superficie que cubre una monocapa de adsorbato, S_m , es inmediato:

$$S_m = N_m \cdot \sigma \quad (2.13)$$

El valor que se utiliza en la práctica es S_g , la superficie específica expresada por unidad de masa, que se obtiene dividiendo S por el peso de la muestra ensayada, W :

$$S_g = S / W \quad (2.14)$$

El valor de σ ha sido objeto de considerables investigaciones. Una de las ecuaciones propuestas es:

$$\sigma = 1,09 [M/N^\circ \cdot \rho]^{2/3} \quad (2.15)$$

donde M es el peso molecular y ρ la densidad de las moléculas adsorbidas. El término entre corchetes representa el volumen de una molécula adsorbida. La densidad normalmente se toma como la del fluido puro a la temperatura del experimento de adsorción (Jimenez, 2006).

En teoría, las mediciones de adsorción pueden hacerse con diferentes gases. Sin embargo, se ha encontrado que aun cuando los valores σ se calculan con la ecuación anterior, para cada gas que se use, los resultados son algo diferentes. Por lo tanto ha

sido costumbre emplear el nitrógeno en su punto de ebullición normal (-195,8 °C) como sustancia patrón (Bottani et al., 2006; Smith, 1980).

2.4.2 Estructura molecular

El estudio de la estructura molecular a través de los grupos funcionales presentes en un sólido, se realiza en general mediante la técnica de espectroscopia infrarroja (IR). Esta técnica se basa en la forma de interaccionar la materia con la energía (O'Connors, 1977). La energía puede ser absorbida, puede ser dispersada o puede atravesar la muestra sin interaccionar con ella. Para algunos tipos de energía, una sustancia puede ser muy transparente, esto es transmitir toda la energía. Para otros tipos de energía, en cambio, la sustancia puede ofrecer una fuerte interacción absorbiendo la mayor parte (O'Connors, 1977). Cuando la radiación infrarroja incide sobre una molécula, produce cambios en las vibraciones moleculares. La energía que se requiere para que las moléculas pasen de su estado fundamental de vibración (energía vibracional mínima) al primer estado excitado de vibración, es del orden de a 1 a 10 Kcal/mol. Esta es la energía propia de la radiación electromagnética en la zona del infrarrojo, es decir, del intervalo de radiación de longitud de onda comprendidos entre 25 y 2,5 μ , que corresponde a una frecuencia expresadas en forma de número de ondas por centímetro, comprendidos entre 400 y 4.000 cm^{-1} , que es la unidad más usada en la espectroscopia infrarroja (McMurry, 2008; Pando Ramos & Martín Madero, 1979). La región infrarroja del espectro abarca desde el final de la zona superior de la región visible, aproximadamente 13,33 cm^{-1} hasta la región de microondas cerca de los 25 cm^{-1} . La parte de esta región generalmente usada para los estudios de estructura, está comprendida entre 4000 y 625 cm^{-1} . Esto se debe principalmente al costo y diseño de los instrumentos y al hecho de que la mayor parte de la información útil puede obtenerse en esta región (Pasto & Johnson, 2003).

Los espectrómetros trazan una gráfica (espectro IR) del porcentajes de transmisión (transmitancia) de la radiación IR llegada a la muestra de sustancia en estudio, en función de la longitud de onda y/o de la frecuencia de vibración. En general se representa en ordenada la transmitancia y en abscisas la longitud de onda o el número de ondas (frecuencia). En las zonas donde hay absorción se producen mínimos en la curva (que corresponden a máximos de absorción), denominados bandas (McMurry, 2008, Pando Ramos & Martín Madero, 1979).

El estudio de esas bandas es lo que permite esclarecer la estructura de los compuestos.

El espectro infrarrojo es tan importante como el punto de fusión para caracterizar una sustancia pura. Por ello la espectroscopia infrarroja ha llegado a ser una técnica muy utilizada por químicos y analistas.

2.4.3 Cristalinidad por difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más utilizadas para el estudio de materiales sólidos que identifica las sustancias presentes en la muestra así como su estado cristalino (Alejandre Sanchez, 2002). Esta técnica permite determinar la naturaleza amorfa o cristalina de los materiales y no es aplicable a soluciones, sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos ni a gases.

Los materiales sólidos pueden presentar una estructura cristalina o amorfa. Un sólido cristalino se caracteriza principalmente por tener un ordenamiento repetitivo y un sólido amorfo se identifica por no existir ordenamiento atómico a largo alcance.

La DRX es uno de los fenómenos físicos que se producen cuando un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, interacciona con un material cristalino.

El experimento de DRX, consiste en hacer incidir rayos X sobre la muestra a estudiar. Los rayos X, al chocar con la distribución tridimensional de la estructura ordenada, hacen que los electrones que encuentra en su trayectoria vibren con una frecuencia de la radiación X incidente. Estos electrones vibrantes absorben parte de la energía de los rayos X y actuando como fuente de nuevos frentes de onda emiten (dispersan) esta energía como radiación X de la misma frecuencia y longitud de onda. En general las ondas dispersadas interfieren destructivamente, pero en algunas direcciones específicas se refuerzan entre sí para producir un efecto de dispersión cooperativo que recibe el nombre de difracción (Cortes Hernandez et al. 2006). Un sensor detecta los rayos X reflejados, generando un diagrama donde se encuentran estas reflexiones producidas por la muestra analizada.

Un experimento de difracción tiene como objetivo la obtención de un patrón de difracción, el cual refleja las características estructurales y microestructurales de un

material. Este diagrama de difracción de rayos X que se obtiene, se denomina difractograma (Orta Amaro, 2007). Es decir, un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción, obteniéndose una serie de picos. Las intensidades se toman como altura de los picos.

La identificación de las fases depende principalmente de las posiciones de los picos y de sus intensidades relativas (Alejandre Sanchez, 2002). Picos de mayor intensidad implican sólidos más cristalinos y picos más anchos indican tamaños de cristalitas menores (Martinez-Valencia et al., 2008).

La cristalinidad de un sólido puede describirse por un ordenamiento atómico sistemático y regular en su estructura. El grado de cristalinidad puede variar desde completamente amorfo a totalmente cristalino. La cristalinidad está ligada a las propiedades de resistencia, rigidez, resistencia a la disolución y estabilidad dimensional. Las zonas amorfas de un sólido están asociadas a la flexibilidad y a la elasticidad del material (Brown et al., 2004).

2.4.4 Caracterización superficial: morfología de los cristales

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), comúnmente conocido como SEM por su sigla en inglés, se utiliza para realizar la caracterización superficial (textura, tamaño y forma) de los materiales. En el microscopio electrónico de barrido se construyen imágenes y contrastes aprovechando la emisión de electrones (electrones secundarios) de una muestra, cuando sobre ella incide un haz enfocado de electrones de alta energía. La muestra emite también rayos X, los cuales pueden ser analizados para obtener información sobre la composición del material. Cada señal obtenida del SEM es captada por un detector apropiado. Los electrones emitidos por la interacción del haz incidente y la muestra son colectados por los correspondientes detectores para producir una señal eléctrica, la cual se utiliza para modular la intensidad de un haz de electrones que incide en la pantalla de un tubo de rayos catódicos (TRC) de manera que mediante un barrido sincronizado del haz incidente en la superficie de la muestra y del haz incidente en la pantalla del TRC, se produce una imagen de la muestra. La emisión de electrones y de rayos X de la muestra se origina por las colisiones de electrones del haz incidente con electrones de los átomos del material en estudio.

La técnica SEM presenta la ventaja de que permite observar lo que se está analizando, mientras se obtienen imágenes del material en estudio. Tiene una resolución entre 0,01 y 10 μm .

2.5 Método de síntesis de hidroxiapatita (s-HAp)

Existen diversas formas de sintetizar partículas de s-HAp. Pueden obtenerse en condiciones de presión, temperatura, concentración y pH variables (Liu et al., 2003). Se ha logrado producirla a través de metodologías diferentes, siendo las más importantes (Kothapalli et al., 2004):

- ✓ Reacción en fase sólida
- ✓ Método sol-gel
- ✓ Métodos hidrotérmicos
- ✓ Método de precipitación húmeda (reacción de precipitación)

Las técnicas en fase sólida y sol-gel producen materiales de baja cristalinidad y estabilidad térmica (Zhang et al., 2002). El método sol-gel tiene la desventaja de una posible hidrólisis del fosfato y alto costo de las materias primas. Los procedimientos empleados en los métodos hidrotérmicos y en fase sólida son relativamente complicados y las temperaturas involucradas son comparativamente altas (Kothapalli et al., 2004, Liu et al., 2003).

La técnica de precipitación húmeda es ventajosa porque el material resultante es un precipitado puro, homogéneo y con buena cristalinidad (Akazawa & Kodaira, 1996, Raynaud et al., 2002, Kothapalli et al., 2004, Perie, 2005). Además es una metodología simple, de bajo costo y de fácil aplicación en la producción industrial (Castro et al., 2012).

Por estas razones y teniendo en cuenta los medios disponibles en nuestro laboratorio se optó por la precipitación húmeda para la producción de s-HAp.

2.5.1 Precipitación húmeda (reacción de precipitación)

La reacción de precipitación es un tipo común de reacción en disolución húmeda que se caracteriza por la formación de un producto insoluble o precipitado.

Los precipitados formados presentan enormes variaciones con respecto al tamaño de partícula. En algunos casos, las partículas individuales son tan pequeñas (10^{-7} a 10^{-4} cm) que no se ven a simple vista. Esto ocasiona que tiendan a quedar suspendidas indefinidamente y no puedan separarse por ninguno de los dispositivos filtrantes corrientes. Un sistema sólido-líquido de esta clase recibe el nombre de solución coloidal (Skoog & Holler, 1980).

En contraposición, otros precipitados se forman dando lugar a partículas discretas que pueden llegar a tener dimensiones importantes, de hasta varias décimas de milímetro. Estas partículas tienden a sedimentar espontáneamente y pueden filtrarse con facilidad. La dispersión temporal de estas partículas en el medio recibe el nombre de suspensión cristalina.

El tamaño de las partículas de un precipitado está determinado por las condiciones operativas: temperatura, concentración y solubilidad de los reactivos y la velocidad con la que se mezclan. El efecto total de estas variables se puede relacionar, al menos cualitativamente, con una propiedad del sistema denominada *sobresaturación relativa*:

$$\text{Sobresaturación relativa} = \frac{C - S}{S} \quad (2.16)$$

En esta ecuación C es la concentración del reactivo o soluto en cualquier momento en la solución líquida, y S es su concentración de equilibrio en una solución saturada (solubilidad) (Sánchez Batanero & Sanz Mendel, 1985).

Con frecuencia las reacciones de precipitación son tan lentas que aún cuando se agregue gota a gota el reactivo que actúa como agente precipitante, puede producirse algo de sobresaturación. Pruebas experimentales indican que el tamaño de la partícula de un precipitado varía inversamente con el grado de sobresaturación relativa promedio durante la adición del reactivo. Así, cuando la sobresaturación relativa promedio es grande el precipitado tiende a ser coloidal, mientras que si es baja, es más probable que se forme un sólido cristalino (Skoog et al., 2001).

2.5.1.1 Etapas en la formación de los precipitados

La formación de una fase sólida a partir de una solución tiene lugar en dos etapas. La primera se denomina *nucleación o de formación de núcleos*, y la segunda de *crecimiento de las partículas*. El tamaño final de las partículas depende de las velocidades relativas con que tienen lugar estos dos procesos competitivos.

Nucleación. Para todo precipitado, existe un número mínimo de iones o de moléculas necesario para que se produzca una segunda fase estable en contacto con la solución. Esto es, mientras no se reúna este número mínimo de iones o moléculas en una cierta disposición ordenada, no puede formarse en la solución una fase sólida con un tiempo de existencia finito. Se designa esta partícula estable de tamaño mínimo con el nombre de núcleo. El primer paso de la formación de un precipitado debe consistir, evidentemente, en la generación de muchos de tales núcleos. Para un compuesto iónico insoluble AB, la formación de núcleos implica una reacción que se puede escribir como sigue:



Donde n es el número mínimo de iones de A^+ y de B^- que tienen que combinarse para producir la partícula estable $(AB)_n$.

La velocidad a la cual se forman los núcleos en el seno de una solución depende del grado de sobresaturación. Si es bajo la velocidad será pequeña; pudiendo incluso tender a cero. En una solución altamente sobresaturada la velocidad de nucleación llega a ser muy elevada. Las evidencias experimentales sugieren que la velocidad aumenta en forma potencial con la sobresaturación. Esto es:

$$\text{velocidad de nucleación} = \frac{k(C - S)^x}{S} \quad (2.18)$$

Donde k y x son constantes, siendo x mayor que la unidad.

La curva que representa a esta función se da en la **Figura 2.5**. En esta curva se observa que hay un campo de sobresaturación baja para el cual la velocidad de nucleación es esencialmente igual a cero. La sobresaturación que corresponde a la

porción rápidamente creciente de la curva de nucleación indica regiones en las que tiene lugar una formación muy rápida de núcleos.

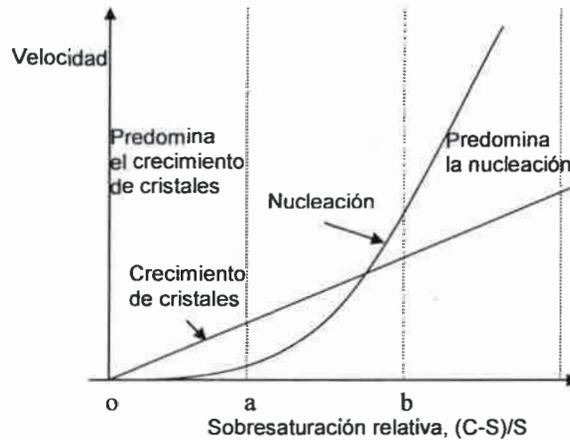
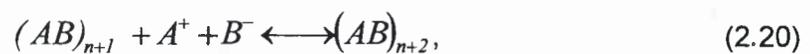


Figura 2.5. Efecto de la sobresaturación relativa sobre el proceso de precipitación

Crecimiento de las partículas. El segundo proceso que tiene lugar en la precipitación es el crecimiento de las partículas ya formadas en la solución. Este crecimiento sólo puede empezar cuando están presentes núcleos u otros gérmenes cristalinos. Para el caso de un sólido iónico el proceso consiste en la deposición de cationes y de aniones en los puntos adecuados:



El crecimiento de las partículas se puede seguir experimentalmente con facilidad, por lo cual este proceso es conocido con mucho más detalle que el de nucleación. Se ha hallado que la velocidad de crecimiento es directamente proporcional a la sobresaturación, esto es:

$$\text{velocidad de crecimiento} = \frac{k'(C-S)}{A S} \quad (2.21)$$

Dónde: A , es el área de sólido (precipitado) y k' , es una constante característica de cada precipitado particular. La representación gráfica de la velocidad de crecimiento en función de la sobresaturación, como se indica en la **Figura 2.5**, resulta ser aproximadamente una línea recta.

2.5.1.2 Características del proceso de precipitación

Cuando en el proceso de precipitación, el reactivo añadido a la solución da lugar a su sobresaturación y esta llega a ser suficientemente grande (mayor que a en la **Figura 2.5**) la nucleación tiene lugar con velocidad apreciable. Si la sobresaturación originada por la adición de un reactivo no es muy grande, el número de núcleos formados en un tiempo dado será relativamente pequeño. Por el contrario, si se ha alcanzado un grado de sobresaturación muy elevado, la velocidad de nucleación será muy rápida y se formará un gran número de núcleos. La adición posterior de reactivo volverá a causar, por lo menos momentáneamente, un estado de sobresaturación que se aliviará ya sea por la formación de más núcleos o por el crecimiento de los previamente formados. Cuál de estos dos procesos predomine vendrá determinado por el grado de sobresaturación: si es pequeño, (por ejemplo, entre o y a en la **Figura 2.5**) la velocidad de nucleación será despreciable y el proceso más importante será el de crecimiento de los núcleos ya presentes. Mientras que si la sobresaturación llega a ser apreciablemente mayor que b (**Figura 2.5**) la mayor parte del nuevo precipitado formado aparecerá como nuevos núcleos y solo una pequeña parte como crecimiento de los antiguos. No obstante, la velocidad de formación de núcleos aumenta mucho más rápidamente con la sobresaturación que la velocidad de crecimiento.

Este mecanismo justifica adecuadamente las observaciones experimentales relativas a los efectos de la sobresaturación sobre el tamaño de las partículas. Si la sobresaturación se mantiene a un nivel bajo durante toda la precipitación, los núcleos formados, que son relativamente escasos, crecerán dando lugar a un pequeño número de partículas grandes. Por el contrario, con una sobresaturación elevada se formarán inicialmente mucho más núcleos y puede seguir teniendo lugar nucleación durante el proceso completo de precipitación. Como resultado habrá muchos más centros sobre los cuales puede tener lugar el proceso de crecimiento, y ninguna de las partículas llegará a tener un tamaño grande. El efecto neto final será una fase sólida con un

número muy grande de partículas muy pequeñas, en otras palabras, una suspensión coloidal.

De todo lo expuesto, resulta que será posible obtener un precipitado con partículas del tamaño que se desee, yendo desde las dimensiones cristalinas a las coloidales, siempre que se pueda variar la sobresaturación de la solución durante la precipitación.

La sobresaturación de una solución se puede variar modificando la solubilidad del reactivo (S), o su concentración (C) en la solución. La temperatura y la composición del solvente influyen en la primera, mientras que la concentración de los reactivos y la velocidad con que se mezclan afectan el valor de la segunda. Entonces, teóricamente debería ser posible obtener todos los precipitados en forma de sólidos cristalinos fácilmente filtrables, simplemente manteniendo la sobresaturación a un nivel suficientemente bajo. No obstante, en la práctica, ello no es siempre factible. Con reactivos muy insolubles, S es tan pequeña en relación con C que la diferencia $C-S$, es siempre grande a pesar de todos los esfuerzos que se hagan para disminuirla. Los intentos para disminuir suficientemente C como para obtener sobresaturaciones pequeñas obligan a utilizar soluciones tan extremadamente diluidas y a añadir el reactivo a velocidades tan anormalmente bajas, que el proceso deja de ser practicable. Tampoco puede aumentarse suficientemente el valor de S por calentamiento o variando la composición del disolvente para que tenga algún efecto. Como resultado todos los reactivos muy insolubles dan lugar a suspensiones coloidales cuando se obtiene en condiciones que sean prácticas para el trabajo analítico. Sólo con los reactivos más solubles, puede mantenerse la sobresaturación a un nivel suficientemente bajo como para obtener precipitados cristalinos en las condiciones de trabajo (Skoog et al., 2001).

2.5.2 Precipitación de la s-HAp

La reacción de precipitación que permite obtener la s-HAp, está dada por:



Está actualmente reconocido que la cristalización de algunas sales escasamente solubles involucra la formación de fases precursoras metaestables que subsecuentemente se disuelven a medida que transcurre la reacción de precipitación.

En el caso del fosfato de calcio, el cuadro es complicado por el amplio número de fases que pueden participar en las reacciones. Así, la formación inicial de un fosfato de calcio amorfo a mayores valores de pH puede ser seguida de su transformación en hidroxiapatita a través de la formación de fosfato octacálcico ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) que pueden servir como precursor para el crecimiento de HAp (Castro et al. 2012, Monstastruc et al., 2003, Zhang et al., 2002). A medida que se incrementa la acidez de la solución, otras fases precursoras tales como hidrofosfato cálcico dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pueden participar de acuerdo con la regla de Ostwald. Esta predice que la fase menos estable que posee la mayor solubilidad se forma primero durante una precipitación secuencial (Monstastruc et al., 2003).

Las distintas fases de fosfato de calcio pueden estabilizarse o desestabilizarse debido a la presencia de diversos aniones y cationes que no se incorporan significativamente a su red cristalina pero que influyen marcadamente en los procesos de nucleación y su posterior crecimiento (Rodríguez-Lorenzo & Vallet-Reigi, 2000).

Resulta imprescindible para obtener compuestos estables, conocer las condiciones de precipitación de cada compuesto y las transformaciones de fase que puedan ocurrir hasta alcanzar el equilibrio cristal-solución (Vega, 1998).

Cuando se quiere lograr la precipitación de s-HAp a partir de soluciones y seguir la evolución del producto obtenido es necesario tener en cuenta una serie de factores, tales como temperatura, concentración de los componentes (calcio y fosfato), pH, naturaleza y velocidad de agregado de reactivos (Castro et al., 2012; Zhu et al., 2011).

El valor de estos parámetros determina las propiedades termodinámicas y cinéticas de la solución, responsable de la naturaleza y del orden de aparición de las fases del sistema y características del precipitado (pureza, tamaño, textura superficial y área específica) y, en consecuencia, sus propiedades físicas, químicas y mecánicas (Castro et al., 2012, Martínez Valencia et al., 2008, Londoño et al., 2006, Bernache-Assollant et al., 2003).

Estas propiedades, fundamentalmente la superficie específica, son las que influyen en el fenómeno de adsorción, que es el objetivo para el que se realiza la síntesis de esta sustancia.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallan los estudios experimentales que se llevaron a cabo. Se describen los equipos, los elementos y los dispositivos utilizados, así como los procedimientos empleados, tanto en la producción y caracterización del material adsorbente (s-HAp), como en la adsorción del ión F^- .

3.1 Producción de s-HAp

3.1.1 Equipo Experimental

El esquema del equipo utilizado para efectuar la producción de la s-HAp mediante el método de precipitación húmeda, se muestra en la **Figura 3.1**.

Consta básicamente de: reactor, depósito de reactivo, dos baños termostáticos, una bomba de alimentación, dispositivos de medición y control, y un tubo de Nitrógeno.

Reactor

El equipo específico donde se realizó la operación de síntesis de la s-HAp, consiste en un reactor de vidrio Applikon (**Figura 3.2**) de 3,2 L de capacidad, de base cónica, provisto de agitador (para asegurar un buen mezclado) y de un cabezal de acero inoxidable 316 con varias perforaciones para la introducción de la alimentación y del nitrógeno, así como la conexión de los dispositivos de medición y control. El reactor posee un intercambiador de calor, una tubería perforada en forma de L que llega hasta el fondo (para el suministro de nitrógeno), una termocupla que permite monitorear en forma continua la temperatura y un trípode para autosoportarse.

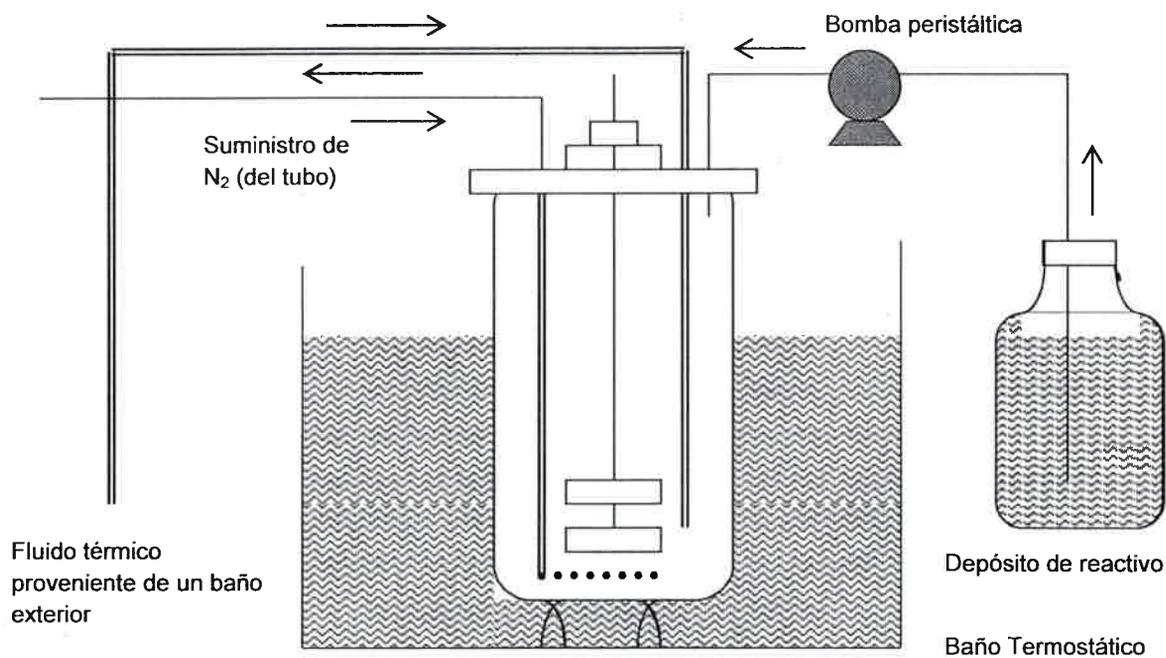


Figura 3.1. Esquema del equipamiento para la producción de s-HAp

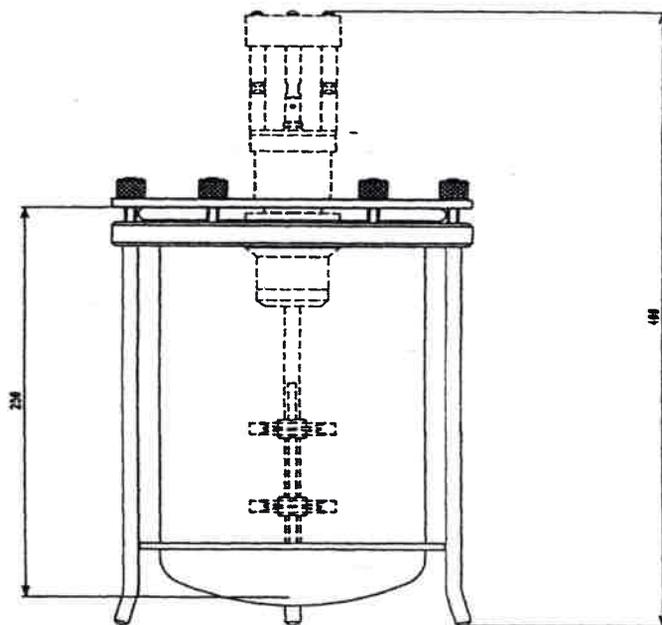


Figura 3.2. Esquema del reactor utilizado en la síntesis de la s-HAp

El cabezal, según puede observarse en la **Figura 3.3**, consta de una perforación central de 28,12 mm, para ensamblar el agitador, una perforación de 19,05 mm, cinco

de 16,8 mm, dos de 12 mm, seis de 10 mm y tres de 6 mm. A través de cada una de estas perforaciones pueden insertarse tuberías, dispositivos de control, purgas y aquellas que no se usen se pueden cerrar con tapas roscadas disponibles para tal fin.

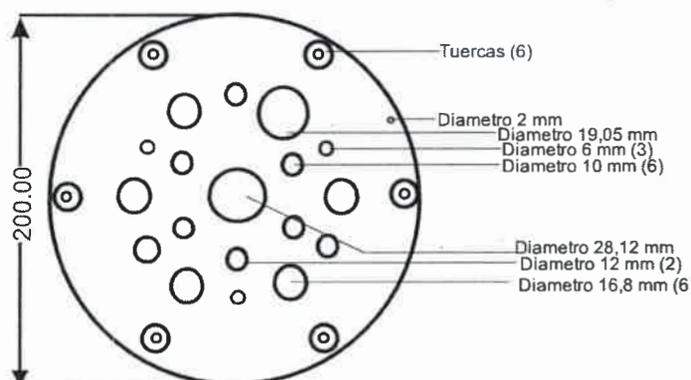


Figura 3.3. Detalle del cabezal superior del reactor

El agitador, también de acero inoxidable 316, puede desarrollar velocidades comprendidas entre 0 y 1.200 rpm.

Bomba de alimentación

La bomba utilizada para la alimentación de reactivo, es una bomba peristáltica Masterflex, compuesta por un impulsor MASTERFLEX, cat. 07544-20, cabezal estándar, cat. 07014-20 y tuberías MASTERFLEX de silicona curada al platino, L/S 14, cat. 96410-14.

Dispositivos de medición

El reactor se equipó con los sensores correspondientes, para seguir la evolución en función del tiempo, de los valores de pH (con pHmetro PARSEC con electrodo combinado de vidrio), de conductividad eléctrica (con conductímetro COLE PARMER® 01481-61) y de temperatura.

Baños Termostáticos

Se usaron dos baños termostáticos: HAAKE C10 con controlador de temperatura en el rango 5- 95 °C, y Viking modelo SILER de 12 L de capacidad.

El primero de estos baños se utilizó para el acondicionamiento del fluido de intercambio, que ingresa y sale del reactor por conexiones que tiene en el cabezal superior y realiza la transferencia a través del intercambiador del reactor. En el otro baño se introduce el reactor a efectos de evitar la transferencia de calor hacia el ambiente y de esta manera contribuir para lograr la operación isotérmica.

3.1.2 Procedimiento Experimental

La síntesis de la s-HAp se llevó a cabo, según lo detallado en el ítem 2.5, mediante el método de precipitación húmeda.

Se utilizaron como reactivos soluciones de fosfato de amonio ($\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$) de concentración 0,025 M y nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) de concentración 0,042 M, preparadas a partir de reactivos para análisis, ACS, Riedel- de Haën. Los valores de pH de estas soluciones fueron cuidadosamente ajustados a un valor cercano a 10, con una solución de hidróxido de amonio (OHNH_4) Tetrahedron p.a, al 27%, ACS.

La reacción que representa la síntesis producida, (Rodríguez-Lorenzo & Vallet-Reigi, 2000) es:



La solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ se cargó al reactor y se agregó la de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$. El agregado de este reactivo se debe realizar a una velocidad lenta y constante, adecuada para favorecer la formación y crecimiento de los cristales para lograr cristales homogéneos. Para la determinación del dispositivo apropiado para lograr esta velocidad, se realizaron varios ensayos previos a la experiencia de síntesis, empleando distintas alternativas. Se seleccionó la bomba peristáltica, con la que se logró una velocidad de alimentación constante de 4 ml/min.

La formación y el crecimiento de los cristales se ven favorecidos también con una elevada fuerza iónica.

Trabajando a temperatura cercana a la de ebullición del agua y pH altos se minimiza la posibilidad de formación de fosfato octacálcico y otros fosfatos de Ca metaestables (Zhang et al., 1998; Vega, 1998).

Se realizaron experiencias preliminares para determinar los valores adecuados de las variables operativas: velocidad de agitación y temperatura, de modo que el pH se mantuviera mayor a 7. Esta es condición necesaria para lograr la formación del producto deseado: hidroxiapatita con relación molar Ca/P=1,67 (Castro et al. 2012; Bernache-Assollant et al., 2003; Zhang et al., 2002; Raynaud et al., 2002; Rodríguez-Lorenzo & Vallet-Reigi, 2000; Graham & Brown, 1993; Meyer & Nancollas 1972; Iijima et al., 1991).

Con respecto a la temperatura, se efectuaron experiencias a distintos valores, en un rango que va desde los 15 °C a los 80 °C, y en función de los resultados arrojados se decidió trabajar a dos temperaturas de síntesis: a 80 °C para producir la s-HAp₈₀ y a 30 °C para obtener la s-HAp₃₀.

Los reactivos se mezclan mediante el agitador mecánico, para obtener un mezclado eficiente e intenso en el medio de reacción, y así promover las condiciones óptimas para la producción de s-HAp, con altos rendimientos. Al momento de realizarse estas experiencias no se contaba con datos bibliográficos respecto del valor de la velocidad de agitación. Se ensayaron 3 velocidades: 65, 200 y 400 rpm y se seleccionó esta última dado que si bien en todos los casos se obtenía un precipitado blanquecino, se infirió que la mayor velocidad proporcionaría mejores condiciones para la difusión de los reactivos y el proceso de reacción de precipitación. Lo que fue corroborado posteriormente de datos bibliográficos (Martínez Valencia et al., 2008).

En todas las experiencias se realizó un monitoreo continuo de las variables.

Se concluye con el agregado de reactivo cuando la cantidad de total de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ agregada es suficiente para lograr la relación Ca/P=1,67 característica de la s-HAp. Esto se consigue luego de aproximadamente 6,30 horas de operación usando 1.500 ml de solución de cada uno de los reactivos.

Todo el proceso se realiza bajo atmósfera de nitrógeno para evitar la precipitación del CO_3Ca .

Finalizada la reacción de precipitación, los microcristales se dejan en "envejecimiento", a temperatura ambiente y por períodos variables, entre 3 y 7 días. Luego, se realiza un filtrado para separar el sólido precipitado de la solución, con embudo Büchner de porcelana y papel de filtro Whatman 42, se lava el sólido con agua calidad HPLC, se seca en estufa a 250 °C durante 1 h. A continuación se lleva el sólido a mufla, a una temperatura de 600 °C durante 2 h con la finalidad de mejorar su cristalinidad (etapa necesaria debido al método químico húmedo utilizado para obtener el producto) (Bernache-Assollant et al, 2003; Zhu et al., 2011; Sundaram et al., 2008) y por último es convertido en polvo usando un mortero de porcelana.

El procedimiento de producción de s-HAp consta entonces de los siguientes pasos:

1. Se ubica el reactor en el baño termostatzado.
2. Se carga el reactor con la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
3. Se conectan los sensores de pH, conductividad eléctrica, temperatura y las cañerías de alimentación de nitrógeno y de fluido térmico.
4. Se enciende el agitador del reactor y se regula su velocidad al valor preestablecido.
5. Se espera que la temperatura del reactor alcance el valor deseado.
6. Se conecta la bomba de alimentación y se comienza a alimentar con la solución de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$.
7. Se monitorean constantemente, el pH, la conductividad eléctrica, la temperatura, y el flujo del reactivo ingresante durante todo el período de operación.
8. Las temperaturas, tanto del reactor como del fluido de intercambio, se mantienen constantes mediante los baños termostáticos.
9. Finalizado el agregado del volumen de la solución de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ (para lograr relación $\text{Ca}/\text{P}=1,67$), se apagan el reactor y sus dispositivos.
10. Se deja estacionar el producto obtenido por un período de 6 a 7 días, a efectos de lograr su añejamiento.
11. Una vez finalizada la etapa de añejamiento se procede a realizar el filtrado del producto sólido, separando el fluido.
12. El sólido filtrado se lava repetidamente con agua calidad HPLC (obtenida con equipo LAB CONCO WATER PRO MOBILE, Rev. Osmosis) hasta que el valor de conductividad del agua de lavado sea constante.
13. El sólido filtrado y lavado se seca en estufa. (HeraeusMod. UT6).

14. El sólido filtrado seco se lleva a mufla (Ionomec).
15. El sólido procedente de la mufla se pulveriza en un mortero.

3.2 Caracterización física-química del material sintetizado

Las sustancias sintetizadas se caracterizaron a través de la determinación de: (1) el área superficial, (2) la estructura molecular a través de los grupos funcionales, (3) grado de cristalinidad por difracción de rayos X, (4) morfología del material: textura, tamaño y forma, (5) composición química. Las mismas determinaciones se efectuaron también a la s-HAp comercial, a efectos comparativos.

3.2.1 Superficie específica

Las medidas de superficie específica se realizaron en un equipo Quimisorb, ubicado en los laboratorios del Grupo "Fisicoquímica de Nuevos Materiales" (Universidad Tecnología de Córdoba). Se usó nitrógeno como medio inerte y se precalentaron las muestras "in situ" a 200 °C por 50 min. Para cada análisis se emplearon entre 200 y 250 mg de hidroxiapatita. Los errores experimentales fueron de aproximadamente $\pm 3\%$.

3.2.2 Estructura molecular

El estudio de la estructura a nivel molecular fue realizado mediante un método físico ampliamente utilizado como lo es la Espectroscopia Molecular. Los espectros IR fueron obtenidos en un espectrómetro Nicolet Impact 400, provisto de microprocesador. El espectro resultante es el promedio de 200 mediciones realizadas entre 500 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

La obtención de espectros se realizó utilizando la técnica de pastillas de Bromuro de Potasio (BrK). Para tal fin, se prepararon pastillas con una parte de s-HAp y tres partes de BrK sólido. Se comprimieron ejerciendo una fuerza de 3 t en la primera compresión y de 15 t en la segunda, con el objeto de producir pastillas de 1,30 cm de diámetro. Como blanco, se utilizaron pastillas conteniendo únicamente BrK.

3.2.3 Cristalinidad por difracción de Rayos X

El equipo utilizado para realizar el análisis de difracción de rayos X (XRD) de polvo fue un difractómetro Philips PW 3020, perteneciente al Grupo “Fisicoquímica de Nuevos Materiales” de la Universidad Tecnología Nacional Regional Córdoba. Los datos de difracción se recogieron empleando radiación Cu-K α (monocromador de grafito) de longitud de onda 0,15418 nm, barriendo un intervalo angular de 2θ entre 5° y 60° , a intervalos de $0,1^\circ$ y a una velocidad de 2° por minuto.

3.2.4 Morfología de los cristales

La caracterización superficial, es decir, la morfología de los sólidos, se determinó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un microscopio marca MALVERN, modelo MASTERSIZER MICRO, (origen: Inglaterra), en el Centro Atómico Bariloche a través de la contratación del servicio. El equipo aplica un método dinámico por dispersión de luz (láser). El rango de medición es de 0,3 a 300 micrómetros. Para realizar el análisis se colocó sobre un portamuestras de 10 mm de diámetro una emulsión de las muestras, lograda utilizando hexametafosfato de sodio como dispersante.

3.3 Adsorción de los iones fluoruros

Para el estudio del fenómeno de adsorción, de los iones F $^-$ s en la s-HAp, se realizan análisis de la influencia de variables operativas, de la cinética de remoción de F $^-$ y del equilibrio del proceso. Para todos los casos se requiere efectuar mediciones de la concentración de iones F $^-$ en la solución en contacto con el material adsorbente.

Se utilizaron soluciones de fluoruro de sodio (FNa) de concentraciones similares a las encontradas en aguas naturales (1 a 12 mg/L), y como material adsorbente las s-HAp sintetizadas según lo descrito en la sección 3.1. Todas las experiencias se realizaron con burbujeo de N $_2$, a fin de mantener una atmósfera inerte.

3.3.1 Medida de iones fluoruros

La concentración de ión F^- en solución, se determina mediante un método especialmente diseñado para estas experiencias, usando un electrodo específico para F^- , de ión selectivo, marca HACH modelo 50265 y un potenciómetro ALTRONIX TPX1. La concentración de ión F^- se monitorea permanentemente, manteniendo sumergido el electrodo en la solución, durante un período determinado de tiempo.

Para amortiguar la fuerza iónica total, se utilizaron soluciones acondicionadoras de Nitrato de Potasio (NO_3K) 0,1 N (p.a., ACS Cicarelli).

3.3.1.1 Calibración del electrodo

La curva de calibración de este electrodo se realiza con soluciones de FNa (p.a., ACS, Riedel-de Haën) de concentraciones conocidas, con el agregado de NO_3K a la misma concentración que en la muestra problema (muestra en estudio), de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Se prepara una solución de FNa de 1000 mg/L, llamada solución stock y se pasa a un envase de polietileno.
2. A partir de esta solución se realiza una dilución para obtener una solución llamada solución estándar, de 20 mg/L, la que también se guarda en envase de polietileno.
3. Se toman distintas alícuotas de la solución estándar, para obtener las soluciones estándares de trabajo de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,2; 1,6; 2; 5; 8; 10; 15 y 20 mg/L. Se vierte cada alícuota en un matraz de 50 ml, se colocan 25 ml de NO_3K y se enrasa a 50 ml con agua destilada.
4. Todas estas soluciones estándares de trabajo se colocan en envases plásticos opacos, y se almacenan.
5. Se coloca en un vaso de precipitado de plástico la solución de trabajo de menor concentración y se lleva a la temperatura a la cual se analizará la muestra. Luego se burbujea N_2 , se espera un tiempo de 3 a 5 minutos para que se establezca la lectura del potenciómetro y se procede a registrar dicha lectura.
6. Se repite el procedimiento anterior para una segunda solución que debe ser la de concentración inmediatamente superior a la anterior. Y así sucesivamente con cada una de las soluciones de trabajo preparadas, hasta llegar a la de máxima concentración.

7. Se grafica el valor leído (en milivolt) en abscisa y la concentración de F^- en ordenada logarítmica, esto debe dar una recta de cuya ecuación se puede calcular la concentración de $[F^-]$ de las muestras problemas, de la siguiente forma:

$$[F^-] = 10^{(a + b \text{ (mV)})}$$

Siendo "b" la pendiente de la recta y "a" la ordenada al origen

El rango de calibración fue de 0 a 20 mg/L.

3.3.2 Experiencias de adsorción de F^- en s-HAp

Para este estudio se utilizó el equipamiento que se muestra esquemáticamente en la **Figura 3.4**. Consta de celdas de PVC (material que evita la contaminación por disolución de silicatos y la adsorción del ión F^-) con tapa, de 150 ml de capacidad, que contienen la muestra de estudio (simulando agua contaminada con F^-), electrodo para medir F^- (descrito en la sección anterior), pHmetro ALTRONIX TRX1, tubo de Nitrógeno (para mantener atmósfera inerte) y un baño termostatzado de agua (Modelo SILER Marca Vicking S.R.L.), en el que se sumergen las celdas, para mantener la temperatura constante durante los ensayos.

Se ensayaron seis soluciones con valores de concentraciones de FNa : 1, 2, 4, 6, 9, 10 y 12 mg/L, en el estudio preliminar y valores de 1 mg/L y 10 mg/L para el estudio de influencia de variables operativas y el cinético propiamente dicho.

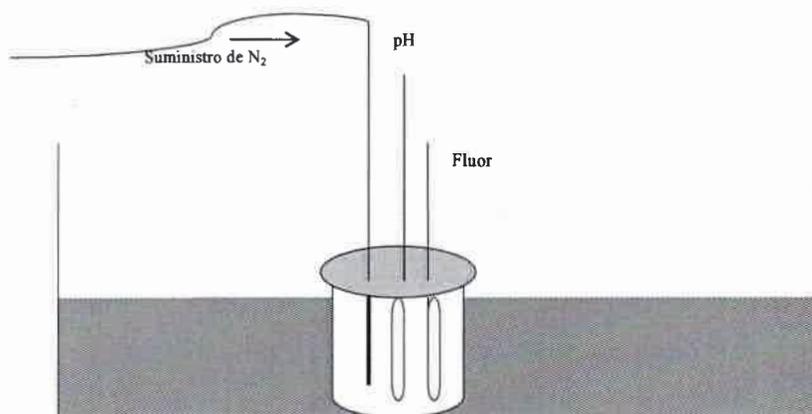


Figura 3.4. Esquema del equipamiento utilizado para el estudio de adsorción

Para la determinación continua de la concentración de F^- en solución, se procede de la siguiente forma:

1. Se preparan las soluciones de FNa, (p.a., ACS, ISO, Riedel-de Haën) de diferentes concentraciones comprendidas entre 1 y 12 mg/L.
2. En la celda de PVC, se colocan 25 ml de la solución de NO_3K (de 0,1 M o 0,01 M).
3. Se agregan 25 ml de la solución de FNa de una dada concentración.
4. Se lleva la celda a baño termostatzado tranquilo, sin reflujo (para evitar interferencias en la lectura de potencial)
5. Se introduce manguera para el burbujeo de N_2 .
6. Se coloca los electrodos de pH y Flúor y se espera hasta que se establezca la lectura del potenciómetro, la cual indicará la concentración inicial de la solución de F^- a analizar.
7. Luego se agrega una determinada cantidad de s-HAp (0,5 o 1 g)
8. Se comienza a monitorear en forma continua el pH y la concentración de F^- en función del tiempo hasta alcanzar el equilibrio, esto es cuando el valor de la concentración del ión F^- ya no varía en forma significativa.
9. Se procede de la misma manera para ensayar cada uno de las soluciones de FNa preparadas.

3.3.3 Influencia de las variables operativas en el proceso de adsorción: Diseño de experiencias

Para estudiar la influencia de variables en el proceso de adsorción se requiere una cantidad de datos representativos y suficientes. Por tal motivo se empleó un diseño experimental factorial, a efectos de evaluar la incidencia del tipo de s-HAp (s-HAp₈₀, s-HAp₃₀) y las variables operativas en la cinética de adsorción: temperatura, cantidad de s-HAp, concentración inicial de ión F^- , y fuerza iónica (concentración del electrolito NO_3K).

Se decidió evaluar estas cinco variables o factores a dos niveles cada uno, lo que implicaría un número de experiencias igual a $2^5 = 32$

Debido al gran número de efectos a analizar y haciendo uso del *Principio de dispersidad de Efectos*, se optó por un análisis de diseño sin réplica, en el cual la

estimación del error se efectúa mediante la combinación de los cuadrados medios de las interacciones de orden superior que resultan despreciables (Montgomery & Runger, 2003). Esto es una práctica común cuando el número de factores es moderadamente grande, mayor o igual a 4, como en este caso (Montgomery, 2008).

La **Tabla 3.1** muestra las condiciones experimentales de los ensayos realizados.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales usadas en el Diseño Experimental

Ensayo	Temperatura °C	Fuerza iónica [NO ₃ K] [M]	Cantidad de s-HAp g.	Tipo de s-HAp	Concentración inicial de ión F ⁻ [mg/L]
1	30	0,1	0,5	s-HAp ₃₀	1
2	30	0,1	0,5	s-HAp ₃₀	10
3	30	0,1	0,5	s-HAp ₈₀	1
4	30	0,1	0,5	s-HAp ₈₀	10
5	30	0,1	1	s-HAp ₃₀	1
6	30	0,1	1	s-HAp ₃₀	10
7	30	0,1	1	s-HAp ₈₀	1
8	30	0,1	1	s-HAp ₈₀	10
9	30	0,01	0,5	s-HAp ₃₀	1
10	30	0,01	0,5	s-HAp ₃₀	10
11	30	0,01	0,5	s-HAp ₈₀	1
12	30	0,01	0,5	s-HAp ₈₀	10
13	30	0,01	1	s-HAp ₃₀	1
14	30	0,01	1	s-HAp ₃₀	10
15	30	0,01	1	s-HAp ₈₀	1
16	30	0,01	1	s-HAp ₈₀	10
17	10	0,1	0,5	s-HAp ₃₀	1
18	10	0,1	0,5	s-HAp ₃₀	10
19	10	0,1	0,5	s-HAp ₈₀	1
20	10	0,1	0,5	s-HAp ₈₀	10
21	10	0,1	1	s-HAp ₃₀	1
22	10	0,1	1	s-HAp ₃₀	10
23	10	0,1	1	s-HAp ₈₀	1
24	10	0,1	1	s-HAp ₈₀	10
25	10	0,01	0,5	s-HAp ₃₀	1
26	10	0,01	0,5	s-HAp ₃₀	10
27	10	0,01	0,5	s-HAp ₈₀	1
28	10	0,01	0,5	s-HAp ₈₀	10
29	10	0,01	1	s-HAp ₃₀	1
30	10	0,01	1	s-HAp ₃₀	10
31	10	0,01	1	s-HAp ₈₀	1
32	10	0,01	1	s-HAp ₈₀	10

Los niveles, de cada uno de los factores analizados, fueron seleccionados tomando en cuenta las condiciones extremas en que la hidroxiapatita debería demostrar su capacidad como sustancia adsorbente del ión F^- presente en el agua. Esto es, para la temperatura, se adoptó un valor para representar el agua templada de verano ($30\text{ }^\circ\text{C}$) y otro que representa el agua fría de invierno ($10\text{ }^\circ\text{C}$). La concentración del ión F^- se seleccionó teniendo en cuenta los valores de concentraciones en que este compuesto se presenta en el agua subterránea. El menor valor, 1 mg/L representa el admisible por la OMS, y el mayor, 10 mg/L , es un valor próximo al máximo encontrado en aguas de la región. Los niveles del tipo de s-HAp, se refieren a los dos materiales sintetizados, con la finalidad de compararlos. Y por último, las cantidades evaluadas de material, se adoptaron para examinar la influencia de la masa de material adsorbente en el proceso. Se admitió el valor de 1 g , para el mayor nivel de este factor, usado en experiencias previas con buenos resultados y en el menor nivel del factor, un 50% de aquel valor, o sea, $0,5\text{ g}$.

Las experiencias se llevaron a cabo en el equipo de la **Figura 3.4**.

El orden en que se realizaron los experimentos fue aleatorio.

La respuesta que se decidió a analizar fue el rendimiento de la adsorción de F^- sobre la s-HAp, definido como, la diferencia entre la concentración inicial y la final de F^- , relativa a la concentración inicial. Esto es:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Conc. inicial de ión } F^- - \text{Conc. final de ión } F^-}{\text{Conc. inicial de ión } F^-}$$

A los efectos de determinar si existe una relación entre los diferentes factores y la respuesta, los datos recopilados se analizaron de manera estadística mediante el análisis de varianza (ANOVA) con interacción de orden dos.

Con la finalidad de corroborar este análisis o realizar otra interpretación de los datos y evaluar resultados, se realizó una proyección de este diseño, eliminando los factores que no tuvieron significancia, y de esta forma se obtuvieron dos diseños más sencillos, con menor número de factores y replicado. Se emplearon entonces, dos diseños factoriales más: de 2^4 y 2^3 con réplica.

3.3.4 Cinética

Para el estudio de la cinética de adsorción se utilizó el equipamiento mostrado en la **Figura 3.4**. Se determinó la concentración de F^- en función del tiempo, a partir de la cual se analizó la velocidad con la que ocurre la adsorción.

Este estudio se llevó a cabo realizando diversas experiencias con soluciones de FNa de concentraciones 1 mg/L y 10 mg/L, a valores de pH entre 7 y 8, por ser estos los valores entre los que se encuentran el pH de las aguas naturales, y bajo los mismos valores de las condiciones experimentales utilizados para el estudio de la influencia de las variables operativas, indicados en la **tabla 3.1**. Esto es, la cantidad de s-HAp utilizada fue de 0,5 g y 1 g, para los dos tipos de s-HAp (s-HAp₃₀ y s-HAp₈₀), bajo la influencia de dos fuerzas iónicas (0,01 y 0,1), a 30 °C y 10 °C.

El procedimiento empleado en cada ensayo fue el descrito en el punto **3.3.2**.

Se observó que la concentración de F^- se hace constante a partir de las 30 h, razón por la cual se eligió este tiempo para efectuar experiencias de equilibrio.

3.3.5 Equilibrio (isotermas de adsorción)

Para la determinación de la isoterma de adsorción las experiencias se realizan con el mismo equipamiento que el empleado en el estudio cinético. La diferencia es que, en este caso se colocan todas las celdas juntas en el mismo baño termostático a 30 °C. En todas ellas se colocó una cantidad conocida de s-HAp (1 g) en 50 ml de solución del ión F^- de distintas concentraciones iniciales y con atmósfera de N_2 . De acuerdo a los datos cinéticos previos, estas muestras se dejan 30 horas hasta llegar al equilibrio y cuando esto sucede se mide el contenido del ión F^- en solución. Por diferencia con la concentración inicial, se calculan los moles de este ión absorbidos en s-HAp. Con esta información se evalúa el tipo de modelo que corresponde a este sistema.

Se monitorea también el pH, a efectos de controlar el proceso y asegurar que este parámetro se mantenga igual que en las experiencias cinéticas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los estudios experimentales referidos a la síntesis y caracterización general de la s-HAp.

4.1 Obtención de la s-HAp

El pH del medio de reacción fue continuamente medido durante el proceso de precipitación para todas las temperaturas de operación. En la **Figura 4.1** se muestran los registros de pH en función del volumen de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ agregado para las distintas temperaturas empleadas, en el rango de 15 a 80 °C.

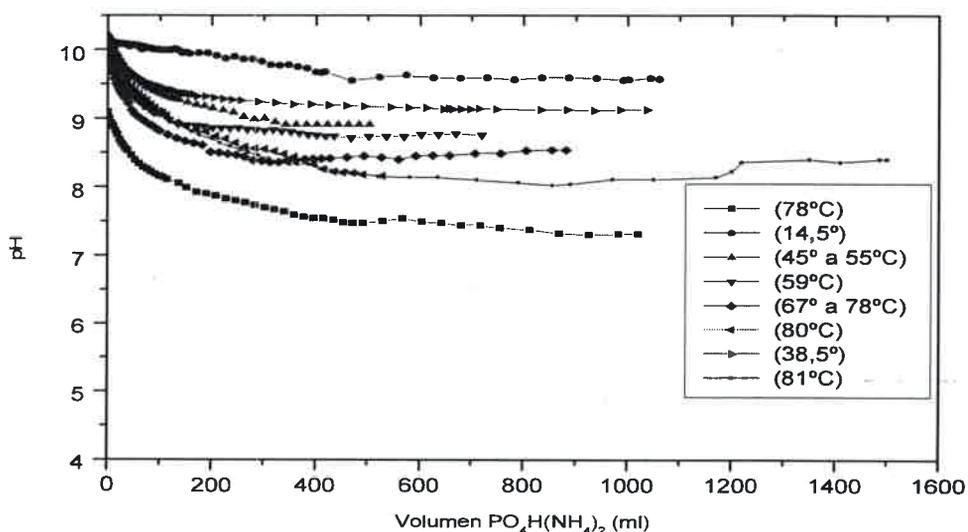


Figura 4.1. Síntesis de s-HAp. Evolución del pH en función del volumen de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ agregado, para diferentes temperaturas.

Se observa que el pH inicial es un valor alto cercano a 10, que corresponde al pH de la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Después de la adición de la solución de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$, el pH disminuye lentamente hasta estabilizarse en un valor constante. En todos los casos el pH se mantiene por encima del valor deseado, ($\text{pH} > 7$), el cual se requiere para obtener una s-HAp cuya relación Ca/P sea la estequiométrica y es indispensable para lograr un material con las características físico-químicas y morfológicas necesarias para que resulte un buen adsorbente.

Según se observa en la **Figura 4.2** los valores de conductividad siguen la misma tendencia que los de pH, sufren una disminución en una primera etapa comprendida hasta aproximadamente los 500 ml de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ agregado, y luego permanecen constantes. La conductividad se debe a la presencia de iones en la solución, parte del valor inicial correspondiente a la conductividad de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, y evoluciona hacia un valor constante. Se observa que la conductividad desciende con aproximadamente la misma velocidad, independientemente del valor de conductividad inicial.

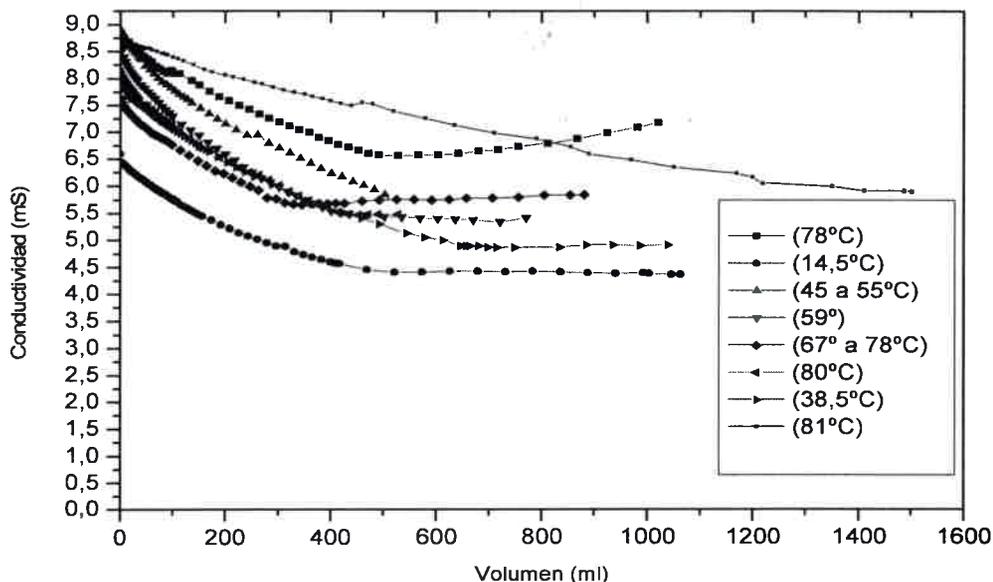


Figura 4.2. Síntesis de s-HAP. Registros de conductividad en función del volumen de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ agregado, para diferentes temperaturas.

Estos resultados sugieren que, independientemente de la temperatura de síntesis adoptada (al menos en el rango estudiado), la conductividad y el pH siguen la misma

tendencia, condición necesaria para inferir que la reacción se lleva a cabo en condiciones adecuadas para todo el rango de temperaturas estudiado.

Sobre la base de estos resultados se seleccionaron dos valores de temperatura de síntesis, de modo de obtener dos materiales distintos: 80 °C para obtener la s-HAp₈₀ y 30 °C para lograr la s-HAp₃₀. Esto se realiza a efectos de analizar la influencia de la temperatura en las características del material obtenido. El primer valor de temperatura adoptado surge de los antecedentes al respecto (temperatura cercana a la ebullición del agua) (Martinez Valencia et al., 2008; Zhang et al., 2002; Vega, 1998; Akazawa et al., 1996, Kandori et al., 1997), acoplado a la máxima temperatura operativamente posible de lograr, y el otro valor surge como consecuencia de lo complicado que resultó alcanzar la temperatura de 80 °C, por lo que se pensó en adoptar una temperatura cercana a la ambiente, y luego estudiar las características del material logrado, para establecer si se ajusta o no a las necesidades requeridas, esto es, adsorber el ión F⁻ del agua.

La cantidad de s-HAp obtenida en cada corrida (para 1500 ml de cada reactivo) fue de aproximadamente 6 g. Se realizaron 20 corridas para disponer de la cantidad de material necesario para los análisis de caracterización, los estudios cinéticos y los de equilibrio de adsorción.

4.2 Caracterización de la s-HAp

4.2.1 Determinación de superficie específica

En la **Tabla 4.1** se muestran los resultados de superficie específica o área superficial obtenidos para las dos muestras sintetizadas (s-HAp₃₀ y s-HAp₈₀) y la HAp comercial.

Tabla 4.1. Valores de áreas superficiales de HAp sintetizada y comercial.

Material	Area Superficial m ² /gr	Error (%)
s-HAp ₈₀	40	±3%
s-HAp ₃₀	65	±3%
HAp comercial	72	±2,8%

Se observa que el área superficial disminuye cuando aumenta la temperatura de síntesis. Estos resultados concuerdan con lo esperado (Kothapalli et al., 2004, Raynaud et al., 2002, Rodriguez-Lorenzo & Vallet-Reigi, 2000; Akazawa et al., 1996; Gasser et al., 1993, Ishikawa et al., 1989). Esto avala la hipótesis de que el incremento de temperatura de síntesis produce un aumento de la velocidad de crecimiento de partículas en detrimento de la velocidad de nucleación, produciendo de esta forma una disminución del área superficial.

4.2.2 Estructura molecular

Los espectros IR de las muestras estudiadas, registrados desde 400 a 4000 cm^{-1} , y que se pueden apreciar en la **Figura 4.3**, muestran semejanza entre los tres materiales: hidroxiapatita comercial (HAp_{com}), s-HAp sintetizada a 30 °C (s-HAp_{30}) y la sintetizada a 80 °C (s-HAp_{80}). De lo que se concluye que la temperatura de síntesis no influye demasiado en las características de la estructura molecular.

El espectro IR presenta dos regiones de absorción características y bien definidas. Una ubicada aproximadamente entre 4000 y 3000 cm^{-1} , y que corresponde a estiramientos O-H de los grupos oxhidrilos incorporados estructuralmente en estas redes. La segunda región espectral, que es la más amplia, se extiende entre los 1600 y 400 cm^{-1} , involucra las vibraciones del grupo PO_4 .

La banda aguda y débil a 972 cm^{-1} se asigna al estiramiento simétrico del enlace P-O del grupo PO_4^{3-} . La banda ancha y asimétrica en 1030 y la débil ubicada en 1077 corresponden a los componentes del modo de estiramiento antisimétrico del grupo fosfato. Las bandas bien definidas 610, 564 y 472 son atribuidas a los componentes de la deformación antisimétrica del enlace O-P-O del grupo PO_4^{3-} . La banda muy definida ubicada en 3572 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento O-H de los grupos oxhidrilos y aquellas en 630 cm^{-1} y en 2000 cm^{-1} también está asociada al modo vibracional de este grupo (Sairam Sundaram et al., 2008; Raynaud et al., 2002; Wei & Li, 2004).

Los tres materiales incluyen agua de hidratación cuyos modos de estiramiento y deformación aparecen en 3400 y 1605 cm^{-1} respectivamente, coincidente con lo

esperado según datos de bibliografía (Castro et al. 2012). Se podría inferir, entonces, que los tiempos de secado asignados corresponden a valores estándares.

Los espectros del material sintetizado muestran, además, bandas en la zona de 1400 cm^{-1} , más específicamente en 1420 y 1453 . Esto corresponde a carbonatos. Al igual que las bandas débiles en 870 y 750 (Martinez Valencia et al., 2008; Liu et al., 2003). La presencia de carbonatos en la estructura de la s-HAp se podría explicar por la disolución de CO_2 atmosférico durante la manipulación de la muestra o en la solución de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)$, reactivo que se va agregando lentamente durante el proceso de síntesis, ya que al conducir la reacción en atmósfera de nitrógeno no existe posibilidad de disolución del CO_2 dentro del reactor.

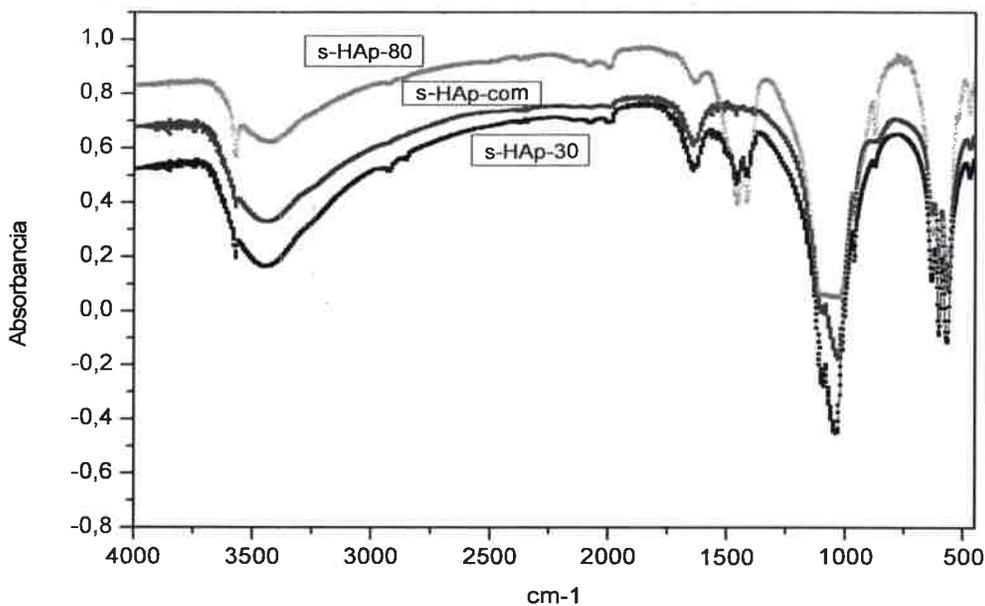


Figura 4.3. Espectro IR de hidroxiapatitas sintetizadas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de la comercial

4.2.3 Cristalinidad por difracción de Rayos X

En la **Figura 4.4** se muestran los difractogramas de los sólidos estudiados. Los picos cristalinos se observan a ángulos de difracción, 2θ de $25,9^{\circ}$, 32° , 33° , 34° , $35,5^{\circ}$ y 40° confirman la formación de estructura de hidroxiapatita (Sairam Sundaram et al., 2008, Wei & Li, 2004). Además, no se observan picos a 2θ de 30° , característicos de las

fases secundarias como fosfato tricalcico y fosfatotetracalcico, lo que estaría indicando la ausencias de ellas y sería consistente con la relación $Ca/P=1,67$ (Ramesh et al., 2008). Los gráficos muestran gran concordancia entre la HAp comercial y la s-HAp₈₀. El diagrama de s-HAp₈₀, con sus picos de difracción no tan amplios indica una fase más pura que la HAp comercial.

Puede observarse también que el difractograma de la s-HAp₈₀ presenta los picos de mayor intensidad que los de la comercial, lo cual indica que el método de preparación permite obtener el compuesto con mayor cristalinidad.

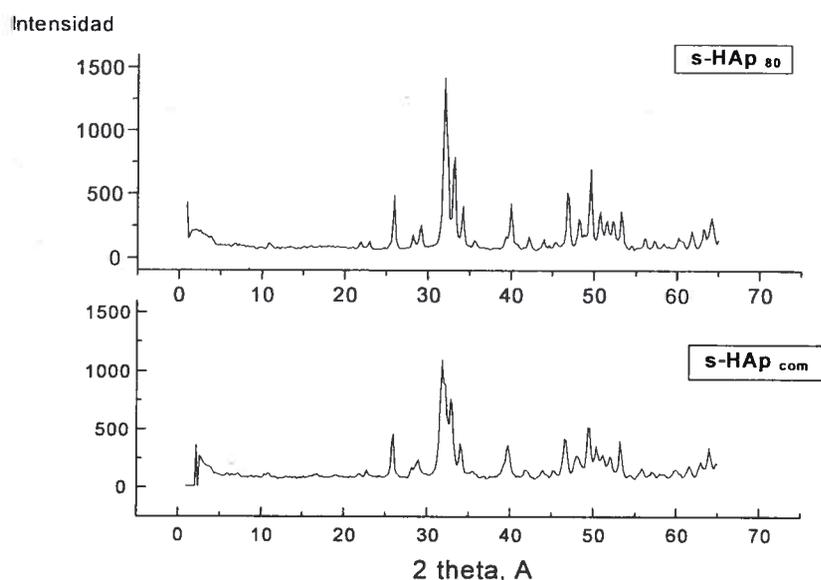


Figura 4.4. Difractograma de s-HAp₈₀ y HAp comercial.

4.2.4 Morfología de los cristales

Las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 muestran imágenes SEM para la HAp comercial, la s-HAp₃₀ y la s-HAp₈₀ respectivamente. Puede observarse que en el caso de la HAp comercial se ven partículas cristalinas, por lo que pueden determinarse sus tamaños de partículas, no así para las s-HAps sintetizadas, ya que en este caso se observan aglomerados de partículas, por lo tanto lo que puede determinarse son los tamaños de los aglomerados. Las partículas son muy pequeñas y forman aglomerados irregulares y esbeltos, tipo cilindros que tienen hasta 600 micrones de largo.

Se observa que las fotografías son diferentes para cada producto obtenido, lo que indica que la temperatura de reacción es un factor influyente en la morfología de la s-HAp. Aumenta el tamaño de las partículas al incrementar la temperatura de reacción (Zhu et al., 2011).

Según Rodríguez-Lorenzo & Vallet-Reigi, el área superficial específica está relacionada con el tamaño de cristal, su forma y el tamaño de partícula. Esto reafirma que el área superficial depende de la temperatura, (ver **Tabla 4.1**).

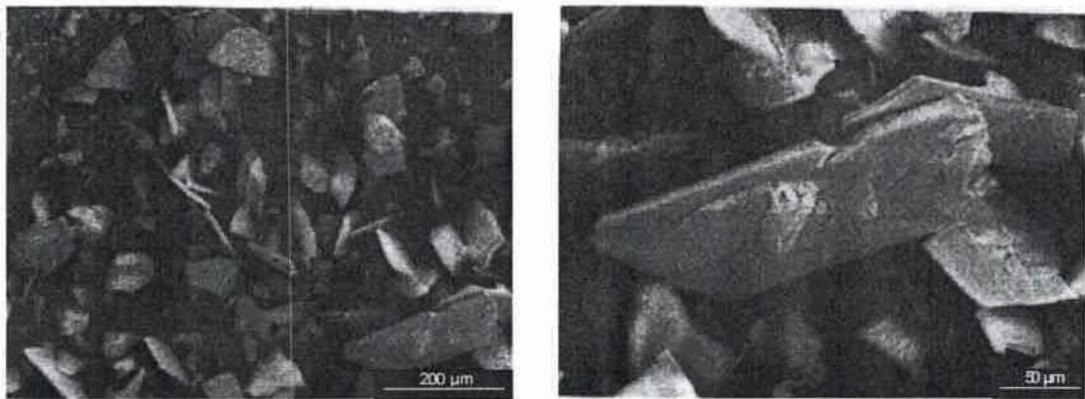


Figura 4.5. Fotografía SEM de HAp comercial

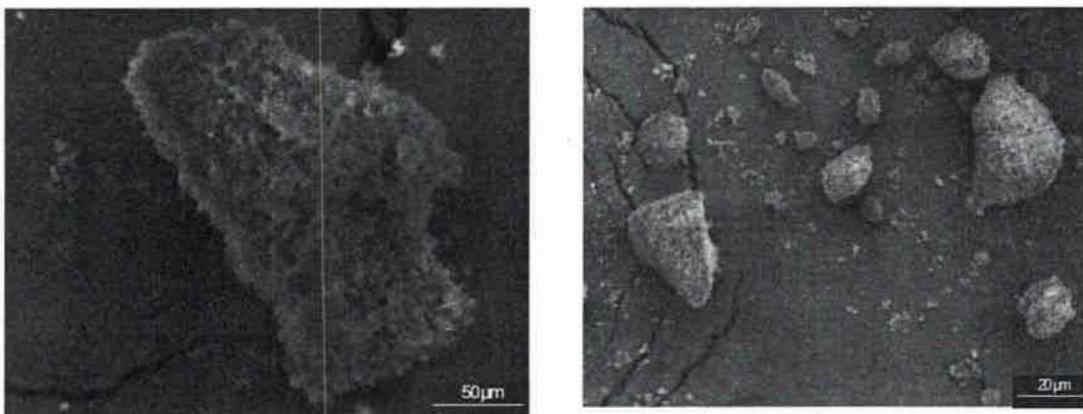


Figura 4.6. Fotografía SEM de s-HAp sintetizada a 30 °C.

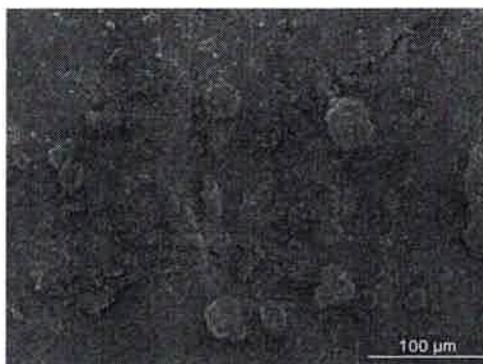


Figura 4.7. Fotografía SEM de s-HAp sintetizada a 80 °C.

4.3 Conclusión

Se logró desarrollar y construir un equipamiento para la síntesis de hidroxiapatita usando equipos existentes en el Departamento de Tecnología Química, así como determinar un procedimiento experimental y condiciones operativas adecuados para la síntesis de s-HAp, con las características apropiadas para el fin perseguido.

De acuerdo a los resultados arrojados por la caracterización del material puede enunciarse una serie de aseveraciones:

- ✓ El incremento de la temperatura de reacción implicó una disminución del área superficial de la s-HAp.
- ✓ El espectro IR realizado muestra una gran concordancia entre las sustancias producidas en nuestro laboratorio y la comercial. Esta gran semejanza entre los tres materiales analizados, permite inferir que la temperatura de síntesis no influye demasiado en las características de los grupos funcionales.
- ✓ De acuerdo a los difractogramas obtenidos puede inferirse que la sustancia preparada a 80 °C presenta mayor cristalinidad que la comercial.
- ✓ La temperatura de reacción es un factor influyente sobre la morfología de la s-HAp, así lo demuestran las imágenes SEM, obteniéndose mayor tamaño de partículas al aumentar la temperatura.

Todos los resultados obtenidos permiten concluir que el proceso de síntesis que se llevó a cabo, bajo las condiciones operacionales utilizadas, resulta satisfactorio para obtener la s-HAp, con las características apropiadas para actuar como material

adsorbente. Esto se comprobará en este trabajo mediante los ensayos de adsorción del ión F^- en este material.

CAPÍTULO V

RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DEL F⁻ SOBRE s-HAp

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios de adsorción realizados sobre la s-HAp sintetizada, con el objetivo de evaluar su comportamiento para el fin para el cual fue producida, esto es la adsorción del ión F⁻.

En una primera etapa se estudió la adsorción, esto es, la interacción en la interface sólido-líquido de distintos sistemas apatíticos y el ión F⁻ en solución acuosa, con el objeto de establecer las condiciones más adecuadas para lograr un adecuado comportamiento superficial de estos materiales adsorbentes en relación con la adsorción del ión F⁻. En este sentido se investigaron las dos sustancias adsorbentes sintetizadas: s-HAp₈₀, s-HAp₃₀. A partir de los resultados obtenidos en esa etapa, se procedió a estudiar la cinética y el equilibrio de adsorción del ión F⁻ sobre s-HAp.

5.1 Análisis Preliminar de la Adsorción del ión F⁻

En una primera etapa, se llevaron a cabo ensayos para evaluar la adsorción del flúor por parte de uno de los materiales producidos, la hidroxiapatita sintetizada a 80 °C (s-HAp₈₀). Específicamente, para obtener un resultado rápido que permita inferir, antes de abordar estudios más detallados, si la s-HAp es adecuada para el objetivo planteado y para observar su comportamiento frente a distintas concentraciones iniciales de ión F⁻.

Los resultados del estudio de la adsorción, poniendo en contacto 1 g de s-HAp₈₀ con 50 ml de soluciones de FNa de distinta concentración, a través del seguimiento de la concentración del ión F⁻ en la solución en función del tiempo, se muestra en la **Figura 5.1**.

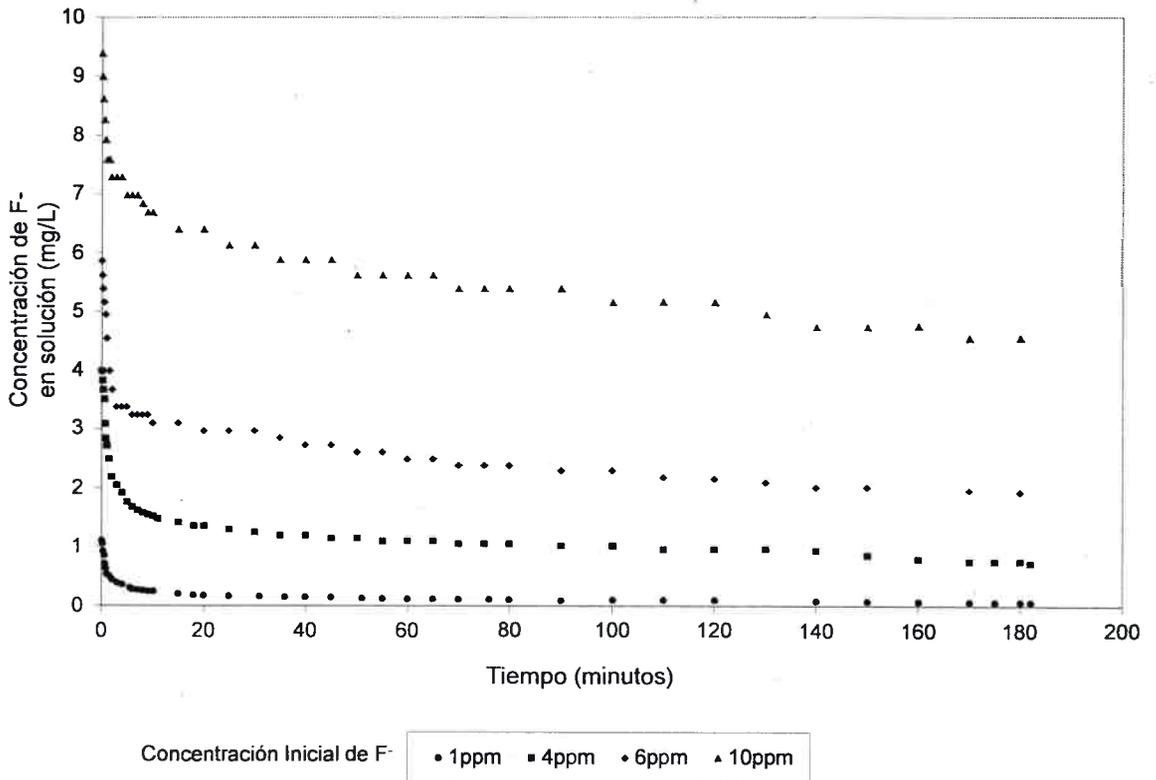


Figura 5.1. Adsorción del ión F⁻ en 1 g de s-HAp₈₀. Seguimiento de la concentración de F⁻ residual en función del tiempo para soluciones de FNa de diferentes concentraciones.

Como puede observarse se produce un abatimiento rápido del ión F⁻ en los primeros minutos, para cualquiera de las concentraciones de FNa, y luego uno muy lento hasta que prácticamente no hay variación. Se logra una muy buena adsorción del F⁻ al cabo de las tres horas que duró la experiencia.

Debe destacarse que partiendo de las concentraciones de 10 y 6 mg/L, no se logra alcanzar la concentración de ión F⁻ permitida (1 mg/L), por lo que en estos casos se deberá realizar un proceso en etapas, o cambiar la cantidad de s-HAp, empleada.

El seguimiento del pH durante el proceso de adsorción, utilizando 1 g de s-HAp₈₀ y 50 ml de solución de FNa de concentración 10 mg/L, se puede observar en la **Figura 5.2.a** y **Figura 5.2.b**, para el rango total del tiempo analizado (180 minutos) y para los primeros 10 minutos, respectivamente.

Al comienzo el pH de la solución es menor que 7 pero rápidamente, a los dos minutos, se alcanza un valor que permanece prácticamente constante. Este aumento de pH que se produce al comienzo no es significativo: implica un aumento de la concentración del ión OH^- desde $6,3 \times 10^{-8}$ (pH=6,8) a $1,73 \times 10^{-6}$ (pH=8,24). Esto contradice la teoría de que cada ión F^- que se adsorbe desplaza un OH^- de la s-HAp (Valenzuela et al., 2011), ya que si fuera así los cambios de pH tendrían que ser muchos mayores (Gasser, et al., 1993).

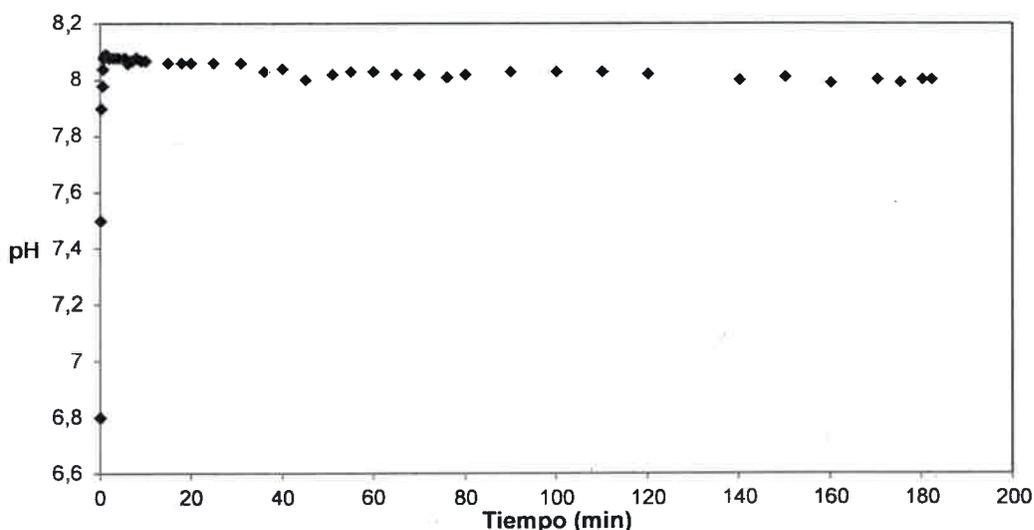


Figura 5.2.a Comportamiento del pH en la adsorción del ión F^- en s-HAp.

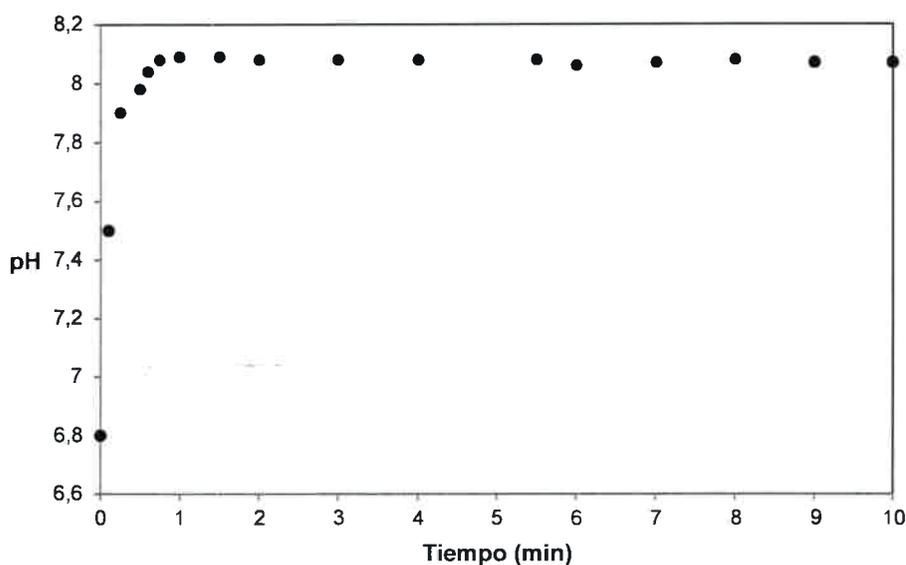


Figura 5.2.b Comportamiento del pH en la adsorción del ión F^- en s-HAp.

La constancia en el valor de pH, luego del aumento inicial, indica por un lado que durante toda la experiencia el CO₂ está ausente (una solución saturada de CO₂ a temperatura de 25 °C tiene un valor de pH de 5,5) y por otro lado que la s-HAp está libre de impurezas ácidas o básicas. En resumen, estas experiencias permiten inferir que la s-HAp utilizada es estable durante todo el rango de tiempo estudiado.

Con el objetivo de completar este análisis preliminar, se realizaron ensayos adicionales empleando una cantidad de material más acorde a la disponibilidad a escala laboratorio y que responde a las prácticas habituales de este tipo de estudio. Además se amplió la duración de las experiencias, de modo de alcanzar el equilibrio.

Los resultados se muestran en la **Figura 5.3**, donde se observa la concentración del ión F⁻ en función del tiempo para la adsorción usando 0,5 g de s-HAp₈₀ y 50 ml de solución de FNa de distintas concentraciones (1-12 mg/L).

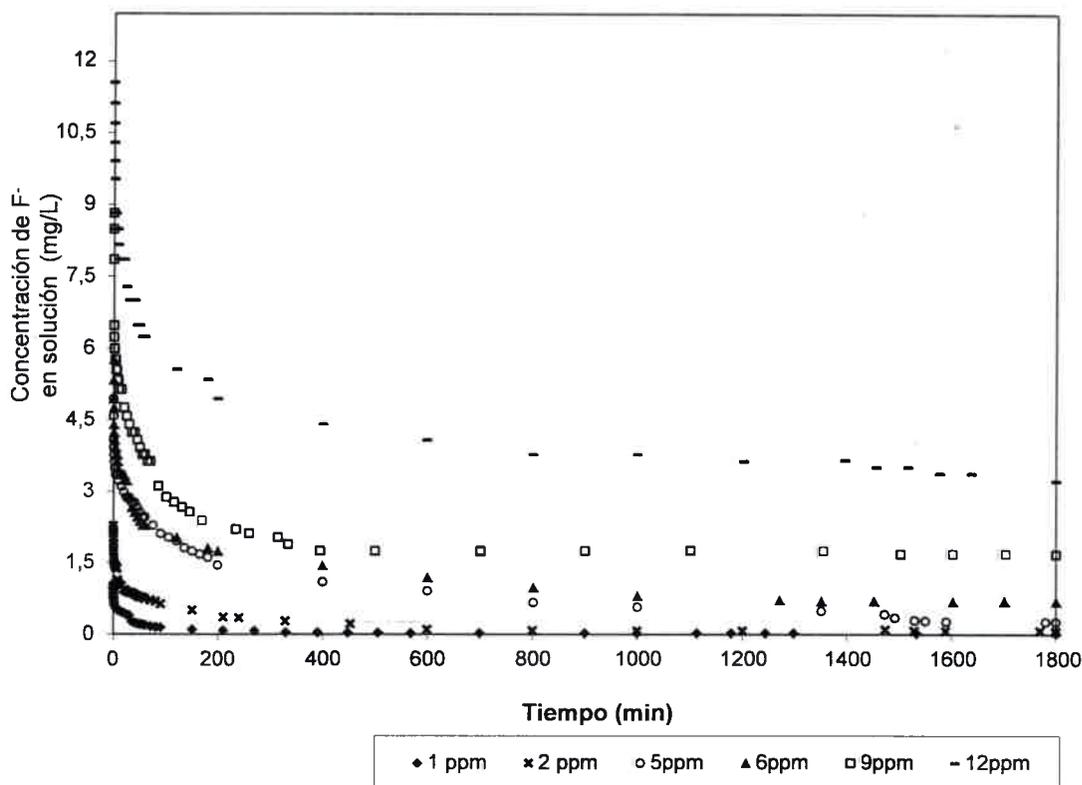


Figura 5.3. Adsorción del ión F⁻ en 0,5 g de s-HAp₈₀. Seguimiento de la concentración de F⁻ residual en función del tiempo

Se observa que se produce un decaimiento rápido del ión F⁻ en la solución en los primeros diez minutos y luego uno muy lento hasta alcanzar el equilibrio, a los 1800 minutos (30 horas). En esta segunda etapa lenta, se distinguen dos periodos: cambios relativamente importantes hasta los 200 minutos y cambios muy pequeños a partir de allí.

Esto se corresponde con lo esperado según la bibliografía (Piñeda et al. 1999; Bologna et al., 1999) e indica que hay dos tipos de sitios donde se produce la adsorción del ión F⁻ y dos procesos cinéticos diferentes.

5.2 Influencia de las variables operativas sobre la adsorción de F⁻ por s-HAp

Para evaluar la influencia en el proceso de adsorción de las variables operativas relevantes, así como los dos materiales sintetizados, se utilizó un diseño experimental factorial no replicado de dos niveles. Los dos niveles de los factores se seleccionaron en función de las condiciones prácticas de aplicación de las sustancias adsorbentes producidas (material de estudio) de acuerdo a lo indicado en la sección 3.3.3 y se muestran en la **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1. Niveles de los factores usados en el diseño factorial.

Niveles	Temperatura (°C)	Fuerza iónica [NO3K] [M]	Cantidad de s-HAp (g)	Tipo de s-HAp	Concentración inicial de ión F ⁻ , [M]
-1	10	0,01	0,5	s-HAp ₃₀	1
+1	30	0,1	1	s-HAp ₈₀	10

Los factores (f) se codificaron de acuerdo a la **Ec. 5.1**.

$$x_i = \frac{f_i - (f_{alta} + f_{baja})/2}{(f_{alta} + f_{baja})/2} \quad (5.1)$$

Donde x_i representa la i -ésimavariante codificada del factor f_i .

La variable respuesta, a evaluar es el rendimiento (Rend), definido como:

$$Rend = \frac{Conc. inicial de ión F - Conc. final de ión F}{Conc. inicial de ión F} \quad (5.2)$$

En la **Tabla 5.2** se muestran las variables codificadas y la respuesta para cada experiencia.

Tabla 5.2. Valores codificados utilizados en el Diseño Experimental Factorial 2⁵ y respuestas obtenidas.

Cantidad de s-HAp	Fuerza iónica [NO3K]	Tipo de s-HAp	Concent. inicial de ión F,	Temp.	Concent. final de ión F ₂ [mg/L]	Rend
-1	-1	-1	-1	-1	---	---
+1	-1	-1	-1	-1	0,0012	99,9
-1	+1	-1	-1	-1	0,0025	99,7
+1	+1	-1	-1	-1	0,0016	99,8
-1	-1	+1	-1	-1	---	---
+1	-1	+1	-1	-1	---	---
-1	+1	+1	-1	-1	0,0241	97,6
+1	+1	+1	-1	-1	0,0035	99,6
-1	-1	-1	+1	-1	---	---
+1	-1	-1	+1	-1	0,2160	97,4
-1	+1	-1	+1	-1	0,3854	96
+1	+1	-1	+1	-1	0,0273	99,7
-1	-1	+1	+1	-1	---	---
+1	-1	+1	+1	-1	0,0463	99,5
-1	+1	+1	+1	-1	1,7618	82,4
+1	+1	+1	+1	-1	0,4390	96
-1	-1	-1	-1	+1	0,0081	99,2
+1	-1	-1	-1	+1	0,0025	99,7
-1	+1	-1	-1	+1	0,0067	99,3
+1	+1	-1	-1	+1	0,0021	99,7
-1	-1	+1	-1	+1	0,0337	96,8
+1	-1	+1	-1	+1	0,0137	98,6
-1	+1	+1	-1	+1	0,046	95,6
+1	+1	+1	-1	+1	0,0176	95,7
-1	-1	-1	+1	+1	0,0301	99,6
+1	-1	-1	+1	+1	0,0049	100
-1	+1	-1	+1	+1	0,0218	99,8
+1	+1	-1	+1	+1	0,0056	99,9
-1	-1	+1	+1	+1	5,24	50,9
+1	-1	+1	+1	+1	0,4088	96,5
-1	+1	+1	+1	+1	1,74	80,3
+1	+1	+1	+1	+1	0,3522	98

Los valores de rendimiento faltantes corresponden a experiencias que no pudieron realizarse, aunque este diseño incompleto permite realizar el estudio (Montgomery, 2008).

A partir de los resultados obtenidos en el primer diseño 2⁵ sin replicas se aplicaron otros diseños 2⁴ y 2³ con replicas, para reforzar el estudio. A continuación se presentan estos tres estudios realizados.

5.2.1 Diseño 2⁵ sin réplica

Los resultados del Análisis de Varianza (ANOVA) para el diseño 2⁵ sin replica se muestran en la **Tabla 5.3**. Solo las interacciones de segundo grado se tuvieron en cuenta, esto equivale a decir que se estudiaron los efectos entre pares de variables. El cálculo del error experimental se realizó mediante las interacciones superiores a dos.

Tabla 5.3. Análisis de la Varianza para Rendimiento en Diseño 2⁵

Sumas de Cuadrados de Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	F	Valor p
EFFECTOS PRINCIPALES					
A (Cantidad)	286,456	1	286,456	5,34	0,0413
B (Fza ion)	19,351	1	19,351	0,35	0,5635
C (Tipo)	313,111	1	313,111	5,84	0,0343
D (Conc.Inic.)	383,322	1	383,322	7,14	0,0217
E (Temp)	6,23875	1	6,23875	0,12	0,7395
INTERACCIONES					
AB	56,25	1	56,25	1,05	0,3279
AC	304,237	1	304,237	5,67	0,0364
AD	266,924	1	266,924	4,97	0,0475
AE	0,075625	1	0,075625	0,00	0,9707
BC	10,7011	1	10,7011	0,20	0,6638
BD	85,4168	1	85,4168	1,59	0,2332
BE	3,67235	1	3,67235	0,07	0,7985
CD	228,353	1	228,353	4,26	0,0635
CE	55,0661	1	55,0661	1,03	0,3328
DE	3,71184	1	3,71184	0,07	0,7974
Error Total	590,221	11	53,6564		
Total (corr.)	2663,13	26			

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de la respuesta en las contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha elegido la suma de cuadrados Tipo III

(valor por defecto), se ha medido la contribución de cada factor eliminando los efectos del resto de los factores.

La tabla ANOVA tiene 6 columnas, la primera muestra la fuente de variabilidad. La segunda muestra la suma de cuadrados debida a cada fuente. La tercera representa los grados de libertad asociados a cada fuente. La cuarta contiene los cuadrados medios, que es la relación: suma de cuadrados / grados de libertad. La quinta muestra las estadísticas de Fischer, que es la razón de los cuadrados medios. La sexta muestra el p-valor para las estadísticas de Fisher. Los p-valores comprueban la importancia estadística de cada uno de los factores. Dado que 5 p-valores son inferiores a 0,05, estos factores o interacciones tienen efecto estadísticamente significativo en el factor *Rendimiento* para un nivel de confianza del 95,0%.

Los factores que afectan el rendimiento son cinco: tres factores principales (*cantidad y tipo de s-HAp, concentración inicial de ión F*) y dos interacciones (*cantidad-tipo s-HAp y cantidad-concentración inicial ión F*). Debe destacarse que hay una interacción que tiene un p-valor de 0,06, es la interacción *concentración inicial-tipo de s-HAp*, esto implica que al estar cercano al valor límite (0,05) para que sea un factor significativo, es un efecto que debe vigilarse cuidadosamente. La *temperatura de trabajo y la fuerza iónica de la solución* no tienen un efecto significativo en el rendimiento (sus valores p son superiores a 0,05).

Representaciones gráficas del nivel de significancia

Una expresión gráfica de los resultados del test ANOVA es el Grafico de Pareto, que se muestra en la **Figura 5.4**. Las barras representan los efectos estandarizados de cada factor y aquellos cuyas barras sobrepasan la recta vertical cercana al valor 2 son estadísticamente significativos, mientras que aquellos correspondientes a las barras que quedan a la izquierda de esta recta vertical, son no significativos. La recta vertical tiene que ver con el nivel de significación del test ANOVA, el cual es igual al 95% de confianza. Las barras además, dan una idea del tipo de influencia final de los factores sobre la respuesta rendimiento. Las barras solidas o llenas (negras) son una representación gráfica de un factor que afecta positivamente el rendimiento, en este caso la cantidad de s-HAp, la interacción cantidad de s-HAp-tipo de s-HAp y la combinación cantidad de s-HAp-concentración inicial de F. Esto significa que estos factores aparecerán en la expresión de la ecuación de regresión polinómica lineal que

representa el modelo, con signo positivo. Por otro lado, las barras rayadas representan a los factores que influyen negativamente sobre el rendimiento, en este caso la concentración inicial del F⁻ y el tipo de s-HAp. Esto indica que con mayores cantidades de HAp y menores concentraciones de Flúor en la soluciones a tratar, así como el uso de la s-HAp producida a 30 °C se obtiene mejor rendimiento, es decir que estas son condiciones que favorecen al proceso de adsorción.

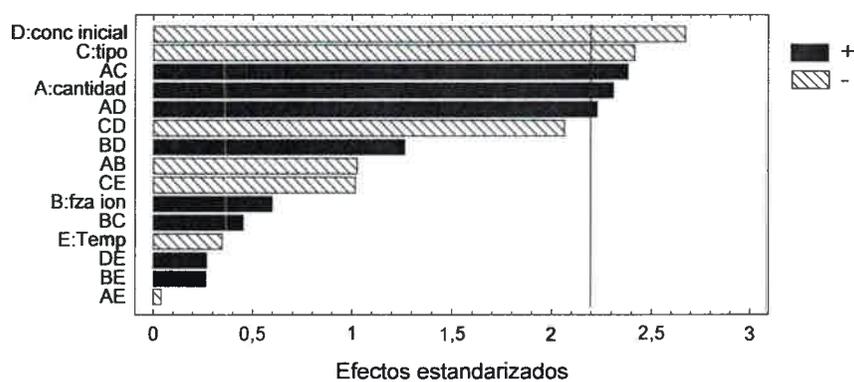


Figura 5.4. Gráfico Pareto: Influencia de los efectos estandarizados sobre el rendimiento. Diseño Experimental Factorial 2⁵

Representaciones gráficas de los Efectos Principales

En este tipo de gráficos se representa la respuesta estudiada (rendimiento) en función de todos los factores involucrados. Cada línea representa un factor, el cual varía desde el nivel más bajo al más alto, mientras que los otros factores permanecen constantes en su valor medio. La longitud de las líneas indican la magnitud y la pendiente la variación del rendimiento con el nivel del factor: Si la pendiente es positiva, la influencia del factor en el rendimiento es positiva, es decir al aumentar el factor aumenta el rendimiento y si es negativa indica que al aumentar el factor disminuye el rendimiento.

En la **Figuras 5.5** se puede observar la incidencia de los factores analizados, y se aprecia claramente que la cantidad, el tipo de s-HAp y la concentración inicial de F⁻ presentan efectos similares (magnitud y pendientes de las líneas similares) y son

mayores que los efectos de la fuerza iónica y la temperatura ambiente, dado que presentan mayores pendientes. La cantidad de s-HAp tiene un efecto positivo (pendiente positiva), mientras que la concentración del F⁻ y tipo de s-HAp, tienen efecto negativo (pendientes negativas).

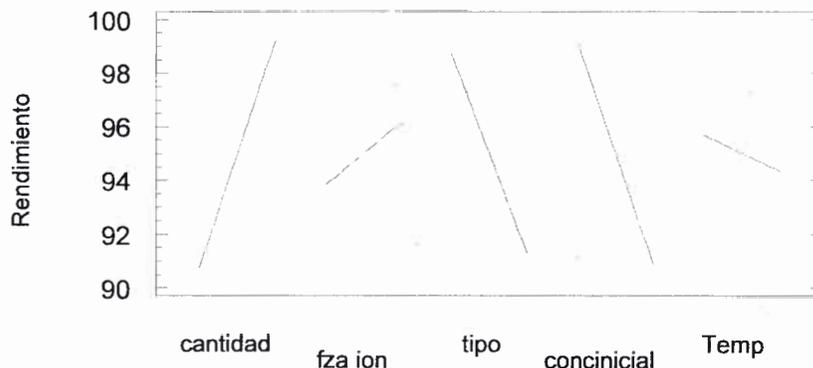


Figura 5.5. Influencia de los efectos principales, sobre el rendimiento. Diseño Experimental Factorial 2⁵

Representaciones gráficas de las interacciones entre variables

Los resultados arrojados por el test ANOVA en relación con las interacciones, pueden visualizarse, representando gráficamente las interacciones de dos factores. Un análisis visual de la interacción consiste en observar las líneas que aparecen en la **Figura 5.6** y en la **Figura 5.7**. Las líneas representan la evolución del rendimiento por variación de cada uno de los factores analizados entre sus valores superiores (igual a 1) y sus valores inferiores (igual a -1). Si estas líneas tienen pendientes similares, es decir son casi paralelas con lo cual la distancia entre ellas es aproximadamente constante, no hay interacción. Por el contrario si las líneas tienden a converger o divergir será señal de que existe interacción.

En la **Figura 5.6** se observa que al pasar de un nivel a otro del factor *Temperatura* se produce un cambio relativo en la variable respuesta similar en todos los niveles del factor *Cantidad*, o sea no hay interacción *temperatura-cantidad*.

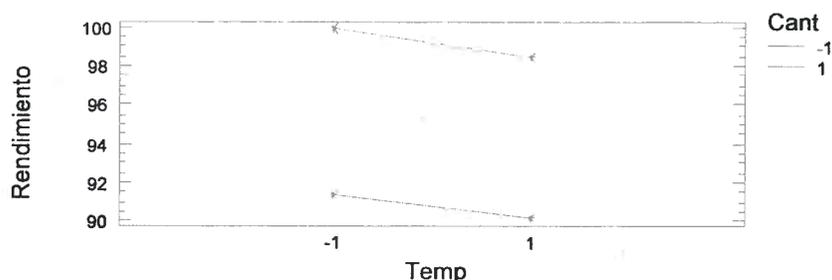


Figura 5.6. Gráficos de interacción sin efectos significativos. Diseño Experimental Factorial 2^5

En la Figura 5.7 se presentan los gráficos correspondientes a las interacciones con efecto significativo, *Cantidad de s-HAp - Concentración inicial de F* y *Cantidad de s-HAp- Tipo de s-HAp*.

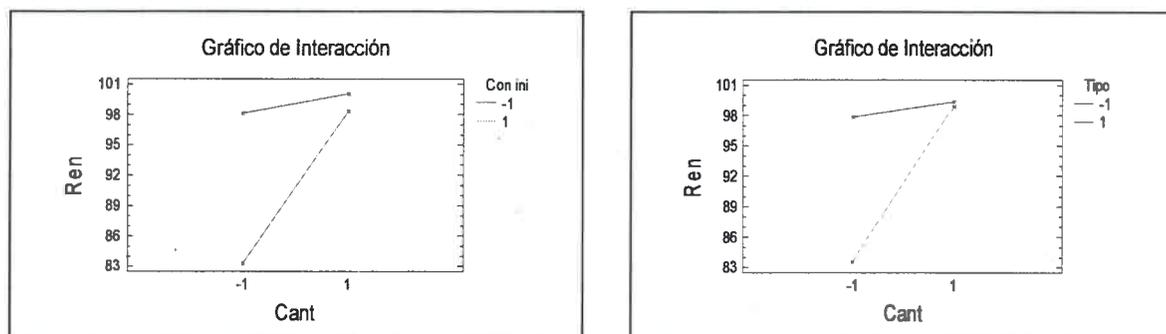


Figura 5.7. Gráficos de las interacciones con efectos significativos. Diseño Experimental Factorial 2^5

Se había mencionado que el efecto de la interacción *concentración inicial F-tipo de s-HAp*, había que observarla meticulosamente por tener un p-valor cercano al límite admisible para ser considerado un efecto significativo estadísticamente. A tal efecto se representa gráficamente dicha interacción en la Figura 5.8, en la que se aprecia que la interacción es significativa, o sea que, existe interacción *concentración inicial de F-tipo de s-HAp*.

Es decir que resultan significativas las interacciones entre tres de los factores estudiados: las interacciones *Cantidad de s-HAp-Concentración inicial de F*, *Cantidad de s-HAp-Tipo de s-HAp* y *Concentración inicial de F-Tipo de s-HAp*. Esto implica que

la modificación de una de las variables afecta a cada una de las otras (Beltrán-Heredia et al., 2009).

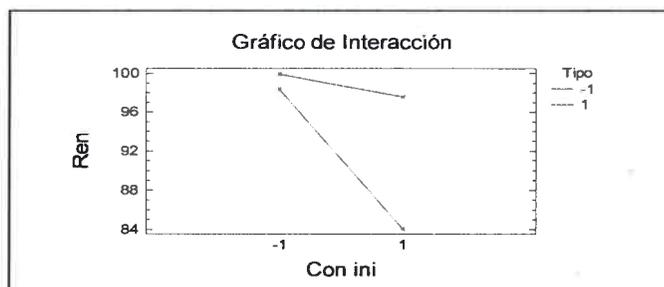


Figura 5.8. Interacción concentración inicial-tipo de s-HAp. Diseño Experimental Factorial 2^5

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir del diseño 2^5 , se deduce que hay seis factores estadísticamente significativos: tres factores principales (cantidad y tipo de s-HAp, concentración inicial de ión F^-) y tres interacciones (cantidad-tipo s-HAp y cantidad-concentración inicial ión F^- y *concentración inicial de F^- -tipo de s-HAp*). Tanto la fuerza iónica como la temperatura no resultaron significativas, ni como efecto principal ni sus interacciones.

A efectos de reforzar los resultados arrojados por el diseño elegido (2^5 sin réplica), se efectuó un análisis 2^4 con dos réplicas, eliminando la variable que resultó ser la menos significativa en ese primer estudio. Por lo que se dejó fuera del análisis el factor *Temperatura*.

Con este enfoque, al tener mayor cantidad de respuestas (por aparecer ahora como dos réplicas las respuestas a distintas temperaturas al considerarse nula su influencia) se está robusteciendo el estudio realizado mediante el desarrollo del diseño 2^5 . Luego, se realizó otra proyección del diseño 2^5 sin réplica, eliminando las dos variables no significativas: *Temperatura de operación* y *Fuerza iónica*. Se obtuvo de esta forma un diseño 2^3 con cuatro réplicas. La utilización de réplicas tiene dos ventajas importantes. En primer lugar, proporciona una estimación más precisa del error experimental. En segundo lugar, permite calcular una estimación más exacta del efecto de los factores cuando se utiliza la media de la muestra como estimación de los efectos: esto es así porque si σ^2 es la varianza de los datos y hay n réplicas, la varianza de la media muestral es σ^2/n (Montgomery, 2008).

5.2.2 Diseño 2⁴ con réplica

En este diseño se elimina la variable que resultó ser la menos significativa en el primer estudio, el factor *Temperatura*. Los resultados a distintas temperaturas se solapan y se toman como réplicas. Los niveles experimentales de los factores examinados, fueron los mismos que en el caso anterior, pero cambia su codificación, esto se expone en la **Tabla 5.4**.

Tabla 5.4. Valores codificados utilizados en el Diseño Experimental Factorial 2⁴ y las respuestas obtenidas.

Cant. de s-HAp	Fuerza iónica [NO3K]	Tipo de s-HAp	Conc. Inicial de ión F	Conc. final de ión F, [mg/L]	Conc. final de ión F, [mg/L]	Rend.	Rend.
-1	-1	-1	-1	---	0,0081	---	99,2
+1	-1	-1	-1	0,0012	0,0025	99,9	99,7
-1	+1	-1	-1	0,0025	0,0067	99,7	99,3
+1	+1	-1	-1	0,0016	0,0021	99,8	99,7
-1	-1	+1	-1	---	0,0337	---	96,8
+1	-1	+1	-1	---	0,0137	---	98,6
-1	+1	+1	-1	0,0241	0,046	97,6	95,6
+1	+1	+1	-1	0,0035	0,0176	99,6	95,7
-1	-1	-1	+1	---	0,0301	---	99,6
+1	-1	-1	+1	0,2160	0,0049	97,4	100
-1	+1	-1	+1	0,3854	0,0218	96	99,8
+1	+1	-1	+1	0,0273	0,0056	99,7	99,9
-1	-1	+1	+1	---	5,24	---	50,9
+1	-1	+1	+1	0,0463	0,4088	99,5	96,5
-1	+1	+1	+1	1,7618	1,74	82,4	80,3
+1	+1	+1	+1	0,4390	0,3522	96	98

En un primer enfoque, referido al análisis ANOVA, que muestra la significancia de los diferentes parámetros puede manifestarse que tres de los cuatro factores principales considerados y tres interacciones de a pares, tienen un p-valor menor que 0,05 (límite significativo), por lo que ellos son estadísticamente significativos. En la **Tabla 5.5** se muestra este análisis. De esta manera, se corroboran los resultados del estudio del diseño 2⁵, en cuanto al efecto de la interacción de los factores: *concentración inicial-tipo de s-HAp*, que en ese estudio presentaba un p-valor cercano a 0,05. Resultando por consiguiente, luego de lo expuesto en la **Tabla 5.5**, un efecto estadísticamente significativo.

Tabla 5.5. Análisis de la varianza para Rendimiento en Diseño 2⁴. Sumas de cuadrados de tipo III.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	F	Valor p
EFFECTOS PRINCIPALES ES					
A (Cantidad)	462,671	1	462,671	11,39	0,0039
B (Fza ionica)	65,3708	1	65,3708	1,61	0,2227
C (Tipo)	457,06	1	457,06	11,25	0,0040
D (Conc.Inic.)	371,0	1	371,0	9,14	0,0081
INTERACCIONES					
AB	96,3241	1	96,3241	2,37	0,1431
AC	345,407	1	345,407	8,51	0,0101
AD	285,496	1	285,496	7,03	0,0174
BC	37,2438	1	37,2438	0,92	0,3525
BD	69,1217	1	69,1217	1,70	0,2105
CD	204,6	1	204,6	5,04	0,0393
Error Total	649,773	16	40,6108		
Total (corr.)	2663,13	26			

5.2.3 Diseño 2³ con réplica

Según los resultados arrojados en los dos diseños analizados anteriormente, tanto la *temperatura* a la que se produce la adsorción, como la *fuerza iónica* del agua a tratar no tienen efecto sobre el proceso. Por lo que se decidió realizar un estudio sobre un diseño 2³, eliminando ambos efectos, y tomándolos como réplica, de manera que se trabajó con 4 réplicas. En la **Tabla 5.6**, se muestra los factores codificados y en la **Tabla 5.7** se exponen los resultados que arrojaron los cálculos realizados.

En la tabla ANOVA (**Tabla 5.7**) se observan los factores e interacciones cuyos valores p son inferiores a 0,05. Estos resultados manifiestan que existen 6 factores estadísticamente significativos. Esto es consistente con los resultados de los dos diseños estudiados previamente.

Tabla 5.6. Valores codificados utilizados en el Diseño Experimental Factorial 2³ y la respuesta obtenida.

Cantidad de s-HAp	Tipo de s-HAp	Conc. inicial de ión F,	Conc. final de ión F, [ppm]	Rend	Rend	Rend	Rend			
-1	-1	-1	---	0,0081	0,0025	0,0067	---	99,2	99,7	99,3
+1	-1	-1	0,0012	0,0025	0,0016	0,0021	99,9	99,7	99,8	99,7
-1	+1	-1	---	0,0337	0,02	0,046	---	96,8	97,6	95,6
+1	+1	-1	---	0,0137	0,0035	0,0176	---	98,6	99,6	95,7
-1	-1	+1	---	0,0301	0,3854	0,0218	---	99,6	96	99,8
+1	-1	+1	0,2160	0,0049	0,0273	0,0056	97,4	100	99,7	99,9
-1	+1	+1	---	5,24	1,7618	1,74	---	50,9	82,4	80,3
+1	+1	+1	0,0463	0,4088	0,4390	0,3522	99,5	96,5	96	98

Tabla 5.7. Análisis de la Varianza para Rendimiento en Diseño 2³- Sumas de cuadrados de Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	F	Valor p
A (Cantidad)	363,136	1	363,136	8,05	0,0102
B (Tipo)	443,272	1	443,272	9,83	0,0052
C (Conc.Inic.)	330,384	1	330,384	7,32	0,0136
AB	308,529	1	308,529	6,84	0,0166
AC	249,902	1	249,902	5,54	0,0289
BC	201,175	1	201,175	4,46	0,0475
Error total	902,239	20	45,1119		
Total (corr.)	2663,13	26			

A partir de lo informado, puede deducirse una ecuación de regresión polinómica lineal que expresa la funcionalidad entre los factores estadísticamente significativos (variables independientes) y la variable respuesta (variable dependiente). La expresión de esa regresión, es la siguiente:

$$Rend = 95,13 + 3,70 A - 4,09 B - 3,53 C + 3,4112 A B + 3,07 A C - 2,7414 B C \quad (5.3)$$

El coeficiente de determinación (R²) obtenido para el modelo propuesto es de 75,5%, por lo tanto una buena parte de la variabilidad del rendimiento queda explicado por el modelo de regresión propuesto.

La representación gráfica de la tabla de ANOVA de diseño 2³ a través del Pareto se muestra en la **Figura 5.9**.

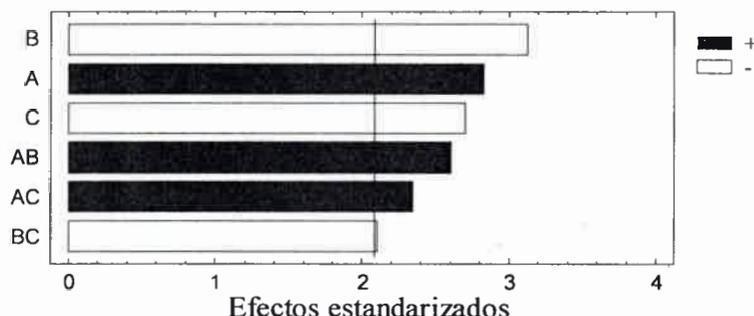


Figura 5.9. Gráfico Pareto: Influencia de los efectos estandarizados sobre el rendimiento. Diseño 2³

En la **Figura 5.10** se puede observar la respuesta (rendimiento) en función de los factores principales en tanto que en las **Figuras 5.11 a, b y c** están representadas las interacciones. Se aprecia que los tres factores tienen efecto significativo sobre el rendimiento y que mientras la cantidad de s-HAp tiene influencia positiva (aumenta el factor aumenta el rendimiento), tanto el tipo de s-HAp como la concentración inicial de F⁻ tienen influencia negativa (aumenta el factor disminuye el rendimiento).

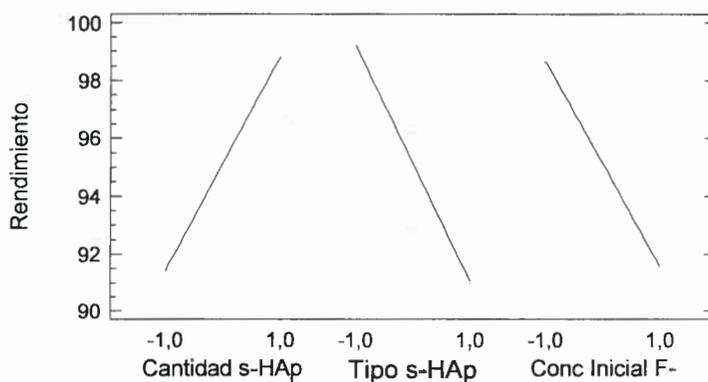


Figura 5.10. Influencia de los factores principales, sobre el rendimiento. Diseño 2³.

Debido a la presencia de interacciones significativas, el efecto que ejerce un factor no es independiente del nivel al que se encuentran el resto de los factores. Para analizar cuál de las interacciones es más influyente se realizó un gráfico en cuyo eje X se

representó un factor, en el eje y la respuesta, y cada punto corresponde a la media de los valores observados para cada nivel del otro factor con el intervalo de confianza (ver Figuras 5.11-a, 5.11-b, 5.11-c). Cuando los intervalos de confianza se solapan se puede interpretar como que el efecto medio de los dos factores es igual y si el patrón de solapamientos que se observa en un nivel de un factor varía en el otro nivel, será señal de existencia de interacción. Por ejemplo, se puede observar que el factor C afecta el rendimiento significativamente si A está en el nivel inferior, mientras que prácticamente no influye si A está en el nivel superior (Figura 5.11-a).

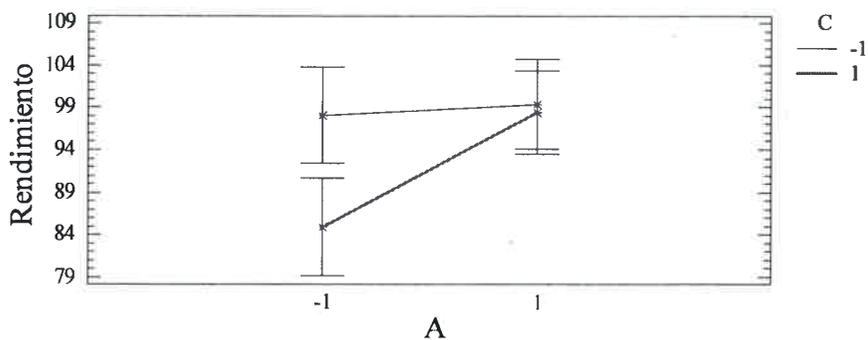


Figura 5.11-a. Intervalos de confianza para las interacciones AC (Cantidad de s-HAp – Conc.inic.F-). Diseño 2³.

Del mismo modo se pueden analizar las Figuras 5.11-b y 5.11-c, concluyendo que las influencias mayores en el rendimiento debido al efecto de las interacciones de los factores se producen cuando los niveles de A son bajos y los de B y C son altos.

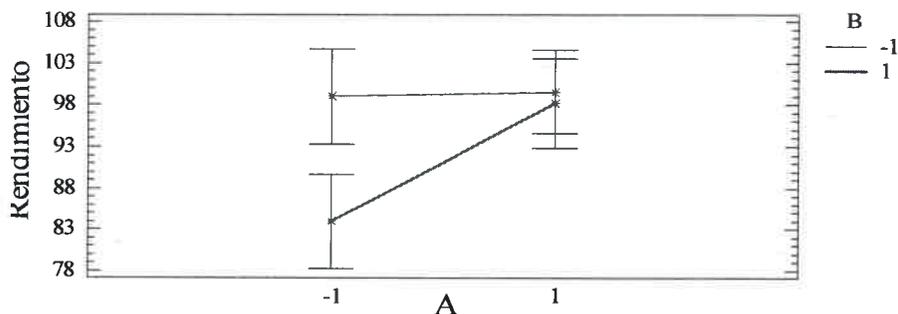


Figura 5.11-b. Intervalos de confianza para las interacciones AB (Cantidad de s-HAp – Tipo de s-HAp). Diseño 2³.

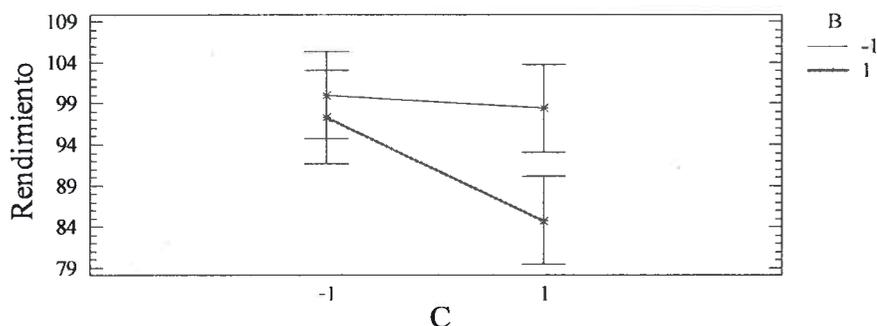


Figura 5.11-c. Intervalos de confianza para las interacciones BC (Tipo de s-HAp - Cantidad de s-HAp – Conc.inic.F-). Diseño 2³.

Desde otra perspectiva puede decirse que, las interacciones no influyen en el rendimiento para altos niveles altos de A y bajos de B y C. Como así también en el caso de la interacción BC, para bajos niveles de C (concentración de F⁻ en la solución) el rendimiento no es influenciado por B (tipo de s-HAp). Lo que coincidiría con lo esperado, dado que en caso de tener mayor cantidad de material adsorbente, no influiría la cantidad de F⁻ en el agua, ni el tipo de S-HAp utilizada.

Para evaluar la mejor respuesta encontrada en el rango de condiciones experimentales ensayadas, se realizaron los gráficos de superficie de respuesta en función de los diferentes factores que resultaron significativos, según el modelo (Ec.5.3). Pueden apreciarse en las Figuras 5.12, 5.14 y 5.16.

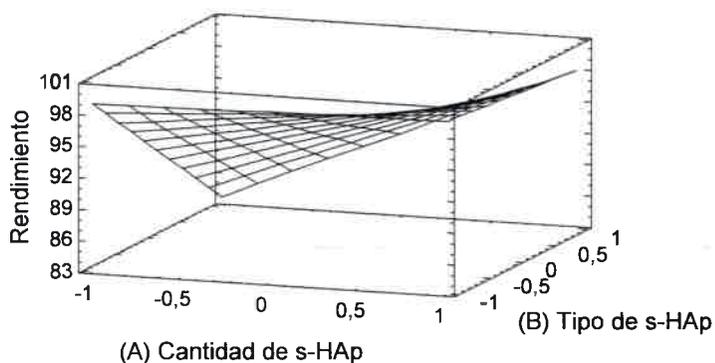


Figura 5.12. Superficie de respuesta estimada para el rendimiento en función de cantidad y tipo de s-HAp. Modelo de regresión.

Las curvas de nivel, graficadas en las Figuras 5.13, 5.15 y 5.17 permiten del mismo modo, encontrar la mejor respuesta.

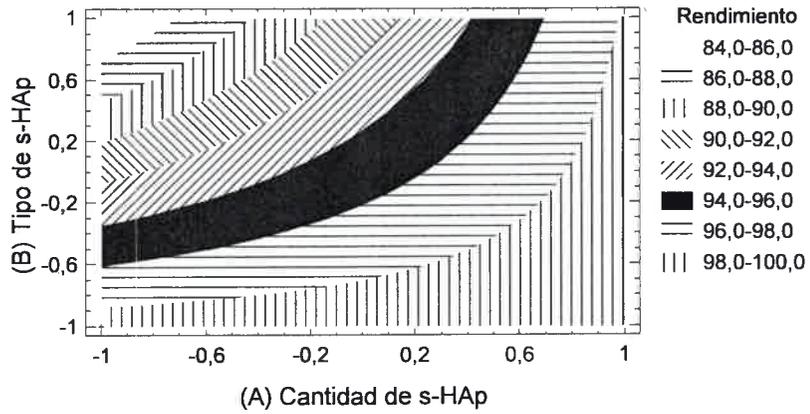


Figura 5.13. Regiones de rendimiento constante en función de cantidad y tipo de s-HAp. Modelo de regresión.

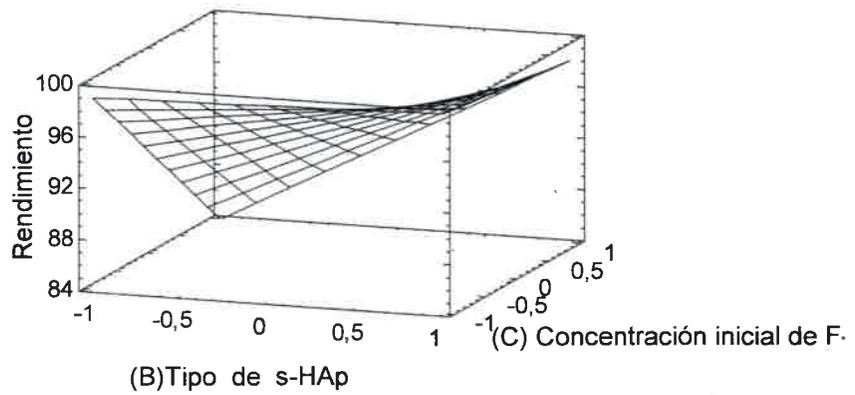


Figura 5.14. Superficie de respuesta estimada para el rendimiento en función de tipo y concentración inicial de F⁻. Modelo de regresión.

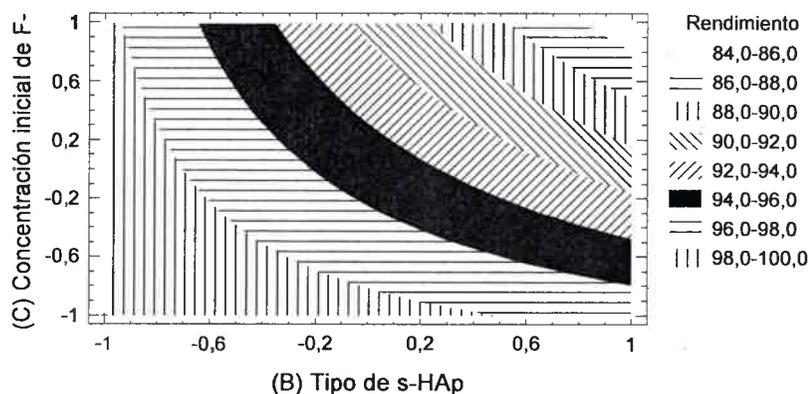


Figura 5.15. Regiones de rendimiento constante en función de tipo y concentración inicial de F⁻. Método de regresión.

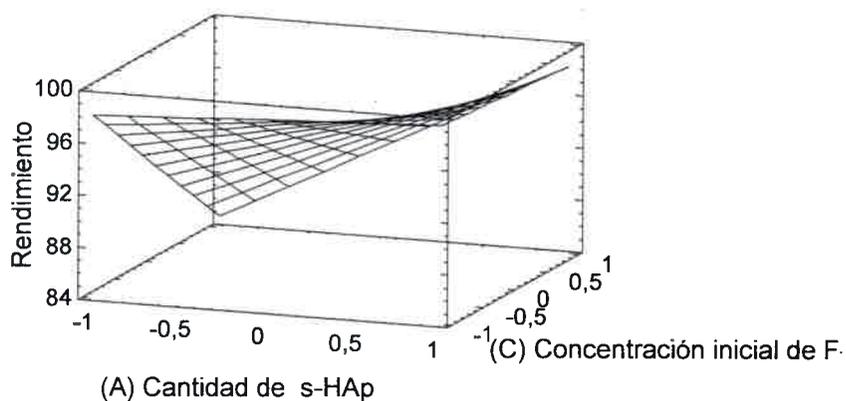


Figura 5.16. Superficie de respuesta estimada para el rendimiento en función de cantidad y concentración inicial de F⁻. Método de regresión.

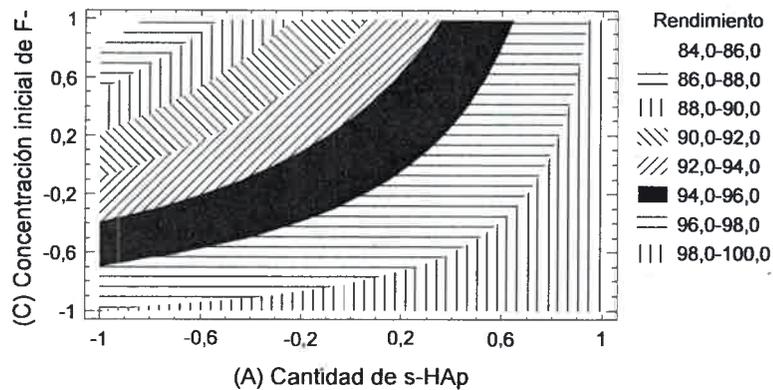


Figura 5.17. Regiones de rendimiento constante en función de cantidad (A) y concentración inicial de F⁻ (C). Método de regresión.

De la observación de los gráficos anteriores surge que los mejores rendimientos en el tratamiento de retención del flúor se producen manteniendo a nivel alto la cantidad de s-HAp, bajo para la concentración de F⁻ de la solución y bajo para el tipo de s-HAp (según los valores asignados para el diseño esto significa que, la s-HAP₃₀ tiene mayor capacidad de adsorción que la s-HAP₈₀). Estas mismas conclusiones se obtuvieron analizando las Figuras 5.11-a, 5.11-b y 5.11-c.

En conclusión, el rendimiento depende del tipo y cantidad de s-HAp, es función de la concentración inicial de F⁻ y no depende de la temperatura del proceso, ni de la fuerza iónica. Las interacciones que deben tenerse en cuenta por afectar el proceso son: *Cantidad de s-HAp-Concentración inicial de F⁻*, *Cantidad de s-HAp-Tipo de s-HAp* y *Concentración inicial de F⁻-Tipo de s-HAp*.

La optimización por el método de superficie de respuesta indica que el máximo valor de rendimiento en el rango estudiado, se obtienen para la s-HAp producida a 30 °C, empleando 1 g de este material adsorbente y una concentración inicial de F⁻ en la solución de 1mg/L.

5.3 Cinética

La concentración del ión F⁻ en solución, en función del tiempo, para distintas temperaturas, distintas concentraciones iniciales de ión F⁻ y distintas fuerza iónicas,

para las condiciones óptimas del material adsorbente determinadas en el análisis estadístico (sección 5.2.): 1 g de s-HAp₃₀ se observan en las **Figuras 5.18.a, 5.18.b y 5.18.c** para el rango total de tiempo, para los primeros 2000 minutos y para los primeros 180 minutos, respectivamente. Estas distintas presentaciones de los mismos datos permiten ver tanto la evolución completa como los detalles en distintos periodos de tiempo relevantes.

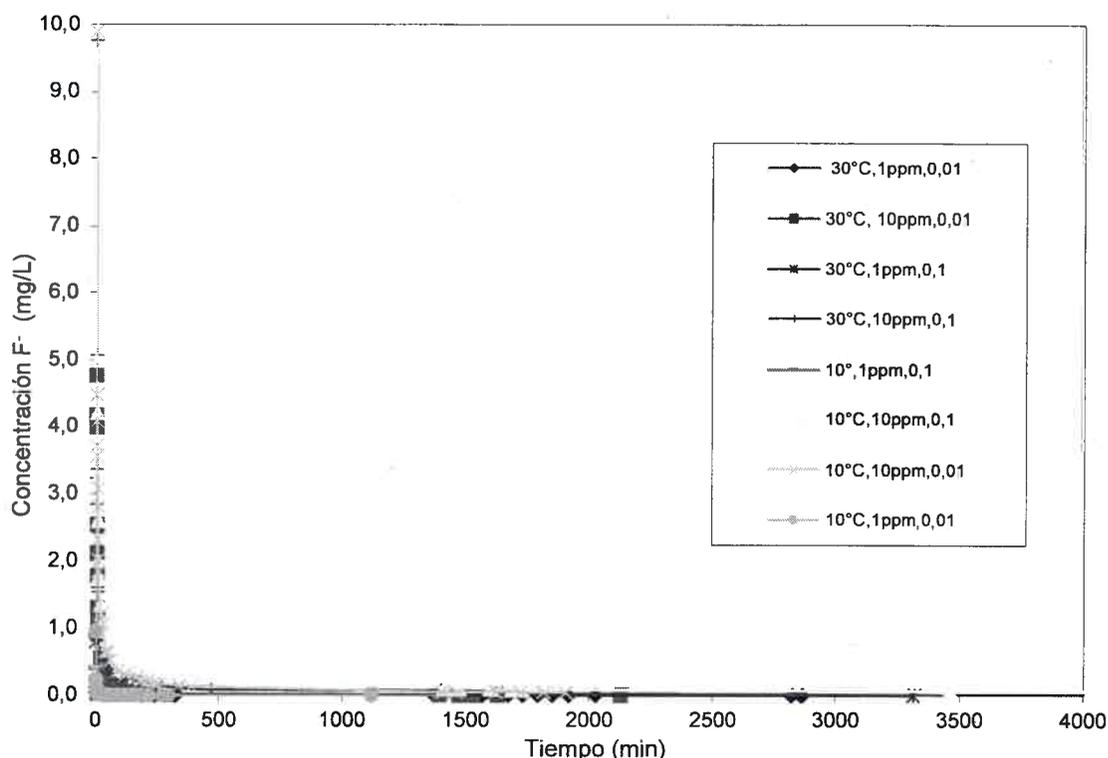


Figura 5.18.a. Concentración de F⁻ en función del tiempo. Adsorción sobre 1 g de s-HAp₃₀. Rango completo de tiempo y concentración

En la **Figura 5.18.c** se aprecia un rápido decaimiento del ión F⁻ en una primera etapa, comprendida entre 0 y 10 minutos seguida de una segunda etapa marcada por una muy lenta disminución. En la **Figura 5.18.b** se observa que aproximadamente a los 1800 minutos la concentración del ión F⁻ ya no varía, lo que indica que se ha alcanzado el equilibrio.

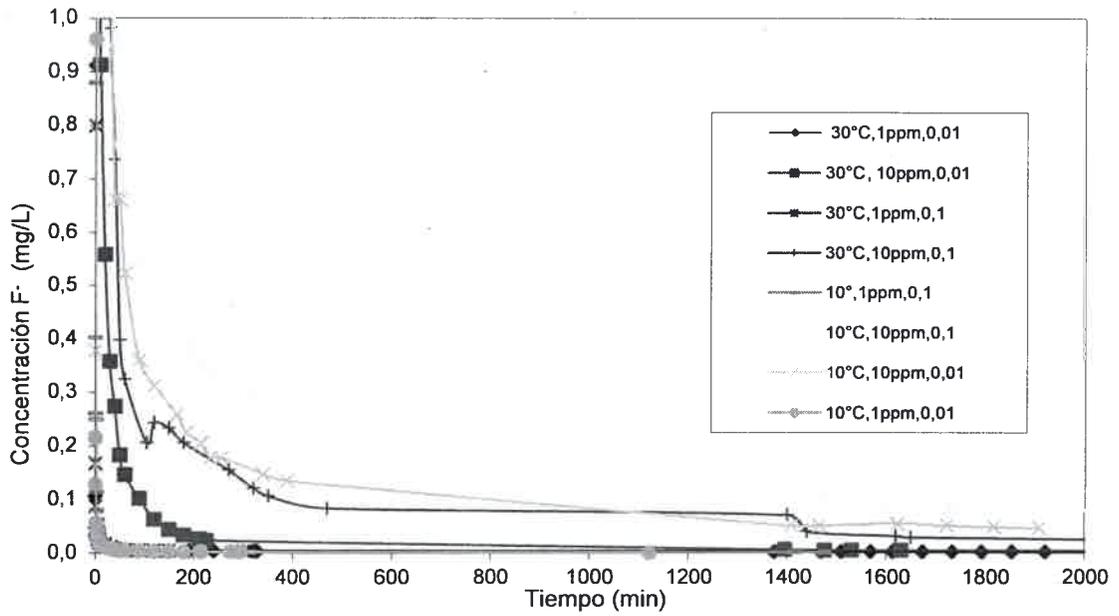


Figura 5.18. b. Concentración de F⁻ en función del tiempo. Adsorción sobre 1 g de s-HAp₃₀. Primeros 2000 minutos, valor máximo ordenada: 1mg/L.

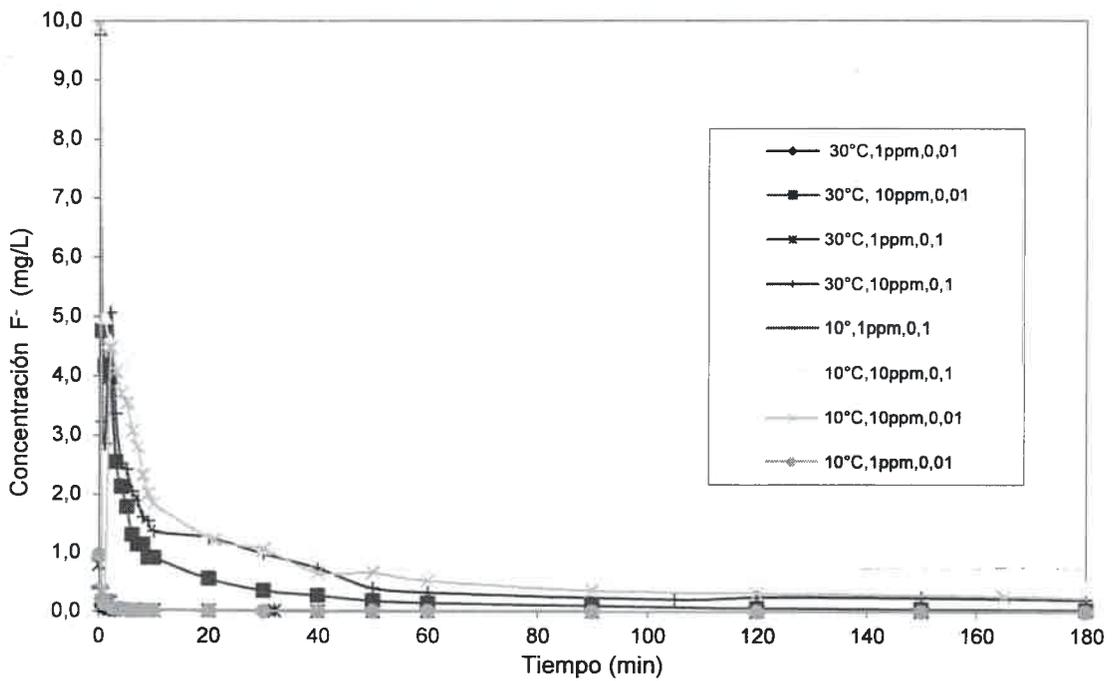


Figura 5.18.c. Concentración de F⁻ en función del tiempo. Adsorción sobre 1 g de s-HAp₃₀. Primeros 180 minutos.

La concentración del ión F⁻ en función del tiempo, para distintas concentraciones iniciales de ión F⁻, distintas temperaturas y fuerza iónicas, para condiciones diferentes a la óptima en lo que respecta al tipo y cantidad de s-HAp se presentan en las **Figuras 5.19, 5.20.a y 5.20.b**.

En la **Figura 5.19** se observan los resultados correspondientes a la adsorción sobre 0,5 g de s-HAp₃₀, mientras que en las **Figuras 5.20.a y 5.20.b** corresponden a la adsorción sobre s-HAp₈₀. En la **Figura 5.20.a** se agruparon todas las experiencias llevadas a cabo para la s-HAp₈₀ presente en una cantidad de 1 g, mientras que en la **Figura 5.20.b** se aprecian los resultados de las experiencias realizadas con 0,5 g s-HAp₈₀.

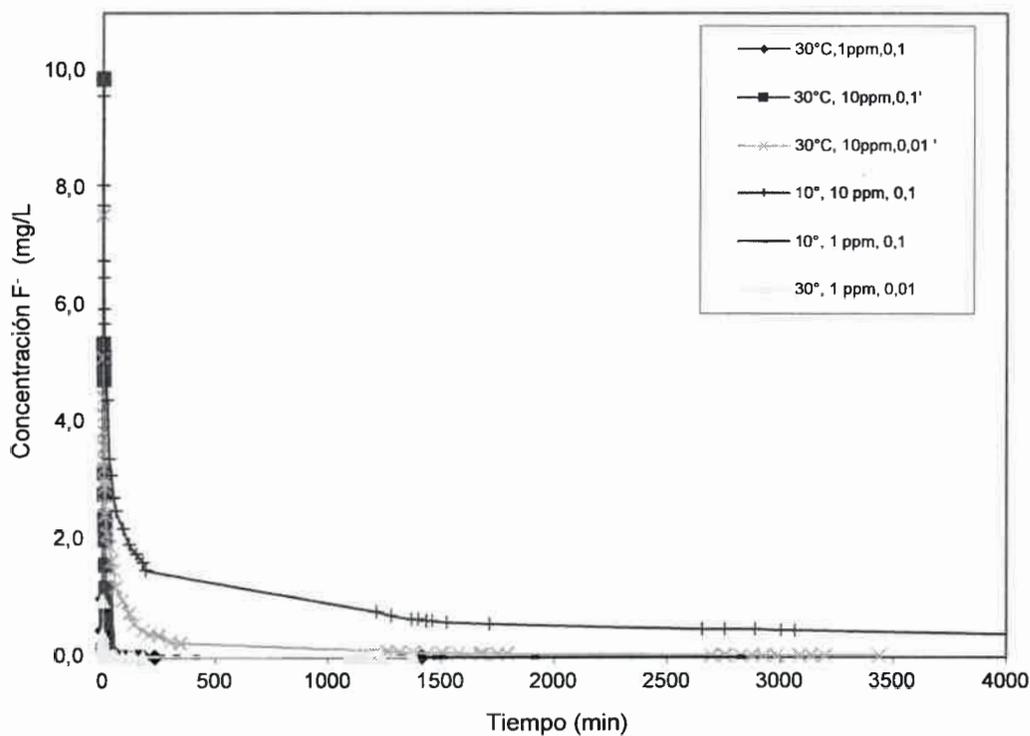


Figura 5.19. Concentración de F⁻ en función del tiempo. Adsorción sobre 0,5 g de s-HAp₃₀.

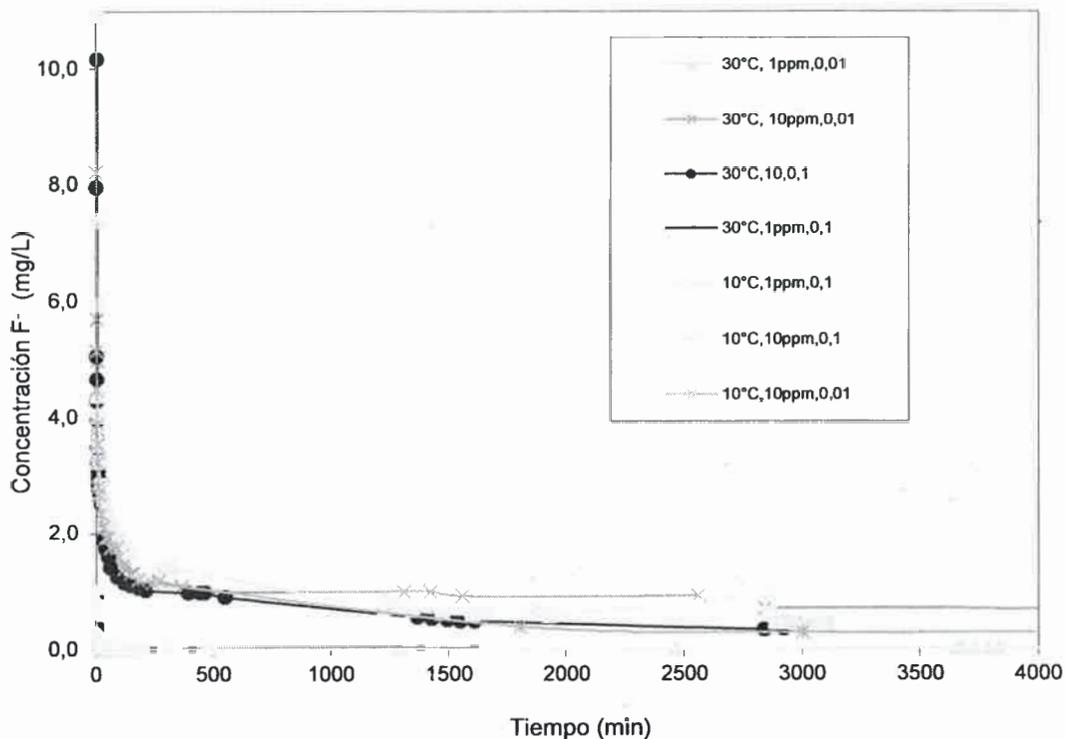


Figura 5.20.a. Concentración de F⁻ en función del tiempo. Adsorción sobre 1 g de s-HAP₈₀.

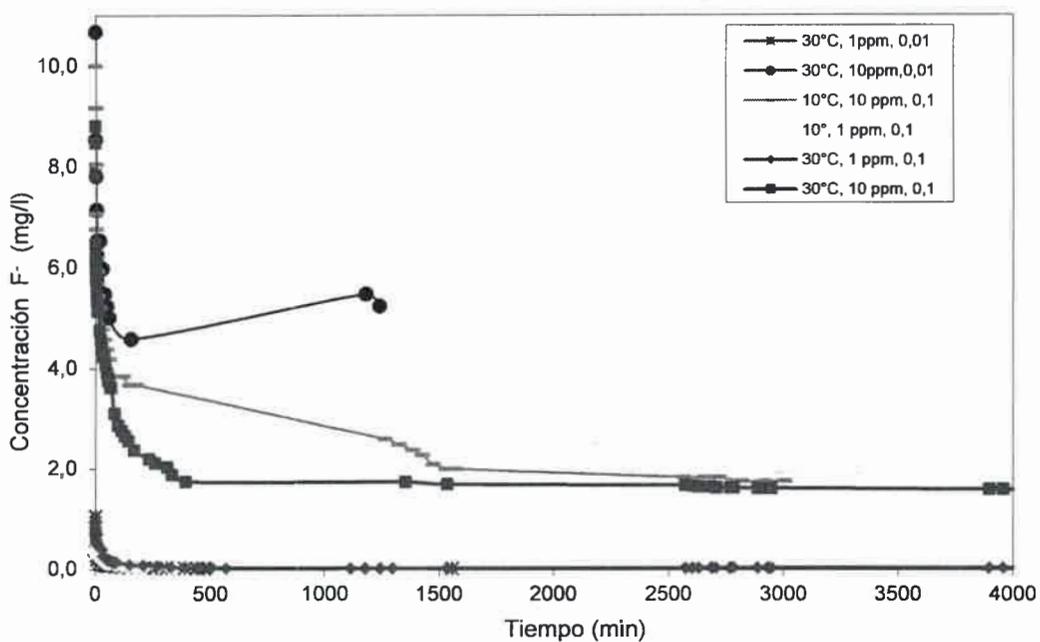


Figura 5.20.b. Concentración de F⁻ en función del tiempo. Adsorción sobre 0,5 g de s-HAP₈₀.

Del análisis y comparación de las **Figuras 5.18, 5.19 y 5.20** se observa que, en todos los casos, la velocidad de decaimiento es mayor al disminuir la concentración inicial del ion F⁻. Registrándose dos zonas, una la que corresponde a todas las experiencias realizadas para una concentración inicial del F⁻ de 1 mg/L, donde hay una gran coincidencia en la evolución de la concentración del ion F⁻ (las curvas están prácticamente superpuestas), y la otra zona donde se agrupan todos los ensayos realizados para una concentración inicial del F⁻ de 10 mg/L y en la cual las curvas siguen una misma tendencia pero sin superposición. Denominadas zona 1 (1 mg/L) y zona 2 (10 mg/L), respectivamente.

Una importante disminución de la concentración de F⁻ aparece en la solución tratada durante los primeros 60 minutos de operación, que en el caso de las experiencias a partir de concentraciones iniciales de F⁻ de 1 mg/L, (zona 1) alcanza un rendimiento (cambio de concentración/concentración inicial F⁻ en la solución) promedio del 98% para 1 g de s-HAp y del 92% para 0,5 g de s-HAp, mientras que con las experiencias que parten de 10 mg/L (zona 2) se logra en ese mismo tiempo un rendimiento del 67% cuando la cantidad de s-HAp es de 0,5 g y del 90% para 1 g. En todos los valores de rendimientos promedios mencionados están involucrados los resultados obtenidos para los dos tipos de s-HAp (s-HAp₃₀ y s-HAp₈₀), y se calculan a partir de los valores presentados en las **Tablas 5.8 y 5.9**. Esto permite decir que, en el caso de tratar agua con una concentración en F⁻ de 10 mg/L mediante una adsorción con 1 g de s-HAp, en un tiempo de contacto de 60 minutos, la concentración de F⁻ alcanzaría un valor de 1,7 mg/L para la s-HAp₈₀ (rendimiento del 83%), y 0,4 mg/L para la s-HAp₃₀ (rendimiento del 96%).

A partir de los 60 minutos la concentración de F⁻ continúa disminuyendo lentamente hasta alcanzar un valor de rendimiento del 99,8% promedio al llegar al equilibrio a los **1800** minutos, en las óptimas condiciones (1 mg/L de concentración inicial de F⁻, 1 g de s-HAp₃₀), y del 71% promedio, en las peores condiciones (10 mg/L de concentración inicial de F⁻, 0,5 g de s-HAp₈₀). Los valores de los rendimientos y los datos a partir de los cuales se calculan se muestran en la **Tabla 5.10**.

Las experiencias en la mayoría de los casos se continuaron más allá del tiempo de equilibrio, hasta alcanzar los 4000 minutos, para confirmar definitivamente el agotamiento en la capacidad de desfluorización por parte de la s-HAp.

Tabla 5.8. Datos del Rendimiento a los 60 minutos de adsorción para todas las experiencias realizadas a partir de soluciones iniciales de F⁻ de 1 mg/L.

Cantidad de s-HAp	Concent inicial de ión F ⁻	Tipo de s-HAp	Fuerza iónica [NO3K]	Temp	Concent de ión F ⁻ [mg/L] a 60 min	Rend %	
1	1	30	0,01	10	0,0045	99,6	} 98%
1	1	30	0,01	30	0,0054	99,5	
1	1	30	0,1	30	0,0066	99,3	
1	1	30	0,1	10	0,0084	99,2	
1	1	80	0,01	30	0,0224	97,8	
1	1	80	0,1	30	0,027	97,2	
1	1	80	0,1	10	0,044	95,6	
0,5	1	30	0,1	10	0,028	97,2	} 92%
0,5	1	30	0,01	30	0,0143	98,6	
0,5	1	30	0,1	30	0,012	98,8	
0,5	1	80	0,1	30	0,2	80	
0,5	1	80	0,1	10	0,12	88	
0,5	1	80	0,01	30	0,078	92,2	

Tabla 5.9. Datos del Rendimiento a los 60 minutos de adsorción para todas las experiencias realizadas a partir de soluciones iniciales de F⁻ de 10 mg/L.

Cantidad de s-HAp	Concent inicial de ión F ⁻	Tipo de s-HAp	Fuerza iónica [NO3K]	Temp	Concent de ión F ⁻ [mg/L] a 60 min	Rend %	
0,5	10	30	0,1	10	2,49	75	} 67%
0,5	10	30	0,01	30	1,2	88	
0,5	10	80	0,01	30	5,01	50	
0,5	10	80	0,1	10	4,2	58	
0,5	10	80	0,1	30	3,77	62	
1	10	30	0,01	30	0,14	98,6	} 90%
1	10	30	0,1	30	0,32	96,8	
1	10	30	0,01	10	0,52	94,8	
1	10	30	0,1	10	0,68	93,2	
1	10	80	0,1	30	1,42	85,8	
1	10	80	0,01	30	1,71	82,9	
1	10	80	0,01	10	1,76	82,4	
1	10	80	0,1	10	2,1	79	

Tabla 5.10. Datos del Rendimiento a los 1800 minutos de adsorción para las experiencias realizadas en las óptimas condiciones y en las peores.

Cantidad de s-HAp	Concent inicial de ión F ⁻	Tipo de s-HAp	Fuerza iónica [NO3K]	Temp.	Concent de ión F ⁻ [mg/L] a 60 min	Rend %	
1	1	30	0,01	10	0,0012	99,9	} 99,8%
1	1	30	0,1	10	0,0016	99,8	
1	1	30	0,01	30	0,0025	99,7	
1	1	30	0,1	30	0,0021	99,7	
0,5	10	80	0,1	10	1,7618	82,4	} 71%
0,5	10	80	0,01	30	5,24	50,9	
0,5	10	80	0,1	30	1,74	80,3	

En la **Figura 5.18** se observa una mayor coincidencia entre las curvas de la zona 1 y la zona 2, las cuales representan las 8 experiencias realizadas bajo las condiciones óptimas determinadas por el diseño experimental factorial. Por el contrario, en las **Figuras 5.19 y 5.20**, están más separados los dos grupos de experiencias. A su vez, también se aprecia, que existe una mejor respuesta o un comportamiento con una tendencia bien establecida en el caso de operar con una mayor cantidad de s-HAp (1 g) tanto para el material sintetizado a 30 °C como la producida a 80 °C. A partir de lo que puede inferirse que, es mayor la influencia de la cantidad de s-HAp que el tipo de s-HAp sobre el fenómeno de adsorción, y que el material sintetizado a 80 °C también presenta un buen comportamiento en el proceso de retención de ion F⁻. Además, como es obvio, el porcentaje de ión F⁻ removido se incrementa con el incremento de la cantidad de adsorbente, debido a que hay más sitios activos.

Del análisis anterior surge que las experiencias registradas en todas las figuras anteriormente analizadas ratifican, los resultados obtenidos en el diseño experimental. Esto es, que la adsorción del ion F⁻ sobre s-HAp no depende de la temperatura del proceso, ni de la fuerza iónica, por eso es que se ve tanta uniformidad en la **Figura 5.18**, observándose solo un desplazamiento de las curvas que representan otro valor de la concentración inicial de F⁻. Indicando que este sí, es un factor influyente. Coincidiendo todo esto completamente con los resultados arrojados por el diseño

factorial. Esto significa que el mejor comportamiento es el que corresponde a 1 g de s-HAp₃₀, es decir aquella producida a 30 °C.

5.4 Equilibrio

Se estudió el equilibrio de adsorción para las condiciones óptimas del material adsorbente determinadas en el diseño experimental: 1 g de s-HAp₃₀ y una temperatura de 30 °C. Del estudio cinético se encontró que el equilibrio se alcanza a los 1800 minutos, por lo cual ese fue el tiempo de duración de las experiencias para el estudio del equilibrio.

En todas las experiencias se utilizaron 50 ml de solución de FNa. Se variaron las concentraciones iniciales del ión F⁻ (C₀) y se midieron las concentraciones finales (C_f). A partir de estos valores se determinaron los moles de F⁻ retenidos o adsorbidos por gramo de material adsorbente (Ad)

$$Ad = \frac{C_0 - C_f}{\text{masa de s-HAp30}} \quad (5.4)$$

En la **Tabla 5.11** se presentan los resultados obtenidos y en la **Figura 5.21** se muestra la gráfica de Ad vs. C_f, que es la isoterma de adsorción, así como la curva que ajusta los datos.

Tabla 5.11. Isoterma de adsorción de ión F⁻ sobre s-HAp₃₀, a 30 °C.

C ₀ [mg/L]	C _f [mg/L]	C ₀ - C _f [mg/L]	C ₀ - C _f [M]	C _f [M]	Ad [M] / [gr]
19,74	3,36	16,38	0,000862	0,0001767	0,000862
15,9	1,74	14,16	0,000745	0,00009158	0,000745
9,69	0,026	9,664	0,000493	0,00001368	0,000493
4,49	0,07	4,42	0,000233	0,000003684	0,000233
2,081	0,031	2,05	0,000108	0,000001632	0,000108
1,075	0,021	1,054	0,0000555	0,0000001105	0,0000555

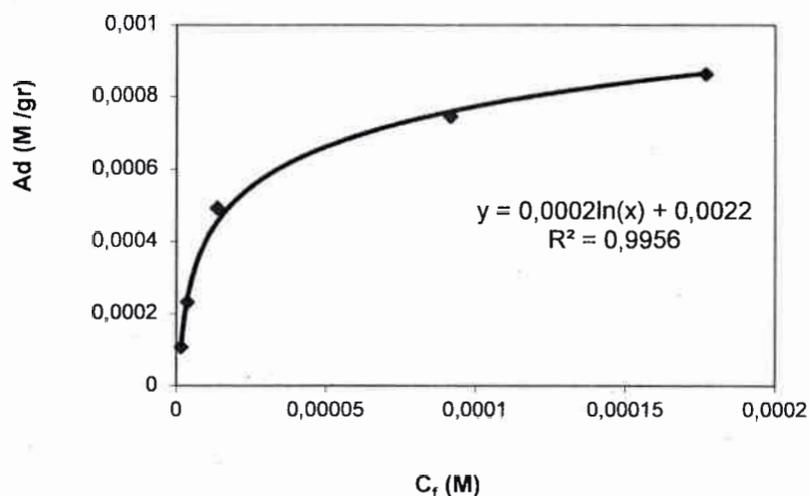


Figura 5.21. Isotherma a 30 °C de adsorción del ión F⁻ en s-HAp₃₀ en atmósfera de Nitrógeno

5.4.1 Modelado del equilibrio de Adsorción

El modelado se realiza con el objetivo de permitir el análisis teórico de los fenómenos involucrados en los procesos estudiados y de evaluar su correspondencia con los resultados experimentales obtenidos.

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo II, se seleccionó la isoterma de Langmuir para representar adecuadamente el fenómeno de adsorción sobre la s-HAp, que puede expresarse en forma sencilla mediante la ecuación (5.5).

$$\theta/(1-\theta) = K.C \quad (5.5)$$

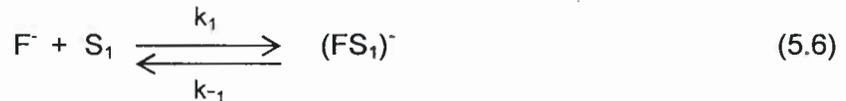
Dónde: K es la constante del equilibrio de adsorción, C la concentración de ión F⁻ en el equilibrio y θ el grado de cubrimiento, definido en la sección 2.3, ecuación (2.7) y (2.11).

Esta ecuación implica que una gráfica de $\theta/(1-\theta)$ en función de la concentración de ión F⁻ debe dar una línea recta.

De la definición de θ y observando la ecuación (5.4), surge que $\theta = Ad$.

Los resultados del análisis preliminar de adsorción del ión F^- , mostrados en la sección 5.1, y corroborados en el estudio cinético, indicaron que deberían existir dos sitios diferentes donde se produce la adsorción, ambos con distinta energía (Piñeda et al. 1999; Bologna et al., 1999), dado que se observó un rápido decaimiento del ión F^- en solución en los primeros minutos y otro lento en el tiempo posterior.

Entonces, en función de lo anteriormente expuesto, los datos de Isotherma de adsorción del ión F^- son tratados postulando dos equilibrios de adsorción, representados por las ecuaciones (5.6) y (5.7) y donde cada uno de ellos cumple con una adsorción del tipo de Langmuir.



Dónde: S_1 y S_2 son dos tipos diferentes de sitios libres en la s-HAp, F^- es la concentración de iones F^- en el equilibrio, $(FS_1)^-$ y $(FS_2)^-$ representan los iones F^- adsorbidos en cada sitio y k_i y k_{-i} (para $i = 1, 2$), son las correspondientes constantes cinéticas de adsorción y desorción respectivamente.

Las constantes de equilibrio de adsorción se definen a su vez como:

$$k_1/k_{-1} = K_1; k_2/k_{-2} = K_2$$

Para modelar matemáticamente este sistema puede realizarse un balance de masa para cada sitio activo. Así tenemos:

$$S^{\circ}_1 = S_1 + (FS_1)^- \quad (5.8)$$

$$S^{\circ}_2 = S_2 + (FS_2)^- \quad (5.9)$$

Dónde: S°_1 y S°_2 son los números totales de sitios disponibles por gramo de material.

Las constantes de equilibrio de las reacciones (5.6) y (5.7) pueden expresarse en términos de las concentraciones, usando (5.8) y (5.9), como:

$$K_1 = (FS_1)^- / (S^{\circ}_1 - FS_1) (F^-) \quad (5.10)$$

$$K_2 = (FS_2)^- / (S^{\circ}_2 - FS_2) (F^-) \quad (5.11)$$

La cantidad de material adsorbido para cada sitio puede despejarse de (5.8) y (5.10) para dar:

$$FS_1 = \{ K_1 (F^-) S^{\circ}_1 \} / \{ 1 + K_1 (F^-) \} \quad (5.12)$$

$$FS_2 = \{ K_2 (F^-) S^{\circ}_2 \} / \{ 1 + K_2 (F^-) \} \quad (5.13)$$

Lo que se mide experimentalmente es en realidad la suma de (FS₁) y (FS₂)

$$FS_T = FS_1 + FS_2 \quad (5.14)$$

Usando (5.13) y (5.14):

$$FS_T = (F^-) \{ (K_1 S^{\circ}_1 / (1 + K_1 F^-)) + (K_2 S^{\circ}_2 / (1 + K_2 F^-)) \} \quad (5.15)$$

5.4.2 Determinación de los parámetros

Se confrontó la (5.15) con los datos experimentales, mediante un método de regresión no lineal, donde K₁ y K₂, S^o₁ y S^o₂ son los parámetros a determinar.

El procedimiento iterativo de cálculo condujo a los siguientes resultados:

Para la s-HAp₃₀:

$$K_1 = 9,0 E4 \text{ moles}^{-1}, K_2 = 4,0 E4 \text{ moles}^{-1}$$

$$S_1 = 6,0 E^4 \text{ sitios/g}, S_2 = 3,0 E^4 \text{ sitios/g}$$

El resultado de este ajuste, se muestra en la **Figura 5.22** donde se observan los resultados experimentales comparados con los valores predichos por el modelo. Se aprecia una muy buena concordancia entre los datos experimentales y el modelo teórico, siguiendo ambos una misma tendencia.

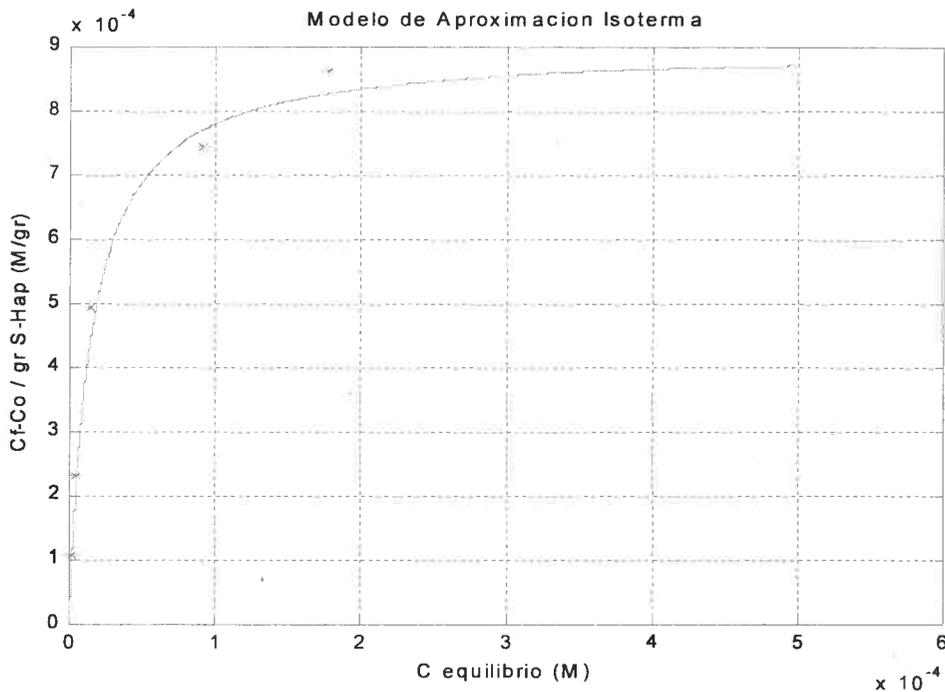


Figura 5.22. Aproximación teórica de Isoterma de adsorción del ión F⁻ en s-HAp₃₀. Los datos experimentales, representados por puntos, son aproximados teóricamente por la línea continua.

El cociente entre sitios de tipo 1 y de tipo 2 es:

$$S_1 / S_2 = 2$$

Estos resultados fueron comparados con los obtenidos en trabajos anteriores, en estudios realizados a la hidroxiapatita comercial y a la natural (procedente de hueso), mostrando una gran semejanza con la primera (Bologna, 1999).

Valores obtenidos para la hidroxiapatita comercial:

$$K_1 = 3225,8 \text{ moles}^{-1}, K_2 = 125,4 \text{ moles}^{-1},$$

$$S_1^0 = 1,7 E -4 \text{ sitios/g} \text{ y } S_2^0 = 1,2 E -4 \text{ sitios/g}$$

Dando un cociente entre los sitios tipo 1 y 2:

$$S_1 / S_2 = 1,57$$

Valores obtenidos para la hidroxiapatita proveniente de hueso molido:

$$K_1 = 14.108 \text{ moles}^{-1}, K_2 = 607 \text{ moles}^{-1},$$

$$S_1^0 = 6,9 E -5 \text{ sitios/g y } S_2^0 = 1,9 E -4 \text{ sitios/g}$$

Obteniendo:

$$S_1 / S_2 = 0,36$$

5.5 Conclusión

La eficiencia de la adsorción (evaluada a través del rendimiento) depende de la cantidad de s-HAp, del tipo s-HAp y de la concentración inicial de F⁻ en la solución, así como de las interacciones entre ellos. Estableciendo además que, los tres factores tienen una importancia similar. La temperatura y la fuerza iónica no tienen efecto significativo en el rendimiento.

Se obtuvo un modelo lineal para representar el rendimiento que estadísticamente demostró ser el más adecuado para explicar las respuestas encontradas.

La s-HAp producida en nuestros laboratorios ha sido probada como material adsorbente capaz de eliminar el flúor contenido en el agua. Los rendimientos más altos se obtienen para la s-HAp producida a 30 °C, empleando 1 g de este material adsorbente y una concentración inicial de F⁻ en la solución de 1 mg/L.

Analizando la cinética se ve un rápido decaimiento de F⁻ en un principio (primeros 10 minutos) seguido de un período de decaimiento lento. Esto hace inferir un valor alto para la constante de equilibrio de la primera etapa (K_1) y uno menor para la constante de equilibrio de la segunda etapa (K_2) donde el proceso es lento lo cual se verificó al realizar el estudio de equilibrio isotérmico y analizar su modelo, aplicando la ecuación de la isoterma de Langmuir para cada uno de los dos equilibrios de adsorción por separado. De acuerdo con esto, y relacionando estos resultados con los valores de los sitios activos, la primera etapa tiene el doble de sitios activos disponibles que la segunda etapa, por lo que el decaimiento de adsorción de iones F⁻ es más lento en esta última fase.

La adsorción con 1 g de s-HAp₃₀, remueve hasta un 96% de fluoruro de la solución, lo que significa bajar de 10 a 0,4 mg/L, en 60 minutos de tiempo de contacto. Logrando así una concentración bastante inferior a la máxima establecida por la OMS.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES FINALES Y METAS FUTURAS

Durante este trabajo se sintetizaron dos diferentes sustancias adsorbentes (hidroxiapatitas) con la finalidad de eliminar el ion F^- contenido en aguas subterráneas. Este ion cuando se encuentra en concentraciones superiores a 1,5 mg/L causa importantes problemas de salud en la población que utiliza esa fuente como agua de consumo.

El método de producción utilizado fue el de precipitación húmeda (reacción de precipitación), por ser una metodología simple, de bajo costo y de fácil aplicación. Se caracteriza además, por producir un material puro, homogéneo y con buena cristalinidad.

El proceso de síntesis de la hidroxiapatita depende de un conjunto de variables, tales como temperatura, concentración de los reactivos (Ca^{+2} , PO_4^{-3}), pH y velocidad de adición del reactivo precipitante.

El control de estos parámetros determina, las propiedades físicas, químicas y mecánicas del compuesto formado. Estas propiedades, fundamentalmente la superficie específica, son las que condicionarán el **fenómeno de adsorción**. El análisis del efecto producido por las condiciones de síntesis es un camino necesario a recorrer en la búsqueda de una sustancia con buenas características de adsorbente.

En función de esto, es que se produjo la s-HAp a dos temperaturas distintas (a 80 °C y 30 °C, para obtener la s-HAp₈₀ y la s-HAp₃₀ respectivamente), con la finalidad de evaluar la influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de las sustancias sintetizadas.

Se confirmó que la sustancia sintetizada se trata de s-HAp, por DRX, espectros IR y determinación de superficie específica.

Los resultados obtenidos de caracterización permiten deducir que, las hidroxiapatitas sintetizadas son semejantes a la comercial. Además, se pueden realizar las siguientes afirmaciones:

- ✓ El incremento de la temperatura de reacción implica una disminución de la superficie específica de la s-HAp.
- ✓ La temperatura de síntesis no influye demasiado en las características de los grupos funcionales.
- ✓ La s-HAp preparada a 80 °C presenta mayor cristalinidad que la comercial.
- ✓ La temperatura de reacción es un factor influyente sobre la morfología de la s-HAp, obteniéndose mayor tamaño de partículas al aumentar la temperatura.

Los resultados alcanzados permiten determinar que el proceso de síntesis desarrollado, bajo las condiciones operacionales utilizadas, resultó eficaz para obtener las s-HAps con las características propias de un material adsorbente.

Estudios cinéticos y de equilibrio fueron realizados para valorar la adsorción del ion F^- sobre s-HAp. Los resultados mostraron que la s-HAp puede ser efectivamente usada como adsorbente para remover el ion F^- contenido en el agua. La s-HAp exhibe una alta capacidad de adsorción.

Del estudio teórico y experimental llevado a cabo durante este trabajo, sobre el efecto que ciertos parámetros operacionales tienen en el proceso de adsorción, puede establecerse que, la eficiencia de la adsorción depende de la cantidad de s-HAp, del tipo s-HAp y de la concentración inicial de F^- en la solución, así como de las interacciones entre ellos. Se demostró también que los tres factores tienen una importancia similar. Mientras que, por otro lado, la temperatura y la fuerza iónica no tiene efecto significativo en la eficiencia de adsorción. Esto indica que independientemente de la época del año, de la región geográfica o de las características del agua a tratar, para una misma concentración de ion F^- , la capacidad de adsorción debería ser la misma.

Los rendimientos más altos se obtuvieron para la s-HAp producida a 30 °C, empleando 1 g de este material adsorbente y una concentración inicial de F^- en la solución de 1 mg/L. Es una importante ventaja que sea la s-HAp₃₀ la que demuestra mejores rendimientos dado que es más fácil sintetizarla.

Se obtuvo un modelo lineal para representar el rendimiento (la eficacia de la adsorción) en función de las variables relevantes que estadísticamente demostró ser el adecuado.

De los estudios cinéticos y de equilibrio realizados, se estableció que el tiempo en que se llega al equilibrio es de 30 horas, lográndose en este tiempo un porcentaje de desfluorización de aproximadamente 99,8%. Aunque, debe destacarse que a los 60 minutos se alcanza un porcentaje de remoción del flúor del 99,4% bajo las condiciones más favorables (1 g de s-HAp₃₀ y una concentración inicial de F⁻ en la solución de 1 mg/L). Se observó también, un rápido decaimiento de F⁻ en un principio (primeros 10 minutos) seguido de un período de decaimiento lento hasta alcanzar el equilibrio. Estos hechos indican que hay dos tipos de sitios diferentes donde ocurre la adsorción del ion F⁻. Al realizar luego el estudio de equilibrio isotérmico y aplicando la ecuación de la isoterma de Langmuir para cada uno de los sitios, se encontró, de acuerdo a lo esperado un valor alto para la constante de equilibrio de la primera etapa (K₁) y un valor bajo para la constante de equilibrio de la segunda etapa donde el proceso es lento (K₂).

Vinculado a lo anterior, y relacionando estos resultados con los valores de los sitios activos, la primera etapa tiene el doble de sitios activos disponibles que la segunda etapa, por lo que el decaimiento de adsorción de iones F⁻ es más lento en esta última fase. Los parámetros de la ecuación de la isoterma de Langmuir fueron determinados. Este modelo representó muy bien los datos experimentales de equilibrio de adsorción

Sobre la valoración de la habilidad de la s-HAp como adsorbente, como lo demuestran los parámetros cinéticos y termodinámicos logrados del proceso de adsorción del ión fluoruro sobre s-HAp, y de la comparación con los resultados obtenidos en trabajos anteriores con materiales semejantes, puede aseverarse que se produjo una sustancia (s-HAp) estable y adecuada para la remoción de los iones fluoruros presente en el agua.

Todos los estudios realizados indican que fue posible obtener exitosamente la sustancia deseada.

Como aporte realizados por este estudio, se realizaron trabajos en búsqueda de un material soporte para la s-HAp (Anunziata et al, 2005) con la finalidad de preparar un material que constituya el lecho poroso de un filtro.

METAS FUTURAS

Como continuidad al trabajo desarrollado en esta tesis, sería necesario construir un filtro piloto constituido por un lecho poroso, para el abatimiento de los iones fluoruros del agua, tanto a nivel doméstico como industrial.

Esto servirá para dar solución a una gran problemática que afecta a una importante región del sur de nuestra provincia, en la que el agua destinada a consumo humano, procedente de las napas subterráneas, se encuentra contaminada con este ión.

La importancia de este proyecto radica tanto en aspectos científicos como tecnológicos. Desde el punto de vista científico, se tiene la posibilidad de hacer un aporte importante en la obtención de nuevos materiales sólidos adsorbentes, y aptos para procesos de descontaminación.

Desde el punto de vista tecnológico, se presenta la posibilidad de lograr un material apto para ser incorporado en tecnologías sencillas de depuración de aguas, aplicable tanto a la potabilización de agua domiciliaria como a la municipal. Esto implicaría impactos positivos tanto económicos como sociales en las regiones afectadas.

Nomenclatura

ρ	densidad de las moléculas adsorbidas.
θ	fracción de la superficie cubierta o grado de cubrimiento.
(SA)	sitios del adsorbente ocupados por el adsorbato A
A	concentración del adsorbato
Ad	moles de F^- retenidos o adsorbidos por gramo de material adsorbente
ANOVA	análisis de varianza
C	concentración del reactivo o soluto en cualquier momento en la solución líquida
C_0	concentración inicial del ión F^-
$Ca(NO_3)_2$	nitrate de calcio
CAA	Código Alimentario Argentino
C_f	concentración final del ión F^-
DRX	difracción de rayos X
F^-	ión fluoruro
HAp_{com}	hidroxiapatita comercial
IR	infrarrojo
K, K_1, K_2	constantes de equilibrio de adsorción
k_{-1}	constante específica de la velocidad de reacción inversa.
k_1	constante específica de la velocidad de reacción directa que depende la temperatura.

M	peso molecular
OHNH ₄	hidróxido de amonio
N _m	número de moléculas de la monocapa
N ^o	número de Avogadro (moléculas/mol)
NO ₃ K	Nitrato de Potasio
OMS	Organización Mundial de la Salud
PO ₄ H(NH ₄) ₂	Fosfato de amonio
PVC	policloruro de vinilo
r _a	velocidad de reacción directa, (adsorción)
r _d	velocidad reacción inversa (desorción)
Rend	rendimiento
S	concentración en el equilibrio(solubilidad).
S ₁ , S ₂	sitios libres del adsorbente, en el equilibrio
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
S _g	superficie específica expresada por unidad de masa,
s-HAp	Hidroxiapatita sintética (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂)
s-HAp ₃₀	Hidroxiapatita sintetizada a 30 °C
s-HAp ₈₀	Hidroxiapatita sintetizada a 80 °C
S _m	superficie que cubre una monocapa de adsorbato,
S ^o	sitios totales del adsorbente
V _m	volumen de la monocapa (cm ³)

V_m volumen molar (cm^3/mol)

σ valor de la sección transversal ocupada por cada molécula

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrego Garrues J., Reseau A., Garcia Galindo D., "Energía de la biomasa, Vol I", Universidad de Zaragoza, (2010).
- Adamson A., "Physical Chemistry of surfaces", John Wiley and So Inc. 5th Ed., (1997).
- Aguado Alonso J. "Eliminación de fluoruros del agua" Rev. Un lugar para la ciencia y la Tecnología – El agua, Madrid (2007).
- Akazawa T., Kobayashi M. "Characterization of Differently Prepared Apatites by Adsorption Behavior of Albumin", Journal of the Ceramic Society 104 (4) 284 –290, (1996).
- Akazawa T., Kobayashi M., Kanno T., Kodaira K., "Characterization of albumin-and lysozyme- adsorption evaluated on two differently prepared apatites", Journal of Materials Science, Vol. 33, N° 7, 1927 –1931, (1998).
- Akazawa T., Kobayashi M., Kodaira K., "Adsorption Characteristics of albumin-and lysozyme- on heat-treated hydroxyapatite", Journal of the Ceramic Society of Japan, 104, 1030-1034, (1996).
- Akazawa T., Kodaira K., "Preparation and Properties of Cattle Bone Apatites Ceramics", Journal for Inorganic Phosphorus Chemistry, Vol. 1, 215 –220, (1991).
- Akazawa T., Kudo M., and Kodaira, K., "Preparation and ion-exchange property of Cattle Bone Apatites", Journal for Inorganic Phosphorus Chemistry, Vol. 2, 63-65, (1992).
- Alejandro Sanchez, F.J. "Historia, caracterización y restauración de morteros" Universidad de Sevilla, Sevilla, (2002).
- Antón, D., "Ciudades Sedientas, Agua y Ambientes Urbanos en América Latina" Nordan, UNESCO, (1996).
- Anunziata O. A., Pierella L. B., Gomez M., Reartes N. E., Massera M., "Preparacion, Caracterizacion y Aplicacion de Composites de Hidroxiapatita –Hospedajes", XIV Congreso Argentino de Catalisis, Santa Fé, Argentina, (2005)
- Arvia A., Giordano M. "Electrocatalisis, Aspectos Básicos y sus Aplicaciones", La Plata, (1981)

- Asociación Argentina de Geofísicos y Geodestas, Actas de Congreso "Geoactas" Vol. 26, Bahía Blanca, (2003).
- Beltrán-Heredia J., Sanchez-Martin J., Solera-Hernández, "Removal of sodium dodecyl sulfonate from water by means of a new tannin-based coagulant: Optimization studies through design of experiments", *Chemical Engineering Journal* 153, 56-61, (2009).
- Bernache-Assollant D, Ababou A., Champion E., Heughbaert M., "Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ I. Calcination and particle growth", *Journal of the Ceramic Society* 23, 239-241 (2003).
- Bologna C., "Ensayos de Materiales Alternativos para la Eliminación de Fluoruros del Agua", Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo, (1999).
- Bologna C., Piñeda H., Reartes N., Sereno S., Frangie S., Massera M., Sereno L., "Mechanism of Adsorption of Fluoride Ions Using Hydroxyapatite", Congreso Mundial de Agua Argentina, (1999).
- Bottani E.J., Odetti H.S., Pliego O.H. Villareal E.R., "Química General", Univ. Nac. del Litoral, Santa Fe, (2006).
- Brown T. L., LeMay H. E., Bursten Jr. B. E., Burdge J. R., "Química: La ciencia central", Pearson Educación, México, (2004)
- Carballo Suárez, L. M., "Introducción a la catálisis heterogénea", Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, (2002).
- Callegaro R., Cusimano N., Deambrosis N., Cotta E., "Arsénico, Flúor y Vanadio en Aguas de Bebida – Técnicas para Corregir su Exceso" XV Congreso Argentino de Saneamiento. Buenos Aires, Tema 1, Nº. 7, (1976).
- Cameron A.C., Widner R.P., "Manual de odontología pediátrica", Elsevier, Madrid, (2010).
- Canziani O. F., "El agua en la tierra", Ingeniería Sanitaria y Ambiental, AIDIS Argentina, 66, 16-20, (2003).
- Cardenas Jaramillo D., "Fundamentos de Odontología. Odontología Pediatrica", CIB. Medellin, (2003).
- Castro F., Ferreira A., Rocha F., Vicente A., Teixeira J.A., "Characterization of intermedie stages in the precipitation of hydroxyapatite at 37 °C", *Chemical Engineering Science*, 150-156 (2012).
- Chávez D., "Métodos de análisis de la calidad del agua" Abastecimientos de agua y alcantarillado, Tesis, Universidad Nacional del Salvador, El Salvador, (2011)

- Cholaky K., Frangie S., Rodigou A., Sarmiento G., "Potabilización de Agua para la Provincia de Córdoba"- Tesis de Grado - Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Río Cuarto, (1995).
- Cholaky K., Frangie S., Rodigou A., Sarmiento G., Bologna C., "Servicios Profesionales para un Estudio Piloto de Extracción de Arsénico del Agua de Abastecimiento en la Localidad de Huinca Renancó", (1996).
- Cortes Hernandez H. F., Martínez Yepes P. N., Valencia Sanchez H. A. "Fundamentos de Cristalografía", ELIZCOM S.A.S, Armenia, Colombia, (2006).
- Emamjomeha M., and Muttucumar Siva kumar M., "Fluoridation by a continuous flow electrocoagulation reactor", Journal of Environmental Management Volume 90, Issue 2, , 1204-1212, Iran,(2009).
- Galicia Chacón L.F., Juárez López M. L. A. y Molina Frechero N., "Prevalencia de fluorosis dental y consumo de fluoruros ocultos en escolares del municipio de Nezahualcóyotl", Gac. Méd. Méx., Vol. 145 N° 4, 263-269, (2009).
- García-Garduño M.V, Reyes-Gasga J., "La Hidroxiapatita, su importancia en los tejidos mineralizados y su aplicación Biomedica", Revista Especializada en Ciencias Químicas Biológicas, Vol. 9, N° 2, 90-95, (2006).
- Gasser P., Voegel J.C., Gramain Ph., "Mechanism of Action of adsorbed Fluoride Ions on the Dissolution Kinetics of apatite Powder", Journal of Colloid and Interface Science, 168, 465-472, (1994).
- Gasser P., Voegel J.C., Gramain Ph., "Surface reactions on hydroxyapatite in the presence of fluoride ions, 1. Saturated and congruent conditions", Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspect, (1993).
- Graham Brown, "The low temperature formation of calcium phosphate", Journal of Crystal Growth, 132, 215-225, (1993).
- Gramain PH., Thomann M., Gumpfer M, Voegel J., "Surface Properties and Equilibrium Kinetics of Hydroxyapatite Powder near the Solubility Equilibrium", Journal of Colloid Interface Science, Vol. 118, N° 1, 148-157, (1988).
- Grases Freixedas F., Costa Bauzá A., Söhnel O., "Cristalización en Disolución: Conceptos Básicos", Reverte, Barcelona, (2000).
- Groot K. de, "Surface Chemistry of the Sintered Hydroxyapatite: on Possible Relations with Biodegradation and Slow Crack Propagation", American Dental Association Health Foundation , Research Unit, National Bureau of Standards, Washington, D.C., Misra, 97-104, (1993).

- Grzmil B., and Wronkowski J., "Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater" *Desalination*, Volume 189, Issues 1-3, 261-268, Poland, (2006).
- Iijima M., Kamemizu H., Wakamatsu N., Goto T., Doi Y., Moriwak Y., "Precipitation of octacalcium phosphate at 37 °C and at pH 7,4: In relation to enamel formation", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 112, 467- 473, (1991).
- Ishikawa T., Wakamura M., Kondo S.; "Surface Characterization of Calcium Hydroxyapatite by Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Langmuir*, Vol. 5, 140 -144, (1989).
- Izquierdo J. F., "Cinética de las Reacciones Químicas" Edicions Universitat Barcelona, (2004).
- Jimenez C., "Química Física para Ingenieros Químicos" Ed. Univ. Politéc. Valencia, (2006).
- Kandori K., Horigami N., Yasuhkawa A., Ishikawa T. "Texture and Formation Mechanism of Fibrous Calcium Hydroxyapatite Particles Prepared by Decomposition of Calcium-EDTA Chelates", *Journal American Ceramic Society*, 80, (5), 1157-1164, (1997).
- Knappe D. R. U., Rossner A., Snyder S., Strickland C., "Alternative Adsorbents for the Removal of Polar Organic Contaminants" Edit. Awwa Research Foundation, USA, (2007).
- Kothapalli C., Wei M., Vasiliev A., Shaw M.T. "Influence of temperature and concentration on the sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite", *Acta Materialia* Vol. 52, 5655-5663, Elsevier, (2004).
- Kungolos A., Brevia C. A., Samaroa C.P., Popov V., "Environmental Toxicology" WIT, Press, Great Britain, (2006).
- Liu J., Ye X., Wang H., Zhu M., Wang B., "The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method", *Ceramics International*, 29, 629-633, (2003).
- Londoño M.E., Echavarría A., De La Calle F., "Características Cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas", *Revista EIA*, 109-118, (2006).
- Lunge S., Biniwale R., Labhsetwar N., Rayalu S., "User perception study for performance evaluation of domestic defluoridation techniques for its application in rural areas", *Journal of Hazardous Materials*, 191, 325-332, (2011)

- Martinez Navarrette N., Andres Graw A.M., Chiralt Boix A., "Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno", Ed. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, (1998).
- Martinez Valencia A.B., Esparza Ponce H.E., Carbajal De la Torre G., Ortiz Landeros J., "Caracterización estructural y morfológica de hidroxiapatita nanoestructurada: estudio comparativo de diferentes métodos de síntesis", *Superficies y Vacío*, 21 (4), 18-21, (2008).
- McMurry J., "Química Orgánica", Cengage Learning Editores, México, (2008).
- Meenakshi S., Natrayasamy Viswanathan, "Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption", *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 438-450, (2007).
- Meenakshi, A, and. Maheshwaria R.C, "Fluoride in drinking water and its removal" *Journal of Hazardous Materials*, Volume 137, Issue 1, 456-463, India, (2006).
- Meenan, B.J.; Boyd, A.; Love, E.; Akay, M.; "Evaluation of the Quality of Calcium Phosphate Bioceramics via a Study of the effects of thermal Processing", *Key Engineering Materials*, Vols. 192-195, (2001).
- Melero H., Fernández J., Guilemany J.M., "Recubrimientos bioactivos: Hidroxiapatita y titania", *Biomecánica*, Vol.19, 35-48, (2011).
- Melo V., Melo Ruiz V., Cuamatzi O., "Bioquímica de los procesos metabólicos", Reverte, Barcelona, (2007).
- Meyer J.L., Nancollas G.H., "The effect of pH and temperature on the crystal growth of hydroxyapatite" *Archives of Oral Biology*, Vol. 17, 1623-1627, (1972).
- Mishra R. K., Chander S., Fuerstenau D. W., "Effect of Ionic Surfactants on the Electrophoretic Mobility of Hydroxyapatite", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 105 – 119, (1979).
- Monstastruc L., Azzaro-Pantel C., Biscans B., Cabassud M., Domenech S., "A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor", *Chemical Engineering Journal*, 94, 41-50, (2003).
- Montgomery D.C., "Design and Analysis of Experiments", 7th Ed., John Wiley and Soon, New York, (2008).
- Montgomery D.C., Runger, G. "Applied Statistic and Probability for Engineering" 3^{ra} Ed., John Wiley and Soon, New York, (2003).
- Nameri N., Yeddou A. R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., and Bariou B., "Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation

- process using bipolar aluminium electrodes”, *Wat. Res.* Vol.32 N°5, 1604-1612 (1998).
- Nicolas S., Guihard L., Marchand A., Bariou B., Abdeltif A., Mazighi A., Mameri N., Midaoui A. E., “Defluoridation of brackish northern Sahara groundwater — Activity product calculations in order to optimize pretreatment before reverse osmosis”, *Desalination*, Volume 256, Issues 1-3, 9-15, Francia, (2010).
- Organización Mundial de la Salud, *Estadísticas Sanitarias Mundiales 2011*, http://www.who.int/whosis/whostat/ES_WHS2011_Full.pdf, [Acceso 30/04/2012]
- O.M.S. "Guías para la calidad del Agua Potable, Vigilancia y Control de los Abastecimientos de Agua a la Comunidad" Organización Mundial de la Salud, (2003).
- O’Connors P.R., “Química: Experimentos y Teorías”, Reverté, Barcelona, (1977).
- Orta Amaro M.N., “Copal: Microestructuras, composición y algunas propiedades relevantes”, Tesis de Grado, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México, (2007).
- Pando Ramos E. J.; Martín Madero M.C., “Problemas de Determinación Estructural Orgánica por Espectroscopia IR”, Universidad de Sevilla, (1979)
- Pasto D. J., Johnson C. R., “Determinación de estructuras orgánicas”, Reverté, Barcelona, (2003)
- Perez Carrera, A. Fernandez Cirelli, A “Niveles de Arsénico y Flúor en aguas de bebida animal en establecimientos de producción lechera (Pcia. de Córdoba, Argentina)” ISSN:1514-6634, *In Vet.* 6(1): 51-59, (2004)
- Perie D., “Preparación y caracterización de hidroxiapatita substituidas por silicio obtenidas por mecanosíntesis”, Tesis de Maestría, Universitat Politècnica de Catalunya, (2005).
- Piñeda H., Reartes N., Bologna C., Sereno S., Frangie S., Sereno L., “Eliminación de Fluoruros Utilizando Hidroxiapatita”, *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, - AIDIS Argentina N° 43, 30-34, (1999).
- Ramesh S., Tan C.Y., Bhaduri S.B., Teng W.D., Sopyan I., “Densification behaviour of nanocrystalline hydroxyapatite bioceramics”, *Journal of Materials Processing Technology* 206, 221-230, (2008).
- Räsänem J.P., Pohayola E., Nikander H., Pakkanem T.A., “Ab Initio Studies on Organophosphorus. 6.1-5 Interactions of Dimethylphosphinic and Dimethylphosphinothioic acid monoanions and methylenebisphosphonic acid dianion with calcium”, *The Journal of Physical Chemistry*, 101, 5196-5204, (1997).

- Raynaud, S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P. "Calcium phosphate apatite with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powers", *Biomaterials*, 23, 1065-1072, Elsevier, (2002).
- Ricci L. T. F., "Mass Transfer Operations for the Practicing Engineer", Wiley, USA (2010).
- Rodriguez L.J., "Apuntes de Fisicoquímica II. Parte 3. Fenómenos de superficie. Coloides", Salamanca, (2012).
- Rodriguez-Lorenzo L.M. and Vallet-Regí M., "Controlled Crystallization of Calcium Phosphate Apatites", *Chemical Materials*, Vol. 12, 2460-2465, (2000).
- Ryczel, "Flúor y agua de consumo. Controversias sobre la necesidad de fluorar el agua de consumo", *Boletín de la Asociación Toxicológica Argentina* N° 72, 23-45, (2006).
- Sairam Sundaram C., Natrayasamy Viswanathan, Meenakshi S., "Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies", *Journal of Hazardous Materials* 155, 206-215, (2008).
- Sairam Sundaram C., Natrayasamy Viswanathan, Meenakshi S., "Fluoride sorption by nano-hydroxyapatite/chitin composite", *Journal of Hazardous Materials* 172, 147-151, (2009).
- Sánchez Batanero P., Sanz Mendel A., "Química Analítica Básica", Universidad de Oviedo, Valladolid (1985)
- Secretaría de Salud, "Norma oficial mexicana NOM-041-SSA1-1993, bienes y servicios. Agua purificada envasada. Especificaciones sanitarias", México, (1993).
- Selinus O., Finkelman, R.B., Centeno J.A., "Medical Geology: A Regional Synthesis", Springer, New York, (2011).
- Serra Majem Ll., "Nutrición y Salud Pública: Métodos, bases científicas y aplicaciones", Elsevier, Barcelona, 423-426. (2006).
- Skoog D., West D., "Introducción a la Química Analítica", Editorial Reverté, (1980).
- Skoog, D., West D., Holler F., Crouch, "Química Analítica", McGraw Hill (2001).
- Smith, J.M., "Ingeniería de la Cinética Química", 2ª Ed., Compañía Editorial Continental, S.A., México, (1986).
- Solangi, Memon and. Bhangar, M.I "Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlites resin", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 171, Issues 1-3, 815-819, Pakistan, (2009).
- Tanaka, Yasukawa, Kandori, Ishikewe. "Modification of calcium Hap using alkyl Phosphates", *Langmuir*, (1997).

- Tascon J. M. D., "Novel Carbon Adsorbents", Elsevier, Great Britain (2012)
- Trejo Vásquez R., Hernandez Montoya V., "Estado del arte de la remoción de fluoruros del agua", *Conciencia Tecnológica*, N° 25, México, (2004).
- UNICEF, Agua, saneamiento e higiene. Calidad del agua, Abril 2012, http://www.unicef.org/spanish/wash/index_43106.html. [Acceso 15/04/2012]
- UNICEF, "Waterfront" A UNICEF Publication on Water, Environment, Sanitation and Hygiene, Diciembre 1999, <http://www.unicef.org/wash/files/wf13e.pdf>, [Acceso 24/03/2012]
- Valdez-Jiménez, L.; Soria Fregozo, C.; Miranda Beltrán, M.L.; Gutiérrez Coronado, O.; Pérez Vega, M.I., "Efectos del flúor sobre el sistema nervioso central", *Neurología*, Vol.26, Núm 05, 297-300, Elsevier, (2011).
- Valenzuela L., Ramirez-Hernande J., Sol J.A., Reyes J.A., "Alternativas para la eliminación doméstica de Flúor en el agua de consumo humano", *Información Tecnológica* Vol.22 N° 2, 23-32 (2011).
- Vazquez Gonzalez A., Fernandez Bogó S., delgado Martin J., Falcon Suarez I., Barrientos Rodriguez V., Juncosa Rivera R., Missana T., Alomso de los Rios U., Martin P.L., "Determinación del Punto Isoeléctrico de Residuos de Grano Fino y su Potencial Uso en la Neutralización de Aguas Acidas", *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, (2008).
- Vega E., "Estudios de Interacción Sólido Líquido del Cation Oxovanadio (IV) sobre Hidroxiapatita y otros Adsorbentes Relacionados", Tesis Doctoral, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, (1998).
- Villalba G., "Evaluación de cambios ambientales a través de la medición de geindicado aguas subterráneas, en la zona Vicuña Mackena-Bañados del Tigre Muerto, Dpto de Río Cuarto, Pcia de Córdoba", Dpto de Geología UNRC, (2004).
- Weber W. J., "Control de la calidad del agua: Procesos fisicoquímicos", Ed. Reverté, Barcelona, (1979).
- Wei J., Li Y., "Tissue engineering scaffold material of nano-apatite crystals and polyamide composite", *European Polymer Journal*, 40, 509-515, (2004).
- Wei J., Li Y., Lau K.-T., "Preparation and characterization of a nano apatite/polyamide₆ bioactive composite", *Composites Part B*, 38, 301-305, (2007).
- Yao F., LeGeros J. P., LeGeros R.Z., "Simultaneous incorporation of carbonate and fluorine in synthetic apatites: Effect on crystallographic and physic-chemical properties", *Acta Biomaterialia* 5, 2169-2177, (2009).

- Yin G., Liu Z., Zhan J., Ding F., Yuan N., "Impacts of the surface charge property on protein adsorption on hydroxyapatite", *Chemical Engineering Journal*, 87, 181-186, (2002).
- Zhang H., Yan Y., Wang Y, Li S., "Morphology and Formation Mechanism of Hydroxyapatite Whiskers from Moderately Acid Solution", *Materials Research*, Vol. 6, Nº 1, 111-115, (2002)
- Zhang J.M., Lin, C.J., Feng Z.D., Tian Z.W., "Mechanistic studies of electrodeposition for bioceramic coating of calcium phosphates by an in situ pH-microsensor technique", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 452, 235-240, (1998)
- Zhu J., Kong D., Zhangy., Yao N., Tao Y., Qiu T., "The Influence of conditions on synthesis hydroxyapatite by chemical precipitation method", *Materials Science and Engineering* 18, (2011).

PUBLICACIONES ORIGINADAS A PARTIR DE ESTA TESIS

- Anunziata O., Pierella L., Gomez M., Reartes N., Massera M., "Preparación, caracterización y aplicación de composites de HAp-Hospedajes, XIV Congreso Argentino de Catálisis, Santa Fé, (2005)
- Massera M., Martinello, M., Ferrari M., "Estudio de la capacidad de adsorción de la Hidroxiapatita usando un diseño experimental", VI Congreso Argentino de Ingeniería Química, (2010)

