

## Remoción de iones fluoruro con clinoptilolita e hidroxiapatita modificadas con hierro Removal of fluoride ions with clinoptilolite and hydroxyapatite modified with iron

C. A. Caballero-Dorantes<sup>a</sup>, M. Gutiérrez-Arzaluz<sup>a\*</sup>, V. Rangel-Contreras<sup>b</sup>, V. Mugica-Álvarez<sup>a</sup>  
L. Fernández-Sánchez<sup>a</sup>, M. Torres-Rodríguez<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, 02128, Ciudad de México, CDMX, México.

<sup>b</sup> Posgrado en Nanociencias y Nanotecnología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados-Zacatenco, 07360, Ciudad de México, CDMX, México.

### Resumen

La contaminación del agua por la presencia de iones fluoruro es un problema ambiental y de salud en México y el proceso de adsorción con materiales adsorbentes de bajo costo como la zeolita natural y la hidroxiapatita han sido empleados en el proceso de adsorción debido a los pocos riesgos ambientales que implican su uso. En el presente trabajo se sintetizó hidroxiapatita y se usó zeolita natural tipo Clinoptilolita, ambos materiales fueron acondicionados con especies de óxido de hierro; todos los materiales fueron caracterizados mediante XRD, SEM e FTIR. En los estudios de adsorción se probaron los materiales en la remoción de concentraciones altas y bajas de iones flúor, obteniendo resultados muy favorables (conversiones del 90%) para la hidroxiapatita con el que se demostró la formación de fluorapatita, comprobando la adsorción química del contaminante y no así con la zeolita natural, en donde se obtuvieron menores porcentajes de remoción con una adsorción física.

**Palabras Clave:** Ion fluoruro; zeolita natural; hidroxiapatita; óxido de hierro; adsorción.

### Abstract

The contamination of water by the presence of fluoride ions is an environmental and health problem in Mexico and the adsorption process with low-cost adsorbent materials such as natural zeolite and hydroxyapatite have been used in the adsorption process due to few risks. environmental conditions that imply its use. In the present work, hydroxyapatite was synthesized and Clinoptilolite-type natural zeolite was used, both materials were conditioned with iron oxide species; all materials were characterized by XRD, SEM and FTIR. In the adsorption studies, all the materials were tested in the removal of high and low concentrations of fluorine ions, obtaining very favorable results (90% conversions) for hydroxyapatite, with which the formation of fluorapatite was demonstrated, verifying the chemical adsorption of the contaminant and not so with natural zeolite, where lower removal percentages were obtained with physical adsorption.

**Keywords:** Fluoride ion; natural zeolite; hydroxyapatite; iron oxide; adsorption.

### 1. Introducción

México, como el resto del mundo presenta problemas en el suministro de agua potable de calidad para uso y consumo humano, uno de los principales problemas es la presencia de especies químicas tóxicas en los cuerpos de agua, las cuales suelen estar presentes cada vez con mayor frecuencia y en altas concentraciones, además de causar severos problemas de contaminación (Ramos et al., 2021 y Galicia et al., 2011). El consumo de agua contaminada con iones fluoruro ha ocasionado graves problemas de salud en la población mexicana Aun cuando se le atribuyen beneficios al flúor, a

través de diferentes estudios que se han realizado se ha encontrado que la exposición a concentraciones altas o por periodos largos, deriva en afectaciones en los dientes y tejido óseo presentadas como fluorosis dental y fluorosis esquelética (Orellana y Morales, 2019).

En el territorio mexicano, hay zonas dentro de los estados de Jalisco, Zacatecas, San Luis Potosí, Sonora, Chihuahua, Durango, entre otros (Gutiérrez y Alarcón-Herrera, 2022, Galicia et al., 2011), en las que se tienen concentraciones de fluoruro mayores a las establecida en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, la cual establece un valor máximo de 1.5 mg/L en agua para uso y consumo humano.

\*Autor para la correspondencia: gam@azc.uam.mx

**Correo electrónico:** cacd@azc.uam.mx (C. Alberto Caballero-Dorantes), gam@azc.uam.mx (Mirella Gutiérrez-Arzaluz), rangelveronica2123@gmail.com (Verónica Rangel-Contreras), vma@azc.uam.mx (Violeta Mugica-Álvarez), lfs@azc.uam.mx (Lilia Fernández-Sánchez), trm@azc.uam.mx (Miguel Torres-Rodríguez).

**Historial del manuscrito:** recibido el 23/09/2023, última versión-revisada recibida el 20/11/2023, aceptado el 23/11/2023, publicado el 15/12/2023. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v11iEspecial5.11743>



La presencia de fluoruro en las aguas subterráneas se debe principalmente a la interacción que se lleva a cabo entre el agua subterránea con las rocas del subsuelo que contienen minerales ricos en fluoruro (fluorita, criolita, maladrita, fluorapatita, etc.). El proceso de interacción agua-roca da como resultado la descomposición de las rocas y, por lo tanto, la lixiviación de fluoruro en el agua. En las regiones del planeta en donde las rocas del subsuelo contienen un alto contenido de estos minerales, da como resultado una concentración alta de fluoruros en las aguas subterráneas que se utilizan para abastecer de agua potable a la población (Gutiérrez y Alarcón-Herrera, 2022, Saxena y Ahmed, 2001).

Debido a las problemáticas de contaminación del agua por elevadas concentraciones de iones fluoruro se han desarrollado diferentes tecnologías que faciliten la eliminación de este ion. Algunos de los métodos usados son:

**Precipitación-coagulación:** consiste en la adición de sustancias químicas que ayuden a la formación de compuestos insolubles de fluoruro y lograr su precipitación. La eficiencia de estos métodos se ve limitada por las dosis de los compuestos (Moreno, 2011).

**Basados en membranas:** estos métodos consisten en pasar el flujo a través de membranas con la aplicación de presión. Son métodos muy eficientes, sin embargo, los costos de aplicación son muy elevados (Jing Ji, 2015).

**Intercambio iónico:** son métodos donde se emplean resinas fuertemente básicas de intercambio aniónico con grupos funcionales de tipo amonio cuaternario que poseen iones cloruros como contraiones, siendo éstos los que se intercambian por fluoruro (Gómez et al., 2014).

**Adsorción:** es un fenómeno fisicoquímico que tiene lugar en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos (Tejada et al., 2014) por lo que depende principalmente de la naturaleza y de la estructura del material adsorbente que se emplea. Se pueden utilizar adsorbentes químicos o de origen natural.

Para esta última tecnología se han empleado materiales de fácil adquisición como son las zeolitas naturales y la hidroxiapatita deficiente en calcio. El empleo de zeolitas naturales para el tratamiento de agua se ha considerado una alternativa viable por el costo y accesibilidad a este material, por su presencia en muchas regiones de México; actualmente en el suelo mexicano se han descubierto 17 especies de zeolitas naturales entre las que destacan zeolitas tipo: Clinoptilolita, Mordenita, Erionita y Chabasita (Ostroumov et al., 2017).

Por otra parte, la hidroxiapatita, obtenida por el proceso sol-gel presenta ventajas inherentes a este método son la alta homogeneidad y pureza de los productos obtenidos debido a que los reactivos de partida contienen impurezas mínimas, así como las menores temperaturas de síntesis comparadas con las del proceso cerámico (Jiménez-Flores, et al., 2017, González, 2012).

Recientemente se han reportado materiales de óxido de hierro soportado sobre una matriz inorgánica para diversas aplicaciones entre las que destacan la adsorción y las reacciones catalíticas. Y se ha reportado que tanto las zeolitas como la hidroxiapatita pueden tener grupos hidroxilo en la superficie externa e interna que favorece una buena interacción metal-superficie (Baruah et al., 2022), dotando a estos materiales principalmente de áreas superficiales propias para el proceso de adsorción, además, estos materiales no necesitan ningún otro proceso de pretratamiento, y no se consideran

agentes de desorción. Y se ha reportado que con el uso de estos adsorbentes no se produce un deterioro significativo de la calidad del agua después de la adsorción. Por lo tanto, estos adsorbentes pueden usarse fácilmente en instalaciones de tratamiento de agua debido a sus muchas ventajas (Jeong, et al., 2007).

En el presente trabajo de investigación se trabajó a nivel laboratorio en la preparación de estos dos materiales, hidroxiapatita y zeolita natural, con la finalidad de tener materiales de fácil adquisición modificados con especies de hierro que permitan hacer más eficiente la remoción de iones flúor de cuerpos de agua contaminada a través del proceso de adsorción.

## 2. Experimental

### 2.1. Materiales adsorbentes

La preparación de los materiales adsorbentes de fácil adquisición ya fue reportada en trabajos previos (Rangel-Contreras, et al., 2021, Antonio, et al., 2022)

La zeolita natural tipo clinoptilolita procede de la mina San Francisco ubicada en San Luis Potosí, México, dicha zeolita fue triturada y tamizada a un tamaño de partícula 0.425 mm, recuperando solo las partículas de ese tamaño entre las mallas No. 35, 40 y 45 dado que cuenta con un tamizador mecánico de la marca Palmer con mallas de diferentes mesh (U.S. Standard Sieve), posteriormente fue lavada y se sometió a un acondicionamiento con sodio, con el fin de homogeneizar el contenido de cationes, para lo cual se preparó una solución saturada de NaCl, y se intercambió en una relación de 0.1 g de zeolita por ml de solución a 135 rpm, en un rotavapor a 80°C durante 24 horas, posteriormente la zeolita se separó por decantación y se lavó con agua destilada hasta remover los iones cloro, para verificar este paso, el agua de lavado se puso en contacto con una gota de AgNO<sub>3</sub> 0.1M para comprobar que no hubiera formación de precipitado y garantizar una zeolita sódica libre de cloro y, a continuación, la zeolita se lavó con agua destilada. Finalmente se realizó la incorporación del hierro, a partir de solución de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0.5 M y como agente precipitante una solución (1:1) NH<sub>4</sub>OH, con los que se humedecieron 5 g de zeolita sódica por goteo y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. La zeolita acondicionada con iones hierro se lavó con agua desionizada y se dejó secar a 100°C durante 24 h.

La hidroxiapatita deficiente en calcio se preparó utilizando un método sol-gel modificado del método Rojas-Trigos et al., (2018) bajo los principios de la química verde, dicha síntesis fue reportada en trabajos previos (Rangel et al 2020). Para la hidroxiapatita con hierro se prepararon soluciones Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. La solución de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se mezclaron y sometieron a agitación constante para lograr una homogeneización. La solución de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se colocó en la jeringa del inyector automático y se adicionó gota a gota en una tasa de 40 ml/h a la solución de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Posteriormente se filtró y lavo para eliminar el solvente, se colocó en una estufa OVEN SERIES 9000 a 80°C durante un periodo de 24 h. Transcurrido el tiempo, la hidroxiapatita con hierro se colocó en un mortero de ágata y se trituró hasta tener un polvo fino, se etiquetó como HAp-Fe.

## 2.2. Caracterización de los materiales adsorbentes

Para caracterizar los materiales antes y después del estudio de adsorción de iones fluoruro se usó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo Supra 55VP de la marca Carl Zeiss, además por análisis elemental (SEM/EDS) el micro análisis de rayos X con un detector EDS marca Oxfort. También se usó un espectrómetro marca Thermo Fisher Scientific para realizar la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflectancia difusa marca Pike y finalmente también se usó un Difractómetro de Rayos-X (XRD) modelo X'pert de la marca Philips.

## 2.3. Estudios de adsorción

En el estudio de adsorción se estudiaron cuatro materiales adsorbentes: zeolita natural acondicionada con hierro (ZN-Fe), hidroxiapatita (HAp) e hidroxiapatita acondicionada con hierro (HAp-Fe), para la determinación de la capacidad de adsorción de estos materiales, se consideró una masa constante de 0.5 g de material adsorbente y soluciones de 25 ml de F-con concentración variable (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 o 60 ppm), empleando una sal de fluoruro de sodio (marca MEYER). Las soluciones se colocaron en un agitador orbital marca Honour HNY-100B. a temperatura ambiente y 110 rpm durante un periodo de 72 h, con el fin de garantizar el equilibrio en el proceso de adsorción. Después se retiraron del agitador orbital, se filtraron y se procedió a medir la concentración final de cada una de las soluciones utilizando un módulo marca Orion modelo 710A con electrodo selectivo a  $F^-$  marco Orion modelo 9609BNWP. Para medir la concentración de flúor se tomaron 2 mL del efluente con 2 mL de TISAB EXT-7024-F y se midió la concentración de flúor con el electrodo selectivo previamente calibrado.

## 3. Resultados

### 3.1. Caracterización de los Materiales adsorbentes

Los resultados de caracterización por XRD de materiales adsorbentes se presentan en la Figura 1, se presentan los difractogramas de la hidroxiapatita sin y con el acondicionamiento con hierro. En ambos espectros se observan los picos de difracción correspondientes a los planos cristalinos de la HAp en los ángulos  $2\theta$ :  $25.9^\circ$ ,  $28.11^\circ$ ,  $29.86^\circ$ ,  $32.0^\circ$ ,  $33.88^\circ$ ,  $47.0^\circ$ ,  $49.0^\circ$  y  $52.73^\circ$ , correspondientes a los planos (002), (120), (210), (211), (202), (310), (222), (213), and (004) respectivamente (Jiménez-Flores, et al., 2017). Para el caso de la HAp-Fe no se presenta ningún pico adicional.

Por otra parte, el difractograma de la zeolita natural con y sin hierro se presenta en la Figura 2, se observan los picos característicos de la zeolita natural, la cual es una mezcla de las fases cristalinas pero principalmente la fase clinoptilolita en los ángulos  $2\theta = 10.01^\circ$ ,  $11.2^\circ$ ,  $13.2^\circ$ ,  $13.7^\circ$ ,  $17.6^\circ$ ,  $19^\circ$ ,  $20.9^\circ$ ,  $22.5^\circ$ ,  $23.03^\circ$  y  $30^\circ$  (Montes-Luna, et al., 2014), seguida de la heulandita cálcica (PDF 01-085-1386) y en menor proporción se identifica cuarzo (PDF 00-005-0490), los cuales se identificaron con las tarjetas de la base de datos International Centre for Diffraction Data (ICDD) 2010, además, cabe resaltar que la estructura cristalina concuerda con lo reportado

(García y Velázquez, 2004). La incorporación de hierro no se logra identificar en el difractograma, probablemente porque la zeolita natural también contiene hierro. Cabe resaltar que el difractograma de la zeolita modificada con hierro presenta un leve desplazamiento a la derecha de los picos en el ángulo  $2\theta$  y Díaz-Guzmán y colaboradores (2020), desarrollaron un estudio para determinar en dos diferentes zeolitas naturales el tipo de estructura cristalina y reportaron que las estructuras de las zeolitas heulandita y clinoptilolita sufren cambios cuando son sometidas a tratamientos térmicos y aunque la zeolita aquí reportada solo se secó a  $100^\circ C$ , el tratamiento de acondicionamiento pudieron provocar dicho desplazamiento.

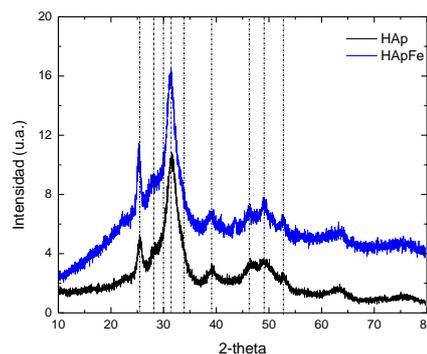


Figura 1: Difractograma de XRD de los materiales adsorbentes HAp y HAp-Fe.

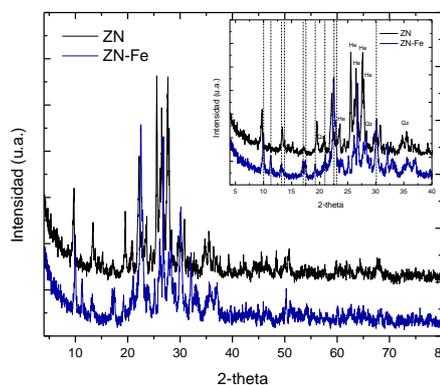


Figura 2: Difractograma de XRD de los materiales adsorbentes ZN y ZN-Fe.

La caracterización por microscopía electrónica (SEM/EDS) se presenta en la Figura 3, para la HAp, HAp-Fe y ZN-Fe. En la micrografía de la Figura 3 a y b, correspondientes a HAp y de la HAp-Fe se observan algunos cristales tendiendo a forma esférica, y en la Figura 3c, se observan cristales con morfologías irregulares con caras planas, bordes lisos y de tamaños heterogéneos, propios de una zeolita natural.

En la Tabla 1, se reportan los porcentajes en peso de cada uno de las muestras analizadas, destaca que la HAp sin hierro hay presencia de Na y en la HAp-Fe ya no se observa la presencia de Na, que corresponde a trazas de uno de los precursores en la síntesis. También es importante destacar que el contenido de hierro es mayor en la zeolita que en la hidroxiapatita.

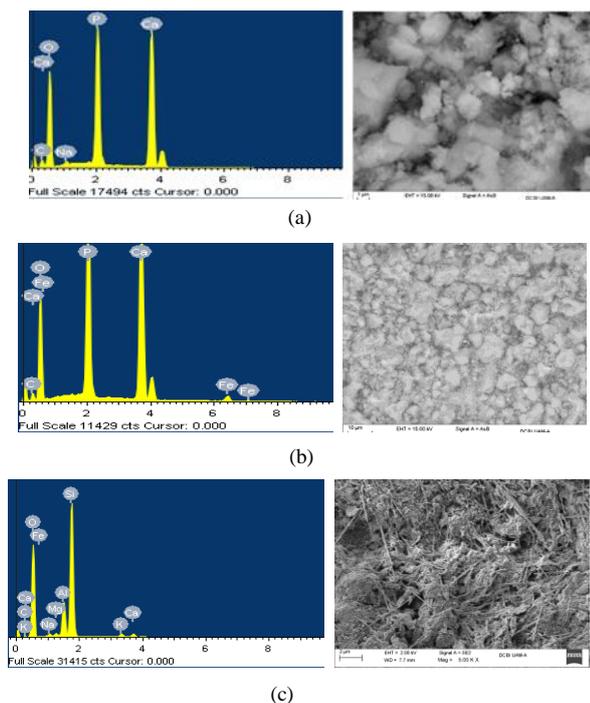


Figura 3: Análisis SEM/EDS de los materiales adsorbentes HAp, HAp-Fe y ZN-Fe.

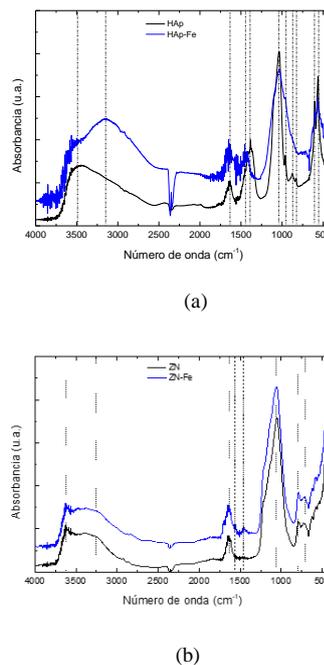


Figura 4: Espectros FTIR de los materiales adsorbentes HAp, HAp-Fe, ZN y ZN-Fe.

Tabla 1: Análisis elemental obtenido a partir de SEM/EDS para los materiales adsorbentes

Material Adsorbente	% en peso de cada material adsorbente								
	Si	Al	O	Na	K	Ca	C	P	Fe
ZN	27.48	8.95	55.51	0.59	2.54	1.51	3.42	-	-
ZN-Fe	31.28	4.86	52.1	0.27	3.11	1.26	-	-	7.12
HAp	-	-	51.44	1.41	-	26.50	4.19	16.46	-
HAp-Fe	-	-	48.96	-	-	26.39	3.85	17.72	3.08

En la Figura 4 a, se presentan los espectros FTIR de las muestras de hidroxiapatita e hidroxiapatita con hierro. Se observan las bandas correspondientes en 3600, 3569, 3578, 3448 y 633  $\text{cm}^{-1}$  las cuales corresponden a grupos OH, bandas en 1092, 1040, 1032, 692, 601, 571 y 474  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ . Y bandas correspondientes a grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  en 1480, 1420 y 870  $\text{cm}^{-1}$  (Nathalia Marín Pareja, 2008). Por otra parte, las bandas correspondientes a los óxidos de hierro pueden presentar frecuencias por debajo de los 1200  $\text{cm}^{-1}$ . En particular la fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) presenta vibraciones en 665 y 838  $\text{cm}^{-1}$  (Palacios, De Los Santos Valladares, Bustamante, & González, 2012).

En la Figura 4 b, se muestra el espectro FTIR de la clinoptilolita natural y muestra impregnada con hierro donde se puede observar señales de 3500 y 1640  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a grupos OH. Por otra parte, se presenta una vibración aproximadamente en 1040  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a un estiramiento simétrico del  $\text{SiO}_4$ , 790 y 470  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a vibraciones de estiramiento y flexión, 580  $\text{cm}^{-1}$  a vibraciones de torsión.

### 3.2. Estudio de adsorción

Los resultados de las pruebas de adsorción utilizando HAp y HAp-Fe como materiales adsorbentes demostraron que son eficientes en la remoción de iones fluoruro presentes en agua. El porcentaje de adsorción en las pruebas con ambos materiales supero el 99%.

Para HAp (ver Figura 5) se observó que el comportamiento del pH descende conforme la concentración inicial aumenta en el rango de 5 a 20 ppm, sin embargo, al tener concentraciones de 30 ppm el pH nuevamente asciende, y para concentraciones de 40 a 60 el valor de pH tiene un comportamiento casi constante. En las pruebas con HAp-Fe (ver Figura 6) el comportamiento del pH oscila entre 2.6 y 3 en valores de 5 a 20 ppm, mientras que en valores de 30 60 ppm de iones fluoruro el pH permaneció casi constante con valores de 6.7-6.8.

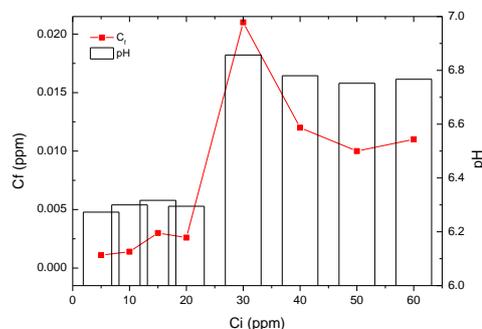


Figura 5: Concentración final y pH del proceso de adsorción con HAp.

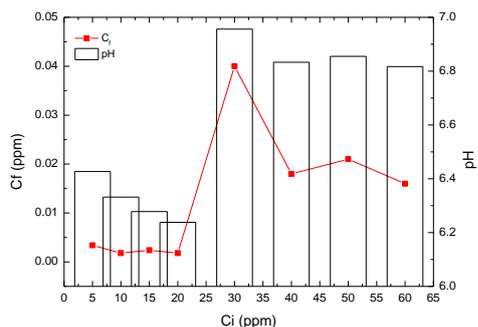


Figura 6: Concentración final y pH del proceso de adsorción con HAp-Fe.

Este comportamiento puede deberse a un posible proceso de disolución de la hidroxiapatita que puede cambiar el pH del medio, promoviendo posiblemente diferentes mecanismos de adsorción dependiendo del pH del medio (Scheverin, et al., 2022). Sin embargo, se necesitarían más estudios para corroborar esto, este hecho ya ha sido reportado por otros autores (Medellin-Castillo et al., 2014).

Los resultados de la prueba de adsorción empleando ZN-Fe (Figura 7) mostraron que la eficiencia de remoción es baja, solo en valores de 30 ppm de iones fluoruro el porcentaje de remoción alcanzó el 81.37%. En este caso el comportamiento del pH presentó un comportamiento descendente en valores de 5 a 15 ppm, el pH osciló en 7.7 en el resto de las concentraciones. La disminución del pH a concentraciones bajas puede deberse a las posibles cargas positivas, que están presentes en la superficie de las partículas de zeolita y salen durante el proceso de molienda como resultado de la ruptura de enlaces, y/o a la transferencia (desorción) de los iones  $H^+$  de los grupos  $-SiOH$  en la red para liberar iones con carga negativa del  $H_2O$ . Alternativamente, la disminución del pH también puede deberse al intercambio iónico de  $Na^+$  (proveniente de la sal precursora de iones  $F^-$ ) con  $H^+$  de la zeolita (Wang y Nguyen, 2016).

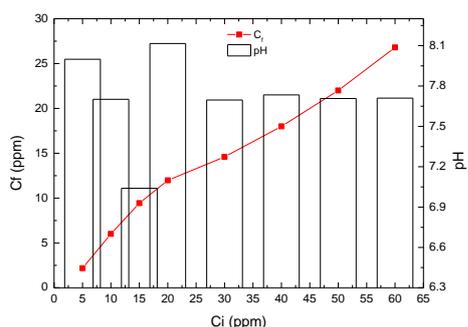
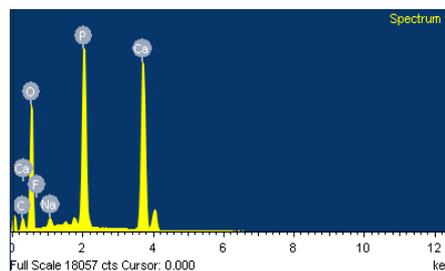


Figura 7: Concentración final y pH del proceso de adsorción con ZN-Fe.

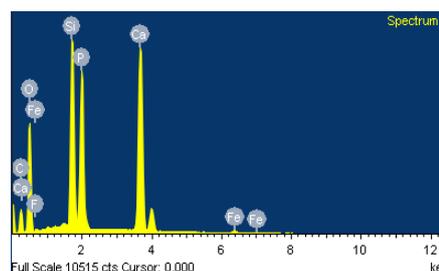
Después del estudio de adsorción los materiales adsorbentes empleados se caracterizaron por la técnica de microscopía electrónica de barrido para determinar los cambios que se presentaron en la composición química y su morfología.

En ninguno de los casos de estudio, cambió la morfología de los materiales, pero si la composición química, ya que identificó la presencia de flúor, la Figura 8 a, se presenta el

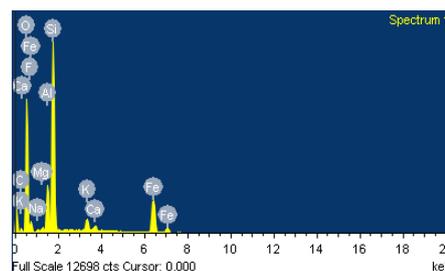
espectro de la HAp en el que se observa el pico que hace referencia a la presencia del flúor a bajos keV con un porcentaje de 0.43 % en peso.



(a)



(b)



(c)

Figura 8: Análisis SEM/EDS de los materiales adsorbentes después del proceso de adsorción, a) HAp, b) HAp-Fe, c) ZN-Fe.

En la Figura 8 b, se presenta el espectro de la HAp-Fe en la que se observa un pico que hace referencia a la presencia del flúor en 0.44% en peso. Y finalmente en la Figura 8 c, se presenta el espectro de la zeolita modificada con hierro en donde el porcentaje de flúor encontrado fue de 0.38 % en peso.

Finalmente se podría sugerir que la adsorción se vio favorecida presumiblemente porque los iones fluoruro y las partículas de HAp interactúan mediante intercambio iónico entre los grupos  $OH^-$  de la HAp y los iones fluoruro ( $F^-$ ) en solución, por lo que el proceso de adsorción se supone se puede llevar a cabo mediante el mecanismo de quimisorción dando lugar, presumiblemente, a la formación de fluorapatita, aspecto que tendrá que ser verificado en trabajos futuros.

#### 4. Conclusiones

En este estudio se pudo determinar la capacidad de adsorción de la hidroxiapatita y de la zeolita natural con hierro en la remoción del ion fluoruro.

La caracterización de los materiales adsorbentes mediante las técnicas de DRX, SEM/EDS e FTIR, antes de las pruebas

de adsorción permitieron identificar la composición química, la morfología de los materiales y la estructura cristalina, con lo que se corroboró, por una parte, la síntesis de la hidroxiapatita y, por otra parte, la incorporación de los óxidos de hierro en los materiales (HApFe y ZNFe). Después de los estudios de adsorción el análisis SEM/EDS se empleó para corroborar que los materiales no presentaron cambios en su morfología y para comprobar la presencia del contaminante adsorbido en el material.

Los resultados del proceso de adsorción mostraron altas eficiencias de remoción con la hidroxiapatita con y sin hierro y no así con la zeolita natural con hierro y se podría sugerir que la adsorción se puede llevar a cabo mediante el mecanismo de quimisorción.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco.

## Referencias

- Antonio, M., Gutiérrez-Arzaluz M., Caballero-Dorantes C.A., Torres-Rodríguez M., Mugica-Álvarez V. (2022). Capacidad de adsorción de la hidroxiapatita. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química* 2022, Año 8.
- DOF-Diario Oficial de la Federación. NORMA Oficial Mexicana. NOM-127-SSA1-2021. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua.
- Díaz-Guzmán, D., Legorreta-García, F., Pérez-González, N.K., Flores-Zamora, M.I., Vargas-Ramírez, M., Reyes-Cruz, V.E. (2020). ¿Heulandita o Clinoptilolita? Identificación de dos zeolitas naturales isoestructurales. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 7(7) 79-84.
- Galicia, L., Molina, N., Oropeza, A., Gaona, E., & Juárez, L. (2011). Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, Ciudad de México. *Rev. Int. Contam. Ambient*, 27(4), 283–289.
- García, D.M. y Velázquez, M.C. (2004). Zeolitas de Oaxaca: Características Mineralógicas y Morfológicas. Oaxaca.
- Gómez-Hortigüela, L., Pérez-Pariente, J., & Díaz, I. (2014). Materiales compuestos de zeolita-hidroxiapatita para la eliminación de fluoruro del agua potable. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 4, 276.
- Gonzalez, I. A. (2012). Estudio de la adsorción de flúor sobre un material formado de roca fosfórica con precipitados de hidroxiapatita en su superficie. Santiago de Querétaro: CIDETEQ.
- Gutiérrez, M. y Alarcón-Herrera, M.T. (2022). Fluoruro en aguas subterráneas de la región Centro-Norte de México y su posible origen. *Rev. Int. Contam. Ambie*. 38, 389-397.
- Jiménez-Flores, Y., Suárez-Quezada, M., Rojas-Trigos, J.B., Suárez, V., Mantilla, A. (2017). Sol-gel synthesis of Tb-doped hydroxyapatite with high performance as photocatalyst for 2, 4 dichlorophenoxyacetic acid mineralization. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92, 1521–1530.
- Jing Ji, F. L. (2015). (Vinylidene fluoride) (PVDF) membranes for fluid separation, *Reactive and Functional Polymers*.
- Jeong Y., Fan M., Singh S., Chuang C., Saha B., Leeuwenb J.H. (2007). Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents. *Chemical Engineering and Processing*, 46, 1030–1039
- Marín N., Pareja, D. M. (2008). Synthesis and characterization of microporous hydroxyapatite, comparison with a commercial product. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 43*, 67-76.
- Medellín-Castillo, N.A., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., Perez, R.O., Flores-Cano, J.V., Berber-Mendoza, M.S. (2014). Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions, *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 4014-4021.
- Montes-Luna A. de J., Fuentes-López N. C., Perera-Mercado Y. A, Pérez-Camacho O., Castruita-de León G., García-Rodríguez S. P., García-Zamora M. (2014). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca<sup>2+</sup> por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío* 28(1) 5-11.
- Moreno, A. R. (10 de 06 de 2011). Mailxmail.com. Obtenido de Mailxmail.com: <http://www.mailxmail.com/curso-agua-tratamientos-1-2/procesos-quimicos-precipitacion-coagulacion-floculacion>
- Orellana-Centeno, J. E., & Morales-Castillo, V. (2019). Fluorosis dental: ¿un problema estético o sistémico? *Salud y administración*, 6(16), 71–75.
- Ostroumov F. M., Ortiz H. L. E., Corona C. P. (2017). Zeolitas de México: diversidad mineralógica y aplicaciones. Sociedad Mexicana de Mineralogía A.C.: <http://www.geocities.ws/smexmineralogia/zeolitas.htm>
- Palacios, P. R., De Los Santos Valladares, L., Bustamante, A., & González, J. (2012). ESTUDIO DE LA DESHIDROXILACIÓN EN EL ÓXIDO FÉRRICO HIDRATADO DENOMINADO LIMONITA. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 198-207.
- Ramos, Q., Armienta, M. A., Aguayo, A., Cruz, O. (2021). Evaluation of the interactions of arsenic (As), boron (B), and lead (Pb) from geothermal production wells with agricultural soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 211(111843).
- Rangel-Contreras Verónica, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Torres-Rodríguez Miguel, Mugica-Álvarez Violeta. (2021). Capacidad de adsorción de un material híbrido en la remoción del ion fluoruro. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química* 2021, Año 7.
- Rojas-Trigos, J.B., Jiménez-Flores, Y., Suárez, V., Suárez-Quezada., Nogal, U. (2018). Sol-Gel Synthesis of calcium-deficient Hydroxyapatite: Influence of the pH behaviour during Synthesis on the Structural, Chemical composition and Physical properties. *Powder Technology* 5, 79-96.
- Scheverin, V.N., Horst, M.F., Lassalle, V.L. (2022). Novel hydroxyapatite-biomass nanocomposites for fluoride adsorption. *Results in Engineering*, 16,100648.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, N., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecnológicas*, 18(34), 109.
- Wang, X., Nguyen, A. V. (2016). Characterisation of electrokinetic properties of clinoptilolite before and after activation by sulphuric acid for treating CSG wáter. *Microporous and Mesoporous Materials*. 220, 175-182.