



MX0400362

Congreso Internacional Conjunto Cancún 2004 LAS/ANS-SNM-SMSR/International Joint Meeting Cancun 2004 LAS/ANS-SNM-SMSR
XV Congreso Anual de la SNM y XXII Reunión Anual de la SMSR/XV SNM Annual Meeting and XXII SMSR Annual Meeting
Cancún, Q.R., México, 11-14 de Julio, 2004/Cancún, Q.R., Mexico, July 11-14, 2004

Estudio de la eliminación de flúor del agua potable utilizando materiales adsorbentes

J. Armando Flores de la Torre

Universidad Autónoma de Zacatecas / Unidad Académica de Ciencias Químicas

Km. 0.5 carr. A Cd. Cuauhtémoc, C.P. 98600 Guadalupe, Zac

Fred A. López Durán

Unidad PET/Ciclotrón, Facultad de Medicina,

Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., C.P. 04510

Asesores: Verónica E. Badillo Almaraz^(a), Valentín Badillo Almaraz

Universidad Autónoma de Zacatecas / Unidad Académica de Estudios Nucleares

C. Ciprés No. 10 Fracc. La Peñuela 98068 Zacatecas, Zac.

(a) E-mail: ebadillo@cantera.reduaz.mx

Resumen

Con el propósito de disminuir los niveles de flúor en el agua en determinadas zonas geográficas del país, se estudia la interacción del flúor, con una arcilla natural mexicana, llamada kaolinita y una apatita sintética llamada hidroxiapatita. Debido a que las altas concentraciones de este elemento en aguas de consumo humano ocasionan fluorosis dental y ósea, es importante proponer materiales adsorbentes capaces de disminuir las elevadas concentraciones de flúor. En este trabajo de investigación se estudia la retención del flúor en fases minerales utilizando el trazador radiactivo ^{18}F . Esta retención se expresa en términos del por ciento fijado de ^{18}F , en una kaolinita natural en solución de NaCl 0.01M, y en una hidroxiapatita sintética puesta en contacto con una solución de NaF 0.01M y una solución de NaH_2PO_4 0.01M, todas en función del valor del pH de la solución. Los resultados demuestran que la influencia del pH es notable en la retención del fluoruro en ambos minerales, demostrando que la hidroxiapatita (fosfato de calcio) retiene en mucha mayor proporción al flúor que la kaolinita (aluminosilicato), todo esto a valores de pH ácidos, disminuyendo a medida que aumenta el valor del pH.

1. INTRODUCCIÓN

Numerosos estudios clínicos han revelado que el flúor está en alguna forma relacionado con la inhibición de la caries dental. Se cree que la acción inhibitoria del flúor radica en su habilidad para reducir la producción de ácido por las bacterias orales y en su capacidad para disminuir la solubilidad del tejido dental. Por lo anterior, la incorporación de flúor en el esmalte dental ha sido largamente practicada para reducir la formación de caries dental; los iones fluoruro se han administrado en varias formas, a través de la sal de mesa o el agua potable, los dentífricos, los enjuagues bucales o las aplicaciones tópicas [1].

Sin embargo, pareciera que el flúor en exceso logra el efecto contrario. Dos graves problemas de salud han sido asociados al exceso de fluoruros: la fluorosis dental y la fluorosis ósea, especialmente las fracturas de cadera. La fluorosis dental endémica, comúnmente denominada “esmalte moteado”, ha sido reconocida como una de las manifestaciones de toxicidad crónica de los fluoruros presentes en el agua de beber [2, 3, 4].

El factor de riesgo más importante para evaluar la fluorosis dental y ósea y la seriedad con la que se pueden presentar es el contenido total de flúor consumido en el agua de beber o bien administrado en diferentes formas como suplementos dietéticos a base de flúor, pastas dentales enriquecidas con flúor, bebidas y comidas preparadas a base de flúor. La principal fuente de fluoruros para los seres vivos es el agua de beber [5] ya sea en áreas endémicas con agua potable fluorada de manera natural o bien en áreas no endémicas en donde el flúor se agrega al agua de beber en virtud de prevenir la caries dental.

Según la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 [6], el límite máximo permisible es de 1.5 mg/l. En algunos estados de la República Mexicana como Aguascalientes, Guanajuato y San Luis Potosí se han registrado concentraciones de flúor superiores a los niveles permitidos en la Norma Oficial Mexicana [6]. Hay que buscar pues la forma de resolver el problema de las elevadas concentraciones de fluoruros en el agua. Los métodos de tratamiento para la remoción de flúor del agua son la precipitación química y la retención en diversas fases minerales.

Las plantas de tratamiento mediante precipitación química requieren de un control en la dosificación de los reactivos además son necesarias cantidades importantes de estos por lo que resulta muy costoso y genera una gran cantidad de precipitados finos. Respecto a los tratamientos mediante la retención en diversas fases minerales, el agua que contiene elevadas concentraciones de iones fluoruro se pone en contacto o se hace pasar en columnas constituidas por un material adsorbente. El más común en la desfluoración del agua es la alúmina activada, considerado el adsorbente más efectivo. Otros materiales adsorbentes han sido considerados en la remoción del flúor en el agua, como son: las zeolitas (naturales y sintéticas) [7], las arcillas, los óxidos a base de Al y Si, el carbón activado[8], y los fosfatos de calcio.

En este trabajo de investigación, se estudia la retención del flúor en arcillas naturales y apatitas sintéticas aprovechando las ventajas que ofrece la técnica de trazadores radiactivos: ^{18}F producido en el Ciclotrón de la Facultad de Medicina de la UNAM. La especie mineral seleccionada es la Hidroxiapatita sintética Bio-Gel HTP comercializada por BIO-RAD y una kaolinita natural proveniente del Estado de Hidalgo.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Purificación y tratamiento químico de las fases minerales

La hidroxiapatita comercial contiene distintos cationes susceptibles de participar en los equilibrios de retención y provocar una complicación inútil en nuestras interpretaciones. Es por esto que se hace indispensable purificarla antes de utilizarla y acondicionarla bajo una sola forma mono-catiónica, es decir, imponer en la superficie de este sólido la presencia de un solo catión adsorbido. El sólido es colocado en una columna de cromatografía y sometido a un “lavado” en continuo por la solución de acondicionamiento seleccionada, NaH_2PO_4 0.4M, hasta que la solución efluente tenga la misma composición que la solución influente. De esta forma obtenemos por una parte la eliminación de las impurezas catiónicas y por otra parte un tratamiento correcto de la superficie del sólido. El exceso de solución salina se elimina al lavar la fase sólida con una solución diluida o bien con etanol absoluto. La suspensión se filtra bajo atmósfera de nitrógeno. El sólido se seca en campana ventilada y luego en una estufa a 40°C.

Dado que el caolín natural se encuentra acompañado de distintas fases minerales secundarias que afectan en gran medida sus propiedades fisicoquímicas y después de la identificación de estas fases accesorias, se procederá en esta etapa a su remoción mediante la elaboración y aplicación de un protocolo de purificación del caolín sin alterar su composición química ni su estructura, basado en la química de soluciones. El protocolo comienza con la dispersión del mineral bruto en agua desionizada en presencia de agua oxigenada para eliminar la materia orgánica que pudiera estar presente. Las partículas más pesadas sedimentan cuando se deja reposar la suspensión y se eliminan. Las partículas ligeras se recuperan y se realizan lavados sucesivos con soluciones salinas de NaCl de 1M. El primer lavado se efectúa en medio ácido para poder disolver las fases minerales secundarias y poder desplazar a los elementos alcalinos o alcalinos térreos por los iones hidrógeno. El segundo lavado se realiza con una solución menos concentrada de NaCl 0.1M y el tercer lavado con una solución básica con el fin de facilitar la saturación de sitios de superficie por los iones Na. La arcilla se seca en campana ventilada y luego en una estufa a 40°C. Una vez que el mineral está seco, se muele en un mortero de porcelana.

2.2. Obtención del porcentaje de fijación del flúor en trazas

Experimentalmente, esta retención en el mineral se obtiene en términos del porcentaje de fijación el cual traduce la repartición de un elemento entre la fase sólida y la fase líquida sin precisar el mecanismo responsable de la retención. En este trabajo, los porcentajes de fijación del flúor se determinan utilizando las posibilidades experimentales que ofrece la técnica de trazadores radioactivos. Para un estudio de la retención del ión fluoruro, se utilizará el radioisótopo F-18 disponible únicamente a nivel nacional en el ciclotrón de la Facultad de Medicina de la Universidad Nacional Autónoma de México.

En este trabajo, el porcentaje retenido de flúor es determinado, utilizando las posibilidades experimentales que ofrece la técnica de trazadores radioactivos y cuya expresión es:

$$\%R = \left(\frac{A^{\circ}}{A} - 1 \right) \times 100 \quad (1)$$

donde:

A° = actividad total inicial del isótopo (cpm)

A = actividad total residual del isótopo en la fase acuosa (cpm)

El porcentaje de fijación permite determinar la relación de actividades de la fase acuosa antes y después de que se establezca el equilibrio de retención, sin precisar la forma de las especies retenidas en la fase sólida ni aquellas presentes en la fase acuosa. Las medidas de pH se efectúan en modo estático con el fin de evitar toda pérdida del sólido. La calibración del pH-metro se realiza con soluciones comerciales y luego se miden los valores de pH de las muestras.

3. RESULTADOS

Los minerales propuestos en este trabajo de investigación son sólidos insolubles considerados dentro de los intercambiadores inorgánicos naturales más importantes. Estos minerales son fijadores de iones y el interés de este trabajo de investigación es demostrar la afinidad de retención de estos minerales por las especies aniónicas.

Esta afinidad de retención se reporta en términos del porcentaje de fijación en función del pH en las siguientes figuras. Las barras de error corresponden a dos veces la desviación estándar estimada al medir %Retención.

La Figura 1 muestra el porcentaje de fijación del flúor en trazas en función del pH en una suspensión de kaolinita natural/solución de NaCl 0.01M. Se observa un máximo de fijación en el intervalo de pH entre 5 y 6 para luego disminuir significativamente conforme aumenta el valor de pH.

La Figura 2 muestra el porcentaje de fijación del flúor en trazas en función del pH en una suspensión de hidroxiapatita sintética/solución de NaH_2PO_4 0.01M. Los resultados indican una marcada afinidad de este fosfato de calcio por el elemento flúor en el intervalo de pH entre 5 y 8 para luego disminuir drásticamente a valores más básicos de este parámetro.

La Figura 3 muestra el porcentaje de fijación del flúor en concentraciones más importantes en función del pH en una suspensión de hidroxiapatita sintética/solución de NaF 0.01M. Los resultados indican una fuerte afinidad de este fosfato de calcio por el elemento flúor aún a concentraciones importantes, en el intervalo de pH entre 7 y 8.

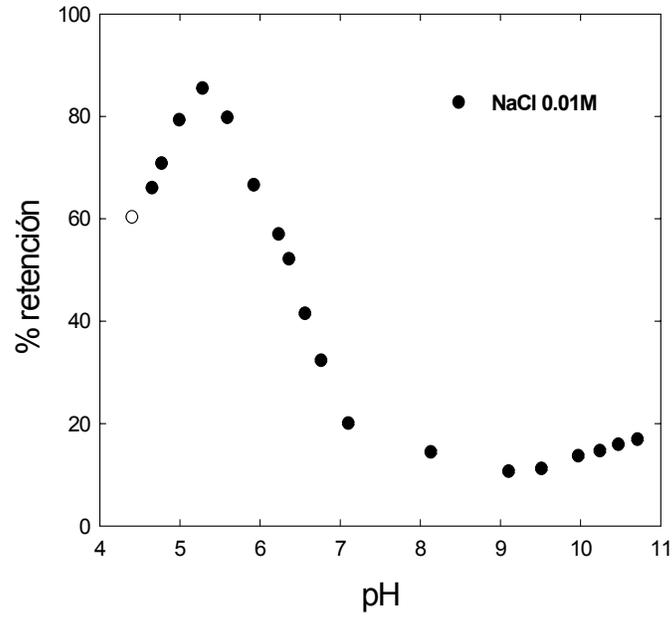


Figura 1. Porcentaje de fijación del flúor en trazas en una suspensión de kaolinita natural/solución de NaCl 0.01M

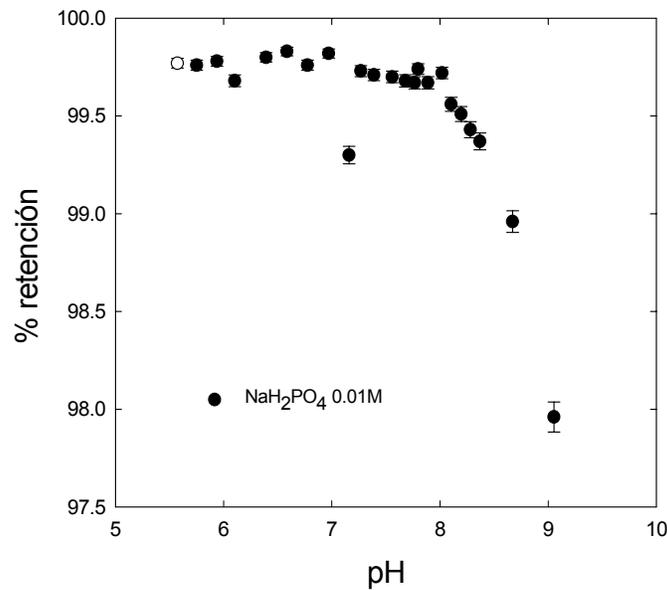


Figura 2. Porcentaje de fijación del flúor en trazas en una suspensión de apatita sintética/solución de NaH₂PO₄ 0.01M

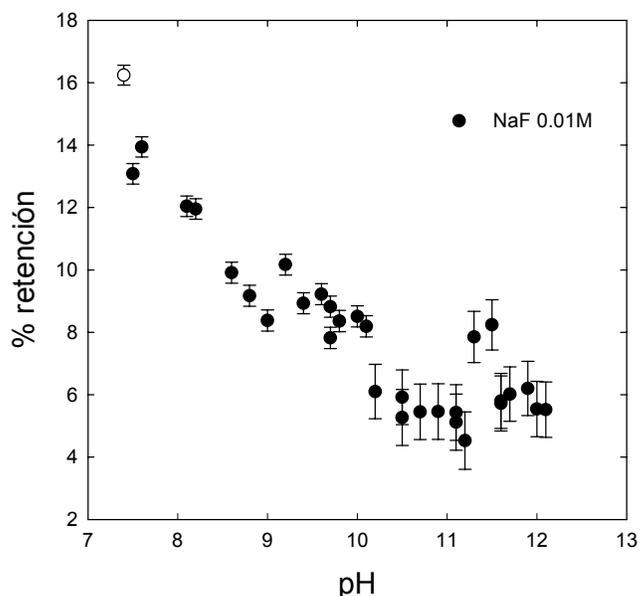


Figura 3. Porcentaje de la fijación de flúor en una suspensión de apatita sintética/solución de NaF 0.01M

La hidroxiapatita presenta porcentajes elevados de retención de este halógeno en un amplio intervalo de pH a diferencia de la kaolinita, la cual presenta una elevada afinidad por el flúor solo en un estrecho intervalo de pH (5-6). Si el flúor se adsorbe como el ion fluoruro sobre los sitios reactivos de superficie presumiblemente por el mecanismo de intercambio de ligando, se puede pensar que los materiales adsorbentes estudiados retienen mucho mejor al flúor a valores de pH ligeramente ácidos, ya que a medida que aumenta el valor del pH aumenta también la concentración de iones OH^- y por lo tanto la competición por los sitios activos de superficie entre estos dos iones es mayor. Se observa que incrementando el pH, la capacidad de retención disminuye notablemente por este fenómeno de competición.

4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales demuestran una retención significativa de iones flúor, por lo que se puede pensar en un intercambio de los radicales OH^- con los fluoruros presentes en la solución en las condiciones experimentales practicadas en este trabajo, es decir, aún en presencia de concentraciones importantes de iones fosfato así como de iones flúor.

La gran afinidad que presenta la fase mineral hidroxiapatita por los fluoruros con respecto a la kaolinita, permite pues proponer a este sólido para eliminar flúor del agua potable de algunas regiones del país; solo faltaría examinar la competición que existe con los iones cloruro, presentes también en el agua potable.

El carácter novedoso de este trabajo consistió en utilizar el radioisótopo F-18 para el estudio de la fijación de iones fluoruro en presencia de otros como los iones fosfato y los iones hidroxilo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al personal del Ciclotrón-PET de la Facultad de Medicina de la Universidad Nacional Autónoma de México las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

1. Rodriguez-Miro M.J., Wasersztejn M., “Estudio comparativo de la incidencia de la caries dental en los niños de seis años, según hayan recibido aplicaciones tópicas de laca de flúor (DURAPHAT) o enjuagues quincenales de fluoruro de sodio al 0.2%”, *Actualidad en Estomatología*. **5** (4), 3-17 (1981).
2. Dean H.J. “Classification of mottled enamel diagnosis” *J. Am. Dent. Assoc.* **21** (1934).
3. Grimaldo M., Borja-Aburto V.H., Ramirez A., Ponce M., Rosas M., Diaz-Barriga F. “Endemic fluorosis in San Luis Potosí, Mexico” *Environmental Research* **65**, 25-30 (1995).
4. Felsenfeld A.J., Roberts M.A. “A report of fluorosis in the United States secondary to drinking well water” *JAMA*, **265** (4), January 23/30 (1991).
5. Mella O. S., Molina M. X., Atalah S. E. “Prevalencia de fluorosis dental endémica en relación al contenido de fluoruros en las aguas de abasto público” *Rev. Med. Chile*. **122**, 1263-1270 (1994).
6. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. 18-01-96.
7. Diaz-Nava M.C.– Caracterización y evaluación de clinoptilolita e hidrotalcita para remoción de iones fluoruro del agua. Tesis de la Universidad Autónoma del Estado de México. 129 páginas (1999).
8. Leyva-Ramos R., Ovalle-Turrubiarres J., Sanchez-Castillo M.A. “Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminum-impregnated carbon” *Carbon* **37** 609-617 (1999).