


Cinética de adsorción en la remoción de iones flúor con hidroxiapatita modificada con hierro

Flores de la Rosa Antonio, Correa Caballero Emmanuel Eduardo, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Fernández-Sánchez Lilia, Torres-Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

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

ORCID : 0000-0002-4699-1087

Recibido:

15/mayo/2023

Aceptado:

13/octubre/2023

Palabras clave:

Cinética de adsorción,
iones flúor,
óxido de hierro

Keywords:

Adsorption kinetics,
fluorine ions,
iron oxide

RESUMEN

La hidroxiapatita (HAp) ha mostrado una alta efectividad de adsorción en la remoción de iones flúor. En este trabajo se presenta la HAp modificada con especies de óxido de hierro usando dos diferentes métodos de incorporación: el método de impregnación in-situ (HAp-Fe₁₉) y el método por impregnación precipitación (HAp-FeX). Los tres materiales fueron caracterizados por las técnicas de XRD, FTIR, SEM/EDS y TPR y posteriormente, se realizó el estudio de remoción de flúor y la cinética de adsorción utilizando agua contaminada con iones flúor a concentraciones de 5 o 10 ppm, con cada uno de los materiales adsorbentes (HAp, HAp-Fe₁₉ o HAp-FeX), una masa de adsorbente de 0.5 o 0.25 g, a tiempos de contacto de 1, 3, 24 o 72 h. Los datos de tiempo se ajustaron a modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden y el modelo mejor ajustado fue el modelo cinético de pseudo segundo orden y el mejor material adsorbente fue la HAp.

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) has shown high adsorption effectiveness in removing fluorine ions. In this work, HAp modified with iron oxide species is presented using two different incorporation methods: the in-situ impregnation method (HAp-Fe₁₉) and the precipitation impregnation method (HAp-FeX). The three materials were characterized by XRD, FTIR, SEM/EDS and TPR techniques and subsequently, the study of fluorine removal and adsorption kinetics was carried out using water contaminated with fluorine ions at concentrations of 5 or 10 ppm, with each one of the adsorbent materials (HAp, HAp-Fe₁₉ or HAp-FeX), and mass of 0.5 or 0.25 g, contact times of 1, 3, 24 or 72 h. The time data were fitted to pseudo-first and pseudo-second-order kinetic models and the best-fitting model was the pseudo-second-order kinetic model and the best adsorbent material was HAp.

Introducción

La escasez de agua ha propiciado la sobreexplotación de los mantos acuíferos, cuando el agua atraviesa los suelos por percolación disuelve diversos compuestos, entre ellos los de flúor, lo que resulta en concentraciones de fluoruro en los acuíferos, mismas que incrementan en presencia de cesio, litio, cloro, bromo y en aguas termales y subterránea (Ortega-Guerrero 2009).

La contaminación de flúor en México es considerada crítica, debido al consumo de agua de pozos artesanales que contienen agua con altos contenidos de flúor, al menos 178 municipios ubicados en 23 estados del país presentan concentraciones altas de fluoruro y se encuentran en entidades como Chihuahua, Baja California, Zacatecas, Durango, Sonora, Hidalgo, Coahuila y Jalisco. Además, no hay estudios en todos los estados que demuestran que la calidad del líquido vital es la idónea para ser consumida. Se estima que, en México, alrededor de 20 millones de personas ingieren agua con concentraciones muy altas de fluoruro (mayores a 1.5 mg/L) y existe la posibilidad de que padezcan fluorosis esquelética (Leyva, Martínez 2019).

La Agencia de Protección al Medio Ambiente estableció en 4.0 mg/L la concentración máxima permitida de F⁻ en el agua potable en los Estados Unidos Americanos. Al mismo tiempo también estableció, para las aguas naturales, una norma secundaria de 2.0 mg/L como el máximo recomendable (no obligatoria). De acuerdo con esta norma secundaria, cuando el agua superara los 2.0 mg/L, a los residentes de la comunidad se les informa sobre un mayor riesgo de fluorosis dental (ATSDR, 2003). En el caso de México, el límite de flúor en la NOM-201-SSAI-2015 es de 0.7 mg/L en agua.

Debido a los problemas de salud que ha causado la presencia excesiva de flúor en el agua, se han investigado distintas metodologías para poder erradicar la presencia de flúor, algunas de las técnicas más utilizadas son: Precipitación (Buendía 2014), coagulación (Cabrera 2009). Membranas (Ji et al., 2015), intercambio iónico, adsorción (Alejo 2012, Rangel et al., 2020, Rangel 2020, Antonio et al., 2022).

De todos estos procesos para remover flúor de las aguas subterráneas, los altos costos de inversión y mantenimiento no permiten que se implementen de manera regular. Una posible solución es mediante los procesos de adsorción haciendo uso de hidroxiapatita, ya que esta posee iones hidróxido que pueden ser sustituidos por aniones como el F⁻, que al entrar en contacto con el flúor se intercambian químicamente.

Se ha reportado que, si la hidroxiapatita se modifica con especies de Fe, se favorece la adsorción del ion flúor (Rangel et al., 2020, Rangel 2020, Antonio et al., 2022, Antonio 2022).

Por otra parte, en los estudios de la cinética de adsorción, existen modelos cinéticos para describir procesos de adsorción en fase líquida como el modelo de pseudo primer y segundo orden. El modelo de pseudo primer orden está basado en la capacidad de adsorción del sólido y supone que a cada ion se le asigna un sitio de adsorción en la matriz del adsorbente. El modelo de pseudo segundo orden está basado en la capacidad de adsorción de equilibrio del sólido y se asocia a un mecanismo en donde la adsorción ocurre en más de un sitio activo del adsorbente (Ramírez, 2018).

La presente investigación se estudia la eliminación de iones flúor mediante el proceso de adsorción utilizando materiales adsorbentes de bajo costo y de fácil adquisición, dichos materiales fueron una hidroxiapatita obtenida bajo los principios de la química verde, este material fue modificado con especies de hierro por métodos de impregnación e incorporación in-situ y mediante el estudio de la cinética de adsorción, se realizó un análisis que permitió determinar las condiciones óptimas para la remoción de iones flúor con estos materiales.

Metodología

Materiales adsorbentes

La prepararon de la hidroxiapatita como material adsorbente de fácil adquisición, ya fue reportada en trabajos previos (Rangel-Contreras, et al., 2019 y 2020), la cual es una hidroxiapatita deficiente en calcio que se preparó utilizando un método sol-gel modificado del método reportado por Rojas-Trigos et al., (2018) bajo los principios de la química verde. La incorporación de las especies de óxido de hierro a la hidroxiapatita se realizó por dos diferentes métodos: impregnación in-situ, reportado en un trabajo previo (Antonio, et al., 2022), el cual fue nombrado como HApFe19 y por el método de impregnación-precipitación, dicha preparación consistió en añadir a 1g de HAp, 0.5024g de solución 0.1M de Fe (NO₃)₂·9H₂O y 1ml de solución 0.1M de NH₄OH, se agitó y se procedió a filtrar, se lavó para llevar a proceso de secado a 80°C por 24 h. El material fue nombrado como HApFeX.

Caracterización de los materiales adsorbentes

Los materiales adsorbentes fueron analizados por Microscopía electrónica de Barrido (SEM/EDS), con un equipo marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP.

Por Difracción de Rayos X (XRD) se realizó con un difractómetro modelo X-PERT marca Philips conectado a un tubo de cobre con longitud de onda de 1.54 Å, con un voltaje de 40 kV e intensidad de haz de 25 mA. Por Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) empleando un equipo de reducción a temperatura programada, modelo BELCAT-BET, de la marca BEL Japan Inc. Finalmente también por Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro de infrarrojo de marca Thermo Nicolet modelo 1510, con transformada de Fourier, en un rango de número de onda de 4000 a 350 cm⁻¹.

Proceso de adsorción

Para el estudio de la cinética de adsorción con los materiales a base de hidroxiapatita con y sin hierro (HAp, HApFeX y HApFe19) los estudios se realizaron manteniendo constante el volumen de 25 ml, la agitación de 110 rpm y la temperatura de 25°C, las variables de estudio fueron: Masa de los materiales adsorbentes (0.5 y 0.5 g). Tiempo (1, 3, 24 y 72 h). Concentración inicial de iones flúor (5 y 10 ppm). Los datos de tiempo se ajustaron a modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Tabla 1).

Tabla 1. Ecuaciones para la cinética de adsorción.

Ecuación pseudo-primer orden

$$\frac{dq}{dt} = K1 * (q_{eq} - qt)$$

Ecuación pseudo-segundo orden

$$\frac{dq}{dt} = K2 * (q_{eq} - qt)^2$$

qt = Cantidad adsorbida en un tiempo.

q_{eq} = Cantidad adsorbida en el tiempo de equilibrio.

$K1$ = Constante de velocidad de adsorción.

$K2$ = Constante cinética de Pseudo-segundo orden.

Con el fin de comprobar que los materiales adsorbentes contenían el flúor removido del agua tratada, los materiales fueron caracterizados por las técnicas de SEM/EDS y FTIR.

Resultados y discusión

Resultados de caracterización

En la figura 1, se presenta el difractograma de XRD del material HApFeX, donde se observan picos con poca intensidad, correspondientes a la hidroxiapatita, y aunque se incorporó el Fe, no se perciben los picos de alguna fase del óxido de hierro, probablemente debido a que la cantidad incorporada fue muy poca. Los difractogramas de la HAp y de HApFe19 ya fueron reportados (Antonio, et al., 2022).

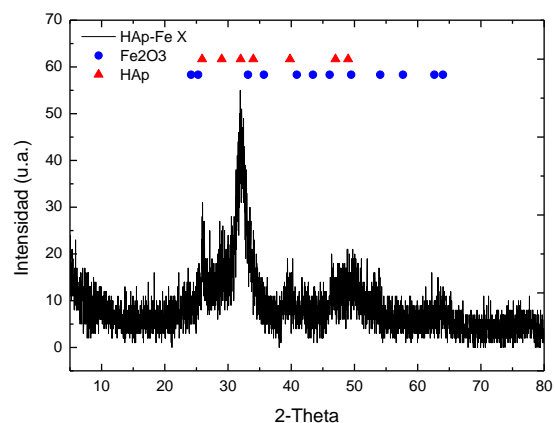


Figura 1. Difractograma de XRD del material HApFe19.

En la figura 2 a), se muestra la morfología del material HAp donde se observan una morfología irregular con algunas zonas muy brillantes. En la figura 2 b), se presenta el espectro de la composición química del material HAp y se observa la presencia de elementos tales como C, Na, Ca, O y P, presentándose con mayor intensidad el Ca, el O y el P que son los elementos propios de la hidroxiapatita. En la figura 2 c), se muestra la morfología del material HApFeX donde se muestra algunos cristales irregulares y unos con forma esférica, predominan zonas más oscuras. En el espectro de la figura 2 d), se observaron elementos tales como C, Na, Ca, O, P y Fe, los propios de la HAp más el hierro, cabe destacar que en las esferas se observa la presencia de Fe. En la figura 2 e), se muestra la morfología del material HApFe19 donde se muestra algunos cristales muy brillantes donde se observa la presencia de Fe. La composición química de HApFe19 (ver figura 2 f)) se observaron elementos tales como C, Na, Ca, O, P y Fe.

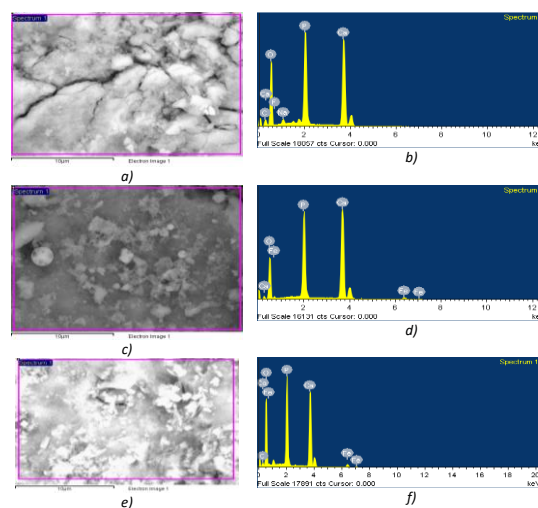


Figura 2. SEM/EDS de los materiales adsorbentes: (a) y (b) HAp; (c) y (d) HApFeX; (e) y (f) HApFe19.

En la tabla 2, se describe la composición química de cada uno de los materiales adsorbentes, así como el porcentaje en peso que contiene cada elemento.

Tabla 2. Análisis SEM/EDS de los materiales adsorbentes.

Material Adsorbente	% en peso de cada material adsorbente					
	Ca	O	Fe	C	Na	P
HAp	26.50	51.44	-	4.19	1.41	16.46
HApFeX	36.44	41.84	2.01	-	-	19.71
HApFe19	26.39	48.96	3.08	3.85	-	17.72

La hidroxiapatita y las modificadas con hierro fueron caracterizadas por análisis TPR con el fin de comprobar la temperatura a la cual se presentan los picos de consumo de H₂ por la reducción del óxido de hierro impregnado en estos materiales. La figura 3, presenta las curvas de reducción de las muestras HApFeX y HApFe19, se observa que en particular la HApFe19, preparada por el método de impregnación in-situ, presenta una banda muy ancha, presumiblemente correspondiente a la fase hematita, a diferencia de la muestra HApFeX, preparada por el método de impregnación, en donde se observan todos los picos de reducción de las especies del óxido de hierro, (Zielinski, 2010).

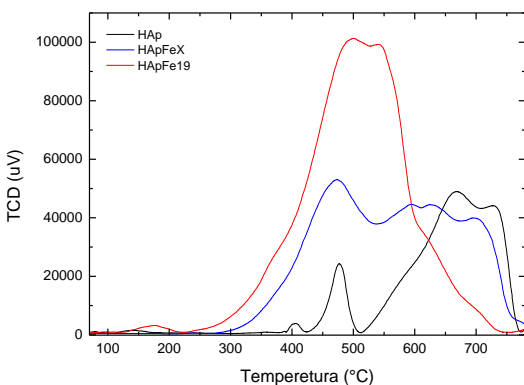


Figura 3. TPR de los materiales adsorbentes: HAp, HApFeX, HApFe19.

En la figura 4, se presentan los espectros FTIR de las muestras de hidroxiapatita y las hidroxiapatitas con hierro. Se observan las bandas correspondientes en 3600, 3569, 3578, 3448 y 633 cm⁻¹ las cuales corresponden a grupos OH⁻, bandas en 1092, 1040, 1032, 692, 601, 571 y 474 cm⁻¹ correspondientes a grupos PO₄³⁻, y bandas correspondientes a grupos CO₃²⁻ en 1480, 1420 y 870 cm⁻¹ (Marín et al., 2008). Por otra parte, las bandas correspondientes a los óxidos de hierro pueden presentar frecuencias por debajo de los 1200 cm⁻¹.

En particular la fase hematita (α-Fe₂O₃) presenta vibraciones en 665 y 838 cm⁻¹ (Palacios et al., 2012).

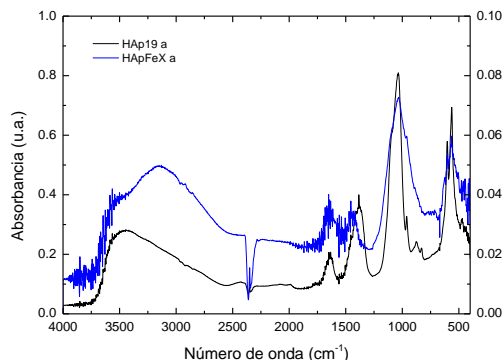


Figura 4. Espectros de FTIR de los materiales adsorbentes: HApFeX, HApFe19.

Resultados del proceso de adsorción

Para determinar la capacidad de adsorción y obtener el porcentaje de remoción de cada uno de los materiales adsorbentes se trabajó con una masa de 0.5 g, un tiempo de 72 h en agitación constante de 110 rpm y concentraciones iniciales de 20 y 60 ppm. Para el estudio de cinética de adsorción, se evaluaron los efectos de: tiempo de agitación, masa de los materiales adsorbentes y la concentración inicial del medio acuoso; todo esto con el fin de poder analizar el efecto de cada uno de ellos en la capacidad de adsorción.

En la tabla 3, se muestran los valores obtenidos después del estudio de capacidad de adsorción, en donde es importante destacar que la HAp tiene mejores propiedades adsorbentes de iones flúor, alcanzando un porcentaje de remoción del 100% para una concentración inicial de 20 ppm y un 98.55% para la concentración inicial de 60 ppm, seguido del material HApFeX y con porcentajes cercanos el material HApFe19, observando que la incorporación de hierro a la HAp por ninguno de los dos métodos mejora la capacidad de adsorción.

Tabla 3. Efecto del tipo de material adsorbente frente a la capacidad de adsorción para concentraciones iniciales de 20 y 60 ppm.

Adsorbente	C _i = 20 ppm			C _i = 60 ppm		
	Ads. (mg/g)	Remoción (%)	pH	Ads. (mg/g)	Remoción (%)	pH
HAp	1	100	7.9	2.95	98.55	8.12
HApFeX	0.86	86	9.42	2.69	89.58	9.83
HApFe19	0.845	84.5	9.46	2.68	89.45	9.85

Efecto de la masa

Para el estudio del efecto de la masa se evaluó la capacidad de adsorción variando la masa de los materiales adsorbentes. Para ello se establecieron valores de masa de 0.25 y 0.5 g de material adsorbente (HAp, HApFeX y HApFe19) con una concentración inicial de 5 ppm a tiempos de (1, 3, 24 y 72 h) para llevar a cabo el estudio de adsorción. En la Figura 5, se observa que hay una mayor capacidad de adsorción de iones flúor cuando se usa una menor masa del material adsorbente (0.25 g), dicho comportamiento se presenta en los tres materiales a excepción de un punto para el HApFe19. Destacando que el mejor material adsorbente es la HAp, seguido del HApFe19 y finalmente el HApFeX.

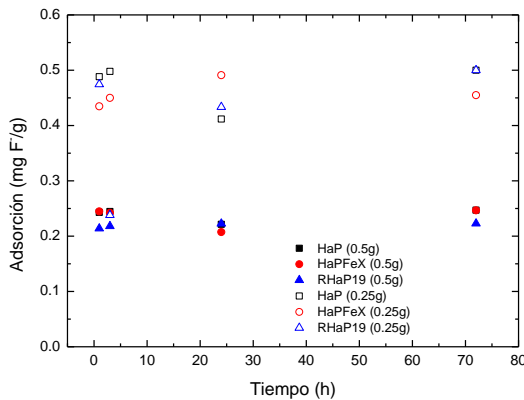


Figura 5. Efecto de la masa para HAp, HApFeX y HApFe19.

Efecto del tiempo

Para el analizar el efecto del tiempo dentro del proceso de adsorción, se analizó a tiempos largos (1, 3, 24 y 72 h) y cortos (15, 30, 45, 60 min) con el fin de observar el comportamiento de remoción de los materiales adsorbentes a tiempos determinados. En la figura 6 a y b), se observa que el equilibrio en el proceso de adsorción se alcanza muy rápido en los tres materiales y para ambas concentraciones iniciales de iones flúor (5 y 10 ppm).

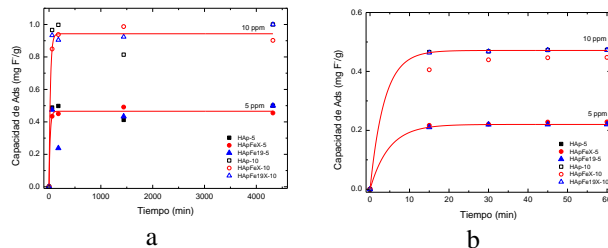


Figura 6. Efecto del tiempo de contacto contra la capacidad de adsorción a) tiempos largos, b) tiempos cortos.

Pseudo primer orden

Primeramente, los valores obtenidos en el estudio de la cinética de adsorción fueron ajustados en el modelo cinético de pseudo primer orden. En la figura 7, se observa que los datos no se ajustan al modelo y determina que el modelo no es ideal, para ninguno de los tres materiales adsorbentes (HAp, HApFeX y HApFe19).

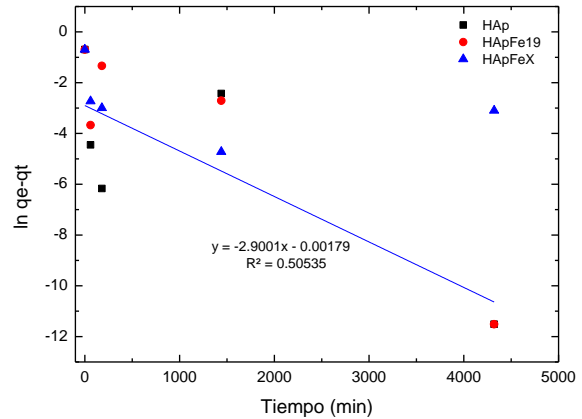


Figura 7. Cinética de pseudo primer orden a 5 ppm.

Pseudo segundo orden

Los valores obtenidos en el estudio de cinética de adsorción fueron evaluados en el modelo cinético de pseudo segundo orden. En las Figuras 8 se observa que los datos se ajustan perfectamente al modelo para los tres materiales adsorbentes (HAp, HApFeX y HApFe19) y determinan que el modelo cinético es ideal.

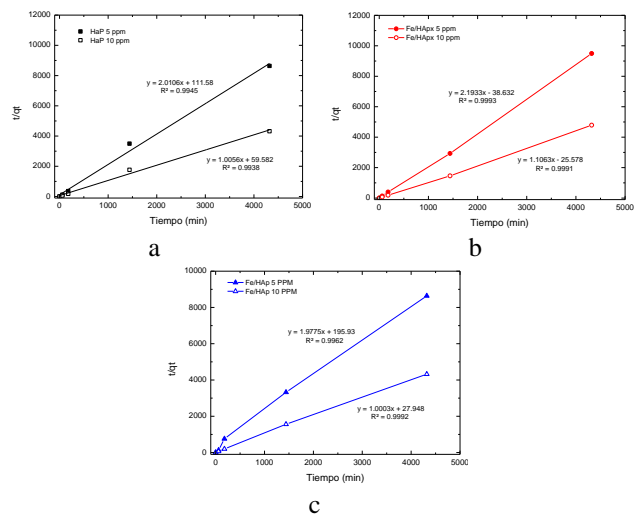


Figura 8. Cinética de pseudo segundo orden para: a) HAp, b) HApFeX y c) HApFe19.

En la tabla 4, se muestran las ecuaciones de los ajustes correspondientes al comportamiento de los materiales adsorbentes, cabe destacar que la constante de regresión lineal para los tres materiales es 1. Dado que se observa que los datos se ajustan a un pseudo segundo orden tiene significado en cómo ocurre la adsorción pues mientras que, para el pseudo primer orden se asocia a que la adsorción se lleva a cabo mediante la interacción de un ion y un sitio activo disponible en la superficie del material y el pseudo segundo orden se asocia a que se requieren dos sitios activos juntos y disponibles para que un ion sea adsorbido en la superficie del material (Leyva Cruz, 2020).

Tabla 4. Ecuaciones modelos cinéticos de pseudo segundo orden en los materiales.

Material adsorbente	5 ppm	10 ppm
HAp	$y = 2.0106x + 111.58$ $R^2 = 0.9945$	$y = 1.0056x + 59.582$ $R^2 = 0.9938$
HApFeX	$y = 2.1933x + 111.58$ $R^2 = 0.9993$	$y = 1.1063x + 25.578$ $R^2 = 0.9991$
HApFe19	$y = 1.9775x + 195.93$ $R^2 = 0.9962$	$y = 1.0003x + 27.948$ $R^2 = 0.9992$

Resultados de caracterización después del proceso de adsorción

Algunos de los materiales saturados de los diferentes estudios de adsorción fueron caracterizados por SEM/EDS con el fin de corroborar la presencia de iones flúor en los materiales adsorbentes.

En la figura 9 a), se muestra el análisis del material HAp donde no se observan cambios en la morfología del material adsorbente. También el estudio de EDS muestra la presencia de iones de flúor en el material adsorbente.

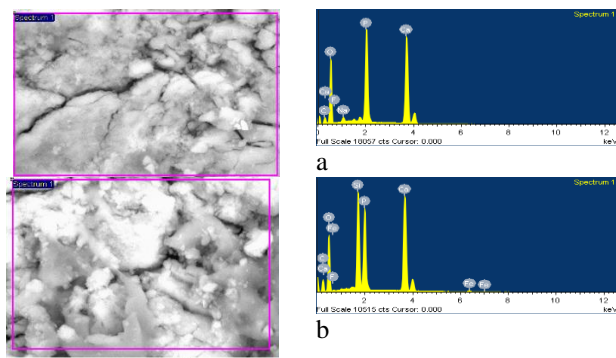


Figura 9. SEM/EDS de los materiales adsorbentes después del proceso de adsorción: a) HAp y b) HApFeX.

En la figura 9 b), se muestra el análisis del material HApFeX donde se observan pocos cambios en la morfología del material adsorbente. El estudio de EDS también muestra la presencia de iones de flúor en el material adsorbente.

En la tabla 5, se describe la composición química de cada uno de los materiales adsorbentes seleccionados después de los estudios de adsorción, así como el porcentaje en peso de cada elemento. Se observan los elementos iniciales y cabe destacar que en los dos materiales se encontró la presencia de flúor, lo que corrobora que los iones F^- fueron adsorbidos por los materiales.

Tabla 5. Análisis SEM/EDS de los materiales adsorbentes después de la adsorción.

Material Adsorbente	% en peso de cada material adsorbente						
	Ca	O	Fe	C	Na	P	F
HAp	28.71	47.12	-	5.46	0.97	17.36	0.38
HApFeX	26.23	36.54	0.65	11.23	-	13.31	0.44

Conclusiones

En el presente trabajo se prepararon materiales adsorbentes de bajo costo y fácil adquisición (HAp, HApFeX HApFe19), los cuales presentaron buenas propiedades para la remoción de iones flúor. La caracterización por las técnicas de XRD, FTIR, SEM/EDS y TPR permitió corroborar la formación de la hidroxiapatita y, además, comprobar la incorporación del óxido de hierro en los materiales por los dos diferentes métodos empleados.

El estudio de la capacidad de adsorción arrojó que el mejor material adsorbente es la hidroxiapatita sin hierro. Y el estudio cinético permitió comprobar que el equilibrio se alcanza a las tres horas de iniciado el proceso de adsorción para todos los materiales y los datos se ajustaron perfectamente a un modelo cinético de pseudo-segundo orden. La caracterización de algunos materiales saturados por la técnica SEM/EDS, demostró la presencia de flúor adsorbido en los materiales utilizados.

Los resultados obtenidos permiten sugerir que los adsorbentes a base de hidroxiapatita se pueden usar para remover especies iónicas contaminantes y en particular los iones flúor.

Agradecimientos

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

Referencias

Alejo González I. (2012). Estudio de la adsorción de flúor sobre un material formado de roca fosfórica con precipitados de hidroxiapatita en su superficie. [Tesis de Maestría CIDETEQ, Santiago de Querétaro, QRO., México]

Antonio de la Cruz, M. (2022). Remoción de iones fluoruro con materiales híbridos. [Proyecto de Integración en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, CDMX].

Antonio-De la Cruz M., Gutiérrez-Arzaluz M., Caballero Dorantes C. A. Torres-Rodríguez M., Mugica-Álvarez V. (2021). Capacidad de adsorción de la hidroxiapatita. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química* 2022, Año 8.

ATSDR. (2003). Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride and Fluorine. Atlanta: Department of Health and Human Services, Public Health Services.

Buendía Rodríguez M.G. (2014). Tratamiento de aguas residuales. Proceso de Precipitación. <https://es.scribd.com/document/480053828/212618264-Precipitacion-pdf#>

Cabrera Bermúdez X., Fleites Ramírez M., Contreras Moya A. M. (2009). Estudio del proceso de coagulación-floculación de aguas residuales de la empresa textil Desembarco del granm" a escala de laboratorio. *Tecnología Química*, XXIX (3), 64-73.

Ji J., Liu F., Hashim N.A., Moghareh Abed M.R., Li K. (2015). Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes for fluid separation. *Reactive and Functional Polymers*, 86, 134-153.

Leyva Cruz, E.O. (2020). Estudio de la remoción de iones cobre en efluentes contaminados utilizando hidrotalcita Mg/Fe modificada con aminos. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México

Leyva Inzunza Z.C., Martínez A. (2019) Contaminación de los acuíferos mexicanos por fluoruro. *Ciencia y Desarrollo*. Conacyt México. <https://www.cyd.conacyt.gob.mx/?p=articulo&id=495>

Marin Pareja N., Escobar D. M., Ossa C. P., Echavarría, A. (2008). Synthesis and characterization of microporous hydroxyapatite, comparison with a commercial product. *Rev.fac.ing.univ. Antioquia* [online] 43, 67-76.

Ortega-Guerrero M.A. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 26 (1), 143-161.

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.

Ramírez, L. D. (2018). Determinación de la cinética de adsorción de cloruros de vertimientos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial. Fundación Universidad de América, Bogotá.

Rangel-Contreras V. (2021). Estudio de eliminación de iones fluoruro en agua sintética en un sistema de columna usando como adsorbente un material híbrido. [Tesis de maestría. UAM Azcapotzalco, CDMX.]

Rangel-Contreras V., Gutiérrez-Arzaluz M., Torres-Rodríguez M., Mugica-Álvarez V. (2020). Estudio de eliminación de iones fluoruro en agua en un sistema de columna utilizando como adsorbente hidroxiapatita deficiente en calcio. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química* 2020, Año 6.

Rangel-Contreras V., Gutiérrez-Arzaluz M., Torres-Rodríguez M., Mugica-Álvarez V. (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, N., 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.

Zielinski. (2010). Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen. *Applied Catalysis A: General* 381, 191-196.