

Nanomateriales y su aplicación en la retención de fluoruros en sistemas acuosos

María de Jesús **Jiménez Ángeles**
Rubén **Ruíz Ramos**
Sandra **Loera-Serna**

El flúor es un elemento químico perteneciente a la familia de los halógenos, es el elemento más electronegativo y reactivo, que es capaz de reaccionar con facilidad, incluso a temperatura ambiente, con muchos otros elementales, entre los cuales están el yodo, el azufre, el bromo, el fósforo y la mayor parte de los metales. Para los humanos, la exposición al flúor ocurre principalmente cuando este se encuentra en su estado de ion fluoruro (F^-), que está presente en agua, alimentos y productos dentales. El F^- suele tener implicaciones tanto benéficas como perjudiciales para la salud, por lo que existe un rango estrecho en la ingesta asociada con dichas implicaciones, entre las cuales se destaca el efecto negativo sobre los huesos (llamado fluorosis esquelética), una discapacidad invalidante que causa cambios en la estructura, o sea, que debilita los huesos; este padecimiento afecta a millones de personas en varias regiones de África, India, China y México.

La fluorosis dental (cambio en la superficie esmaltada de los dientes como picaduras o manchas marrones) es otra consecuencia del consumo desmedido de fluoruro. El exceso en el consumo de fluoruro también suele ser perjudicial para el funcionamiento normal del hígado y los riñones.

Actualmente se considera como principal factor causal de fluorosis esquelético-endémica en los humanos a la ingesta de agua y alimentos que contienen fluoruro.

La vía digestiva es la principal forma de incorporación del fluoruro a nuestro organismo; de él, solo el 90 % se absorbe en el estómago; en los adultos, aproximadamente el 10 % se deposita en los huesos, mientras que en los niños se fija hasta un 50 % (CDS General, 2015).

Es necesario puntualizar el hecho de que, en 2015, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) formuló 17 objetivos para el desarrollo sostenible, entre los cuales se encuentra “garantizar la disponibilidad de agua y el saneamiento para todos”; también estableció como meta a alcanzar para el año 2030, mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación. Así, se establece como una prioridad mundial reducir la concentración de F^- , dados los efectos negativos que genera su exposición en la salud poblacional.

PRESENCIA DE FLUORURO EN MÉXICO

En numerosos países se ha documentado la presencia de altas concentraciones de fluoruro en el agua potable obtenida de fuentes subterráneas. Esto sucede cuando el agua, al atravesar por percolación los distintos estratos que componen los suelos, disuelve diversos elementos y compuestos como el flúor. (Ortega-Guerrero 2009).

La Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) determinó en el 2018 que, del total de aguas subterráneas de distintos pozos, el 44.7 % presenta incumplimiento en los parámetros de fluoruros aceptados (el límite de fluoruro es de 1.5 mg/litro, de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000). En algunos estados las concentraciones de fluoruro están por encima del valor permitido; por ejemplo, las aguas subterráneas de la cuenca de San Luis Potosí, Aguascalientes, Querétaro, Zacatecas, Guanajuato, Chihuahua, Coahuila, Durango, y Tamaulipas (Figura 1), debido a la gran cantidad de rocas volcánicas que interactúan de



Figura 1. Estados de la República Mexicana que presentan contaminación de fluoruro, por encima del valor permitido, de acuerdo con la CONAGUA.

Adsorbente sintetizado	Cantidad adsorbida de F ⁻	Condiciones experimentales	Referencias
(ALCS-Fe-Al) lodo carbonizado de lixiviación ácida, óxido de Fe-Al	30.49 mg/g	pH 4-9, temperatura: 25°C	(Jing, Hui <i>et al.</i> 2020)
Nanocompuesto de β -ciclodextrina injertado con TiO ₂	48.78 mg/g	pH = 5; temperatura: 25°C	(Fallah, Isfahani <i>et al.</i> 2020)
Nanotubos de carbono estabilizados en esponja de quitosano	975 mg/g	pH = 3, temperatura: 25°C	(Fallah, Isfahani <i>et al.</i> 2020)
Óxido ternario hueco jerárquico de Mn-Mg-Al	63.05 mg/g	Ph = 7, temperatura: 25°C	(Wang <i>et al.</i> 2020)
Schwertmannita, preparada a partir de la oxidación de Fe (II) por KMnO ₄	49.8 mg/g	pH = 4, temperatura: 20°C	(Zhu <i>et al.</i> 2020)

Tabla 1. Nanomateriales empleados en la remoción de (F⁻) en años recientes.

Esta tabla muestra algunos de los materiales que se han empleado, así como diversos parámetros para la eliminación de fluoruro.

manera natural con el agua subterránea (CONAGUA). Adicionalmente, en la Norma Oficial Mexicana NOM-013-SSA2-2006 se estipulan recomendaciones sobre las pastas dentales:

[...] las que contengan 551 a 1500 ppm de fluoruro deben ser utilizadas en personas mayores de 6 años. En personas menores de esta edad, podrán emplear como máximo 5 mm³ (CDS General, 2015).

Considerando lo anterior, es necesario generar acciones para mitigar el impacto que causa la presencia de fluoruro en el agua de nuestro país, estudiar las que se han implementado y mejorarlas, ya que es bien conocida la presencia de fluorosis dental en varias zonas del norte y centro del país.

MÉTODOS PARA ELIMINAR EL FLUORURO DE SISTEMAS ACUOSOS

A lo largo del tiempo se han implementado diversos métodos para la eliminación de fluoruro en el agua potable, entre los cuales están la nanofiltración, la coagulación, la adsorción, la desmineralización, la ósmosis inversa, la electrodialisis, el intercambio iónico y la precipitación química (Zamorategui-Molina, Gutiérrez-Ortega *et al.*, 2019).

- La adsorción es una técnica en la que se emplean materiales adsorbentes, los cuales acumulan o atraen una sustancia sobre su superficie.
- La ósmosis inversa es un proceso físico que combina el empleo de presiones altas y la permeabilidad; se emplea para la remoción de iones y moléculas disueltos en el agua; el flujo de agua pasa través de una membrana semipermeable que tiene una porosidad específica, reteniéndose en dicha membrana los iones y moléculas de mayor tamaño.
- La ósmosis normal se caracteriza por emplear una membrana semipermeable para separar dos soluciones que contienen diferentes concentraciones de minerales.
- En la desmineralización se da un proceso de intercambio iónico que remueve los sólidos disueltos en el agua; ya que dichos sólidos contienen tanto aniones como cationes, se emplean resinas que cumplen con el propósito de intercambiar iones hidronio y resinas que cumplan con el intercambio de los iones oxhidrilo. La desmineralización suele utilizarse para remover arsénico, bario, cadmio, cromo y flúor.
- La coagulación química es la adición de compuestos químicos al agua para formar una masa que atrape partículas y neutralice las cargas (coagulación); con la floculación se consigue que se aglomeren dichas

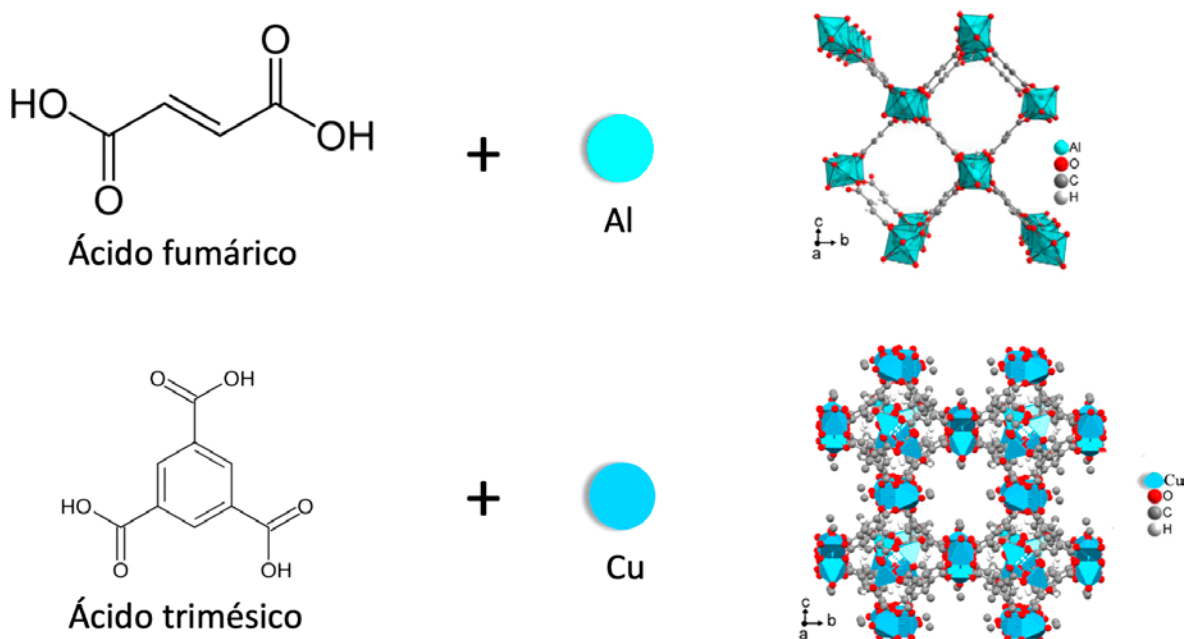


Figura 2. Ejemplos de algunos ligandos orgánicos y iones metálicos empleados en la síntesis de MOF, así como algunas estructuras de las MOF.

partículas, generando mayores masas que sedimentarán con mayor facilidad.

- En la electrodialisis se aplican los principios de la ósmosis, pero empleando un campo eléctrico (de corriente directa) en que el electrodo positivo atraerá a los aniones, y el negativo atraerá a los cationes.

NANOMATERIALES Y SU IMPLEMENTACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE FLUORURO EN SISTEMAS ACUOSOS

Los nanomateriales pueden ser de origen natural o sintético, suelen tener una dimensión de entre 1 y 100 nanómetros, y tienen propiedades muy variables con un sinnúmero de aplicaciones en la medicina, la biología y la química; algunos presentan gran reactividad. En la Tabla 1 se presentan diversos nanomateriales sintéticos reportados recientemente y utilizados en la remoción del F^- .

NANOMATERIALES NOVEDOSOS EN LA RETENCIÓN DE FLUORUROS

Es vasta la gama de materiales que se ha ocupado para la retención de fluoruros, pero en los últimos

años se ha desarrollado una clase de materiales porosos cristalinos formados a partir de moléculas orgánicas (ligantes) y un centro metálico llamados MOF (por sus siglas en inglés: *metal organic frameworks*) (Figura 2).

Las MOF pueden usarse en distintas aplicaciones, dependiendo de su naturaleza química, y destacan por sus características atractivas para el cumplimiento de la retención de (F^-), entre las que podemos mencionar una gran área específica, diversidad de tamaños de poros, flexibilidad estructural, posibilidad de funcionalización, entre muchas otras.

A lo largo de su desarrollo se ha reportado un gran número de aplicaciones, como soportes de catalizadores heterogéneos, materiales adsorbentes, dosificadores de fármacos, sensores, bactericidas y biocidas, etcétera (Martínez *et al.*, 2017).

Recientemente, una MOF a base de aluminio conocida como fumarato de aluminio (Al-Fum) fue sintetizada y patentada; se trata de un compuesto altamente estable en agua y con capacidad de adsorción para la eliminación de fluoruro en sistemas acuosos. También se han sintetizado y caracterizado MOFs de fumarato con capacidad de adsorción, por lo cual se visualizan como un nanomaterial adsorbente muy prometedor.

Otros materiales como estructuras de zeolita de imidazol, una subclase de MOF, tienen una capacidad de adsorción del 99.49 % a temperatura ambiente. En las síntesis de las MOF también sobresale el empleo de sales regeneradas, como los iones metálicos presentes en el barro rojo (desecho sólido de la producción de alúmina).

Dicha MOF es la representación de un nanomaterial que puede ser muy amigable con el medio ambiente, ya que ayudaría a aminorar la contaminación causada por los iones metálicos del barro rojo, como útil en la adsorción de F^- gracias a que adsorbe 82.645 mg de fluoruro por gramo de MOF (Wang *et al.*, 2020).

En este sentido, el uso de nuevos materiales con estructuras tridimensionales a base de aluminio, en particular compuestos por ligantes orgánicos, se vislumbra como una alternativa en la remoción de iones fluoruro del agua potable.

CONCLUSIONES

Existe una problemática mundial derivada del exceso de fluoruros en el agua potable que genera graves problemas de salud.

Se han diseñado diversas estrategias para eliminar o, por lo menos, disminuir la concentración de iones F^- para llegar a los límites permitidos por las normativas oficiales.

Este problema se ha ido atacando de distintas maneras a lo largo del tiempo.

Si bien es cierto que se han creado muchos materiales capaces de retener altas concentraciones de iones F^- , estos no han sido los más eficientes ni definitivos.

Entre las estrategias más prometedoras se encuentra el empleo de nanomateriales híbridos a base de aluminio y iones fumarato, ya que presentan mayor estabilidad y eficiencia.

Es necesario seguir con esta línea de investigación para profundizar en la creación de materiales e implementarlos con el objetivo de mitigar dicha problemática.

REFERENCIAS

- Affonso LN, Marques Jr JL, Lima VVC, Gonçalves JO, Barbosa SC, Primel EG, Burgo TAL, Dotto GL, Pinto LAA and Cadaval Jr TRS (2020). Removal of fluoride from fertilizer industry effluent using carbon nanotubes stabilized in chitosan sponge. *Journal of Hazardous Materials* 388:122042.
- Fallah ZHN Isfahani HN and Tajbakhsh M(2020). Removal of fluoride ion from aqueous solutions by titania-grafted β -cyclodextrin nanocomposite. *Environmental Science and Pollution Research* 27(3):3281-3294.
- Gao M, Wang W, Cao M, Yang H and Li Y (2020). Hierarchical hollow manganese-magnesium-aluminum ternary metal oxide for fluoride elimination. *Environmental Research* 188:109735.
- General CDS (2015) NORMA Oficial Mexicana NOM-013-SSA2-2015 para la prevención y control de enfermedades bucales. Secretaría de Salud, México.
- Jing F, Hui B, Yudan X, Rui Z, Puli Z, Duo B, Zeng D, Wei L and Xuebin L (2020). Recycling of iron and aluminum from drinking water treatment sludge for synthesis of a magnetic composite material (ALCS-Fe-Al) to remove fluoride from drinking water. *Groundwater for Sustainable Development* 11:100456.
- Martínez JSB, Rosales JMM and del Angel Soto J (2017). Síntesis y caracterización de nuevos materiales tipo MOFs mono y bimetálicos. *Jóvenes en la Ciencia* 3(2):700-704.
- Ortega-Guerrero MA (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. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 26(1):143-161.
- Wang X, Zhu H, Sun T and Dai H (2020). Synthesis of a Matériaux Institut Lavoisier metal-organic framework 96 (MIL-96 (RM)) using red mud and its application to defluorination of water. *Materials Today Communications* 25:101401.
- Zamorategui-Molina AN, Gutiérrez-Ortega L y Ángel-Soto D (2019). Cinética de la adsorción de fluoruro y arsénico usando nano-fibras de alúmina. *Revista Ciencia UAT* 14(1).
- Zhu F, Guo Z and Hu X (2020). Fluoride removal efficiencies and mechanism of schwertmannite from $KMnO_4/MnO_2-Fe(II)$ processes. *Journal of Hazardous Materials* 397: 122789.

María de Jesús Jiménez Ángeles

Sandra Loera-Serna

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco

sls@correo.azc.uam.mx

Rubén Ruíz Ramos

Facultad de Medicina

Universidad Veracruzana



© Enrique Soto. Tehuantepec, Oaxaca XII, 2008.