

Materiales compuestos de zeolita-hidroxiapatita para la eliminación de fluoruro del agua potable

Luis Gómez-Hortigüela, Joaquín Pérez-Pariente e Isabel Díaz

Resumen: La elevada concentración de fluoruro en agua potable, y las enfermedades como la fluorosis derivadas de una prolongada ingesta de la misma, representa un grave problema en muchas regiones del mundo. No obstante, a pesar de que existen diversas metodologías para reducir esa concentración por debajo del límite permitido por la OMS, hoy en día no hay un proceso ampliamente aceptado. En este trabajo se presenta una revisión del problema, y se describen las propiedades de un nuevo material compuesto basado en una zeolita natural procedente de Etiopía sobre la que se crece de manera controlada nanohidroxiapatita, como adsorbente eliminador de fluoruro eficiente y sostenible.

Palabras clave: fluoruro, zeolita, hidroxiapatita, Etiopía, agua.

Abstract: The high concentration of fluoride in drinkable water, and the diseases as fluorosis resulting of a persistent uptake of such water, represents a serious problem in many parts of the world. However, despite there exist different methodologies to reduce such concentration below the permitted level established by the WHO, up to date there is not a widely accepted solution. In this work, a revision of the problem is presented, and a new composite material based on a natural zeolite from Ethiopia on which nanohydroxyapatite is grown in a controlled fashion is reported as an efficient and sustainable fluoride removal adsorbent.

Keywords: fluoride, zeolite, hydroxyapatite, Ethiopia, water.

INTRODUCCIÓN

El agua es esencial para la vida tal y como la entendemos. Su composición química, en términos de presencia y concentración de cationes y aniones inorgánicos y compuestos orgánicos, varía en función de su procedencia a partir de distintas fuentes naturales, constituyendo así el principal factor que determina su aplicabilidad: en la industria, en agricultura, o para uso doméstico (incluyendo para consumo humano).^[1] El agua procedente del subsuelo implica una pequeña parte del total de agua disponible en la corteza terrestre, en torno al 0,6%, y sin embargo supone el principal suministro de agua para consumo humano, tanto en zonas rurales como urbanas, especialmente en países menos desarrollados.

Junto con el arsénico y el nitrato, el ión fluoruro (F⁻) constituye uno de los principales contaminantes inorgánicos en aguas del subsuelo de todo el mundo. Su procedencia es fundamentalmente de origen geogénico; el fluoruro

está presente en rocas y suelos de toda la corteza terrestre. Debido a su elevada electronegatividad, y por tanto reactividad, el flúor nunca se encuentra en la naturaleza en forma elemental, sino que siempre aparece en forma de anión fluoruro fuertemente atraído por cationes (o también en compuestos organo-fluorados). Los compuestos fluorados más comúnmente encontrados en rocas son sellaíta (MgF₂), fluorita (CaF₂), criolita (Na₃AlFPO₆) y fluorapatita (Ca₅(PO₄)₃F). La presencia de fluoruro en aguas del subsuelo se debe fundamentalmente a la disolución parcial de minerales que contienen fluoruro presentes en las rocas del subsuelo en contacto con el agua. Así, elevadas concentraciones de fluoruro son especialmente frecuentes en zonas de climas más áridos, donde el flujo del agua es menor y, en consecuencia, el tiempo de contacto entre el agua y las rocas es más elevado, contribuyendo a su mayor disolución. El calcio es un elemento muy común en el agua; de hecho, la concentración de fluoruro en el agua está limitada por la solubilidad de la fluorita (CaF₂, K_{ps} = 3,7·10⁻¹¹), de modo que en presencia de 40 mg/L de calcio, la concentración de fluoruro en equilibrio estaría por debajo de 4 mg/L. Así, es la ausencia de calcio en el agua el motivo de la presencia de altas concentraciones de fluoruro.^[2]

El fluoruro puede llegar a nuestro organismo a partir del agua que consumimos, y de hecho, esta vía representa la mayor contribución de fluoruro al organismo (entre el 75 y 90% de la cantidad diaria ingerida);^[3] no obstante, también puede proceder de la ingesta de alimentos o incluso de medicamentos o cosméticos. Tradicionalmente se ha propuesto que en concentraciones en agua inferior a 1,0 mg/L, la presencia de fluoruro en agua para consumo resulta beneficiosa, especialmente en etapas de crecimiento, para la calcificación del esmalte dental;^[4] no obstante, hoy en día hay cierta controversia sobre este posible efecto positivo del fluoruro.^[5] Por el contrario, una ingesta elevada y continuada de agua



L. Gómez-Hortigüela¹



J. Pérez-Pariente¹



I. Díaz^{1,2}

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/Marie Curie 2, 28049 Madrid, España.

² Chemistry Department, Addis Ababa University, Addis Ababa, Etiopía.

C-e: lhortiguela@icp.csic.es / ldiaz@icp.csic.es

Recibido: 29/05/2014 . Aceptado: 23/09/2014.

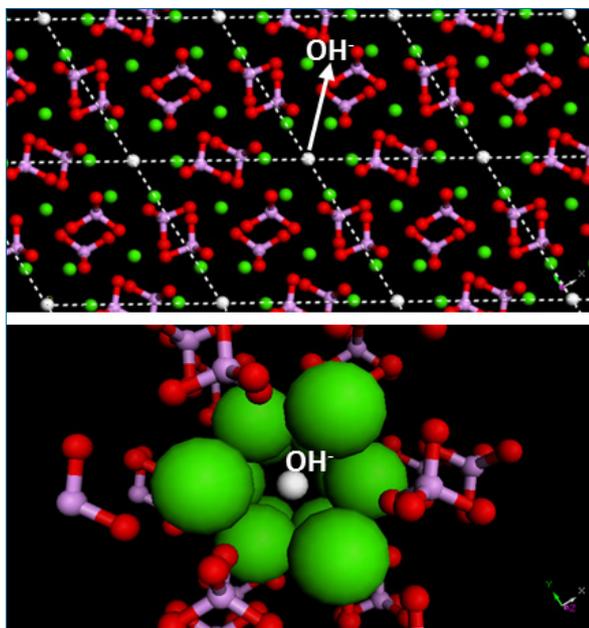


Figura 1. Estructura cristalina de la hidroxiapatita (arriba), y detalle de la localización del hidróxido en el centro de pseudo-canales de 6 miembros de calcio (abajo)

con elevadas concentraciones de fluoruro puede dar lugar a una enfermedad conocida como fluorosis dental y/o esquelética.^[6,7] Este efecto del flúor está relacionado con uno de los principales componentes de los huesos y dientes, la hidroxiapatita (HAP) ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) (Figura 1), estructura que posee iones hidróxidos que pueden ser sustituidos por otros aniones como fluoruro, cloruro o carbonato. Debido a la mayor estabilidad de la fluoroapatita (donde todos los iones hidróxido han sido sustituidos por fluoruro) ($K_{ps} = 3,16 \cdot 10^{-60}$) respecto a la hidroxiapatita ($K_{ps} = 2,34 \cdot 10^{-59}$), y a la misma carga y similar radio iónico del fluoruro y el hidróxido, el fluoruro tiene una gran tendencia a incorporarse por sustitución isomórfica del hidróxido a la red de HAP de huesos y dientes. La presencia masiva de fluoroapatita hace los dientes y, en casos extremos de elevada exposición, los huesos, más densos, duros y frágiles, provocando manchas en los dientes y fragilidad en dientes y huesos.^[8] Otros problemas asociados a la presencia de fluoruro incluyen degeneración de fibras musculares, bajos niveles de hemoglobina, problemas neurológicos y gastrointestinales, y alteraciones en el funcionamiento del hígado, riñones, sistema digestivo, respiratorio y excretor. Así, se considera que la presencia de fluoruro en agua resulta perjudicial a niveles superiores a 1,5 mg/L, que representa el límite de concentración de fluoruro en agua para consumo humano determinado por la Organización Mundial de la Salud.^[9]

En la actualidad hay más de 20 países en los que se encuentran elevadas concentraciones de fluoruro en aguas del subsuelo, y donde la fluorosis representa un problema endémico, tanto en América como en Asia y África. Los mayores problemas suceden en China, India, Sri Lanka y los países africanos del Valle del Rift, en particular en Kenia, Tanzania y Etiopía, aunque también están afectados países como Estados Unidos o México. La

Organización Mundial de la Salud estimó en 1984 que más de 260 millones de personas consumen agua con una concentración de fluoruro superior a 1,0 mg/L.^[10] Así, el desarrollo de tecnologías eficientes para la eliminación de fluoruro del agua por debajo de ese límite establecido por la OMS (1,5 mg/L) representa hoy en día un objetivo vital a nivel mundial. Para una visión más amplia del problema del fluoruro en agua, se recomienda la lectura de la referencia 4.

Métodos de eliminación de fluoruro

A lo largo de los años se han desarrollado diversas tecnologías para la eliminación de fluoruro del agua; sin embargo, no existe en la actualidad un consenso ampliamente aceptado sobre una metodología particular más apropiada. Las tecnologías existentes incluyen métodos de precipitación-coagulación, procesos basados en membranas, métodos de intercambio iónico, y métodos de adsorción.^[11]

Los métodos de *precipitación-coagulación* implican la adición de productos químicos para la consecuente formación de precipitados de fluoruro; los más comunes son i) la técnica de *Nalgonda*, en la que se añade sulfato de aluminio y cal que dan lugar a un precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ capaz de formar compuestos insolubles de Al-F, o ii) por adición de compuestos de calcio y/o fosfato que dan lugar a la precipitación de CaF_2 o $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Sin embargo, estos métodos tienen una eficacia limitada (~70%), requieren altas dosis de los agentes precipitantes, pueden dar lugar a efectos secundarios nocivos para la salud, especialmente por la presencia de aluminio disuelto en el agua en cantidades considerables, y requieren habilidad técnica.

Los métodos basados en membranas incluyen i) ósmosis inversa, en la que se elimina el fluoruro por aplicación de presión sobre el agua para dirigirla a través de una membrana semipermeable selectiva en función del tamaño y de la carga eléctrica del ión, ii) *nanofiltración*, similar al anterior pero que requiere menores presiones puesto que las membranas poseen poros de mayor tamaño, que en el caso del fluoruro es aplicable ya que su elevada electronegatividad hace que esté más fuertemente hidratado que otros aniones como cloruros o nitratos, y iii) *electrodialisis*, proceso similar también a la ósmosis inversa pero en el que se aplica una corriente de potencial eléctrico, en lugar de presión, para separar los contaminantes iónicos del agua. Estos métodos son muy eficientes, no requieren productos químicos, y funcionan en un amplio rango de pH; así, son empleados en países más desarrollados. Sin embargo, necesitan personal altamente cualificado y tienen un elevado coste económico y un alto consumo energético, lo cual los hace inviables en países menos desarrollados.

En los métodos de *intercambio iónico* 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 debido a su mayor electro-negatividad. Estos métodos son eficaces (eliminan hasta

un 90-95% del fluoruro) y preservan el color y sabor del agua; sin embargo la presencia de otros aniones como sulfatos, fosfatos o bicarbonatos, comúnmente presentes en aguas naturales, dan lugar a reacciones de competición, además tienen un elevado coste económico, y en ocasiones el agua resultante posee un pH bajo y altos niveles de cloruro.

En los métodos de *adsorción* el fluoruro se elimina por adsorción en diversos tipos de materiales adsorbentes; el proceso implica el contacto entre la disolución a descontaminar y el adsorbente sólido, donde el fluoruro se elimina por reacciones de intercambio iónico o reacciones de superficie. Estos métodos representan la opción más prometedora debido a su reducido coste, facilidad de operación, elevada eficacia, fácil accesibilidad, respeto al medioambiente, y a la posibilidad de reusar y reciclar los adsorbentes. No obstante, hay que tener en cuenta también una serie de limitaciones: el proceso de adsorción puede ser dependiente del pH, la presencia de otros aniones como sulfatos, fosfatos o bicarbonatos que pueden competir con la eliminación del fluoruro, los adsorbentes necesitan ser regenerados, y además requieren la eliminación adecuada del material una vez saturado de fluoruro.

Adsorbentes de fluoruro

El principal criterio a evaluar al tratar con métodos de adsorción es la elección del adsorbente, que implica la consideración de su capacidad de adsorción en disoluciones diluidas, el pH, el tiempo necesario para eliminar el fluoruro deseado, la estabilidad del adsorbente durante el tratamiento, la posibilidad de regenerarlo y reciclarlo, las posibles interferencias con otros iones presentes en el agua, y por supuesto, su coste y accesibilidad. En los últimos años, se ha investigado una gran variedad de materiales sintéticos, naturales y materiales de deshecho de distintas industrias, para la eliminación de fluoruro de agua: alúminas activadas e impregnadas, óxidos de tierras raras, arcillas y otros materiales derivados de suelos, sílices impregnadas, materiales carbonosos, materiales basados en calcio, materiales de desechos industriales, zeolitas o biopolímeros naturales. Sin embargo, muchos de estos materiales no son capaces de reducir la concentración de fluoruro por debajo del límite de 1,5 mg/L impuesto por la OMS. Además, muchos de ellos son eficaces a valores extremos de pH, como el carbón activo que sólo es efectivo a pH muy ácido, y no a los valores de pH típicos de aguas del subsuelo (ligeramente básicos, entre 7 y 8,5). Uno de los materiales que más ampliamente se ha estudiado para la eliminación del fluoruro es la alúmina activada (alúmina que se somete a un tratamiento de deshdroxilación para aumentar su porosidad), que es capaz de reducir la concentración de fluoruro por debajo de 1,5 mg/L. Sin embargo, este adsorbente presenta una desventaja y es que su coste es relativamente elevado, y por tanto no resulta practicable en países con menores recursos económicos. Además, la disolución parcial de parte del hidróxido de aluminio es generalmente inevitable, dando lugar a la liberación de iones Al^{3+} que suponen una amenaza

para la salud ya que el Al^{3+} y sus complejos con F^- pueden causar Alzheimer y otras enfermedades. Por otra parte, su regeneración es difícil.

Adsorbentes basados en hidroxiapatita

Otros de los adsorbentes ampliamente usados lo constituyen materiales basados en calcio, catión que tiene una fuerte tendencia a atraer fluoruro, entre los que destacan los materiales basados en hidroxiapatita (HAp). De hecho, como se comentó anteriormente, la bio-HAp de huesos y dientes es responsable del efecto del fluoruro sobre el organismo debido a su capacidad para adsorber fluoruro por intercambio con iones hidróxido. Así, siguiendo el ejemplo del organismo, se ha propuesto el uso del componente activo para adsorber fluoruro de los huesos y dientes, la HAp, para eliminar fluoruro del agua. Su extremadamente bajo producto de solubilidad ($K_{ps} = 3,16 \cdot 10^{-60}$) conlleva una concentración en equilibrio de fluoruro en presencia de fluoroapatita en torno a 10^{-3} mg/L, y por tanto el intercambio de hidróxido por fluoruro puede teóricamente rebasar el valor umbral de concentración de fluoruro de 1,5 mg/L impuesto por la OMS, como de hecho ocurre. Así, el uso de hidroxiapatita como adsorbente para eliminar fluoruro ha sido ampliamente discutido en la bibliografía, especialmente debido a su bajo coste y elevada eficacia.

La capacidad de eliminación de fluoruro de la HAp depende notablemente del tamaño de partícula: la capacidad de eliminación aumenta con la reducción del tamaño de partícula.^[12] Esto se debe posiblemente a restricciones difusionales en el intercambio entre los iones hidróxido y fluoruro. Se ha propuesto que el principal mecanismo de eliminación de fluoruro por parte de la HAp es a través de la sustitución isomórfica del hidróxido por fluoruro en la red cristalina debido a la mayor estabilidad de la fluoroapatita; no obstante, es probable que otros mecanismos de eliminación también ocurran, tales como la adsorción superficial, disolución parcial de HAp y posterior precipitación de fluoroapatita, o incluso precipitación de fluorita (CaF_2) a elevadas concentraciones de fluoruro.^[13,14,15] En cualquier caso, el mecanismo de eliminación preferente a bajas concentraciones de fluoruro sucedería por sustitución isomórfica con hidróxido en la red de HAp, que daría una capacidad teórica máxima de eliminación de fluoruro (si se intercambian todos los hidróxidos) de 37,8 mg de F^- /g de HAp. Sin embargo, los iones hidróxido se localizan en el centro de pseudo-canales de 6 miembros conformados por los iones de calcio de la HAp (Figura 1-abajo), y así la difusión de estos aniones hacia el exterior del cristal para la consiguiente sustitución isomórfica por fluoruro está parcialmente restringida. Esto se traduce en esa mayor capacidad intrínseca de eliminación observada a menores tamaños de partícula puesto que únicamente la zona más externa del cristal es efectiva para la sustitución isomórfica (Figura 2).

En este sentido, la ciencia de los nanomateriales ofrece nuevas posibilidades de aplicación en muy diversas áreas. Gran parte de las características que determinan las pro-

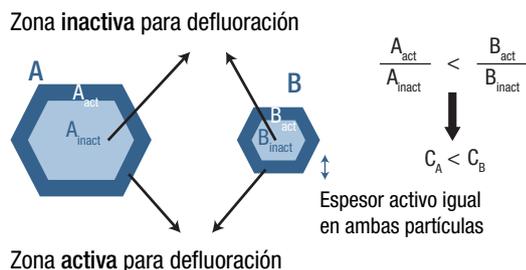


Figura 2. Efecto del tamaño de partícula sobre la capacidad de defluoración (C). La partícula A tiene un tamaño mayor que la partícula B, pero el espesor al cual el fluoruro puede difundir es el mismo, y por tanto la proporción de HAp activa en B (B_{act}) con respecto a la inactiva (B_{inact}), y por tanto su capacidad (C_B) es mucho mayor que para la partícula de mayor tamaño A (C_A)

propiedades químicas de un compuesto se modifican en la escala nanométrica, lo que ha dado lugar al tremendo desarrollo que ha experimentado la nanotecnología en los últimos años. Propiedades como las de superficie, electrónicas, y muchas otras, se ven notablemente modificadas cuando las dimensiones del material alcanzan la escala nanométrica. En el contexto de eliminación de fluoruro del agua, la disminución del tamaño de partícula de la HAp a la escala nanométrica en principio debería implicar una notable mejora de la capacidad de eliminación debido a la menor restricción difusional. De hecho, se han observado elevadas capacidades de eliminación para nanohidroxiapatitas, en general entre 1 y 2 mg de F^- /g de HAp;^[16,17,18] cabe destacar un valor de 4,70 mg(F^-)/g a bajas dosis de HAp (0,4 g/L) a partir de aguas con 5 mg/L de F^- ,^[19] si bien a esa dosis no se alcanza el valor recomendado por la OMS ($[F]_r = 3,1$ mg/L). También se han observado elevadas capacidades de eliminación a partir de HAp naturales (en torno a 2,2 mg(F^-)/g).^[15] En todos los casos, se ha visto una clara influencia del pH del agua en la capacidad de eliminación, la cual aumenta al disminuir el pH debido a la menor carga superficial negativa que puede desactivar la adsorción de fluoruro. En cualquier caso, estos valores de capacidad son notablemente inferiores al máximo teórico de 37,8 mg(F^-)/g, lo que supone un porcentaje de intercambio de hidróxido de menos de un 10% del total presente en la HAp. Esto indica que únicamente los hidróxidos de la parte más externa del cristal son efectivamente sustituidos, lo que pone de manifiesto de nuevo los problemas difusionales.

Debido al gran potencial de la HAp como adsorbente de fluoruro, se han aplicado distintas metodologías en un intento por mejorar aún más su capacidad de eliminación, por ejemplo empleando ultrasonidos y radiación microondas en su síntesis, o empleando precursores vítreos de boratos de calcio.^[20,21] Se ha estudiado también el efecto de la adición de ácidos orgánicos de bajo peso molecular sobre la superficie de la HAp, y se ha observado que mejoraban su capacidad de eliminación,^[22] o la incorporación de Al en la HAp, observando de nuevo una mejora de su capacidad.^[23] En un contexto más medioambiental, también se ha preparado HAp a partir de residuos industriales, demostrando la viabilidad de este procedimiento de síntesis.^[24] Por otra parte, también se ha demostrado la posibilidad

de regeneración de estas HAp, bien con disoluciones de NaOH o con agua hirviendo.^[25]

Por otra parte, debido al tamaño nanométrico de estos adsorbentes basados en HAp, su empleo en aplicaciones reales puede dar lugar a caídas de presión significativas durante los procesos de filtración o incluso a procesos de sinterización durante el tratamiento, lo cual puede resultar un inconveniente importante. Este es un punto esencial en el diseño de la ingeniería del proceso de tratamiento del agua. Para evitar estos inconvenientes, se han preparado materiales compuestos de HAp soportada sobre biopolímeros como quitosano, quitina o celulosa, dando lugar a razonables capacidades de eliminación, si bien éstas disminúan debido a la presencia del soporte, menos activo en la eliminación.^[14,26,27]

En resumen, todos estos estudios demuestran que la HAp es capaz de eliminar fluoruro por debajo del límite establecido por la OMS, si bien la capacidad es bastante baja, comparada con la máxima teórica, debido a las restricciones difusionales, que implica que sólo la parte más externa del cristal de HAp es efectiva en la defluoración (Figura 2). Por tanto, una reducción del tamaño de cristal, que conlleva un aumento de la proporción de la parte externa del cristal (efectiva para la eliminación) con respecto a la parte interna (inerte a la eliminación), supondrá una mejora de la capacidad intrínseca de eliminación de la HAp. Por otro lado, desde un punto de vista de ingeniería de procesos, resultaría conveniente soportar las nanopartículas de HAp sobre algún material de mayor tamaño de partícula para evitar problemas de proceso e incluso toxicidad relacionados con las nanopartículas.

Uno de los adsorbentes basados en hidroxiapatita que se han propuesto, especialmente en países menos desarrollados, es el conocido como *bone char*, que consiste en huesos de animales calcinados a elevadas temperaturas. De hecho, esta tecnología se ha implantado a escala piloto en Kenia y ahora en Etiopía. No obstante, el proceso de calcinación de los huesos puede llegar a ser complejo y poco efectivo. Además, su uso puede conllevar problemas socio-culturales en determinadas sociedades debido al empleo de fuentes procedentes de animales. Así, no parece que esta tecnología proporcione la solución definitiva, y se requieren nuevos materiales adsorbentes eficientes y de bajo coste, y a ser posible medioambientalmente benignos.

ZEOLITAS NATURALES

Otro de los materiales más comúnmente usados para el tratamiento de aguas son las zeolitas, si bien en este caso se usan más para la eliminación de contaminantes catiónicos.^[28] Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos con una estructura tridimensional definida formada por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 que comparten vértices de oxígeno. El ordenamiento tridimensional de estas unidades tetraédricas da lugar a la formación de muy diversas estructuras microporosas muy abiertas, conformando canales y cavidades de dimensiones moleculares y bien definidas. Las zeolitas pueden tener origen natural, se

encuentran frecuentemente en zonas volcánicas de todo el mundo, o pueden ser sintetizadas en el laboratorio. En el caso de las zeolitas naturales, la red inorgánica está formada por tetraedros de Si y Al, con distintas proporciones según la estructura y localización del mineral. La incorporación de Al⁺³ en la red inorgánica zeolítica genera una carga negativa en la red que es compensada por la presencia de especies catiónicas, ya sean inorgánicas (en zeolitas naturales y sintéticas) u orgánicas (en zeolitas sintéticas), alojadas en los canales y cavidades. Estas especies catiónicas están retenidas por efectos estéricos y por interacciones electrostáticas, y por tanto pueden ser intercambiadas por otros cationes con el medio, dando lugar a una de las principales aplicaciones de las zeolitas como intercambiadores catiónicos.

En el marco de un proyecto de cooperación entre nuestro laboratorio y el Departamento de Química de la Universidad de Adís Abeba de Etiopía, estamos tratando de emplear materiales naturales autóctonos en un intento por resolver un problema endémico de Etiopía como es la elevada concentración de fluoruro en agua potable, especialmente en las regiones del Valle del Rift, como se ha comentado anteriormente.^[29] De hecho, Etiopía es un país muy rico en zeolitas naturales, recurso natural que actualmente no se explota. Además, es interesante destacar que tanto las zeolitas como las elevadas concentraciones de fluoruro en aguas del subsuelo tienen origen volcánico, y por tanto suelen estar asociadas geográficamente. En este sentido, sería muy deseable desarrollar una metodología de eliminación de fluoruro de aguas potables basadas en zeolitas naturales debido a que estarían localmente disponibles en la región. No obstante, las zeolitas por sí mismas no son muy eficientes como intercambiadores aniónicos, y por tanto requieren de algún tratamiento para emplearlos como adsorbentes de fluoruro.



Figura 3. Mineral de estilbita en la formación basáltica de Hashenge, en la región del Tigray en Etiopía

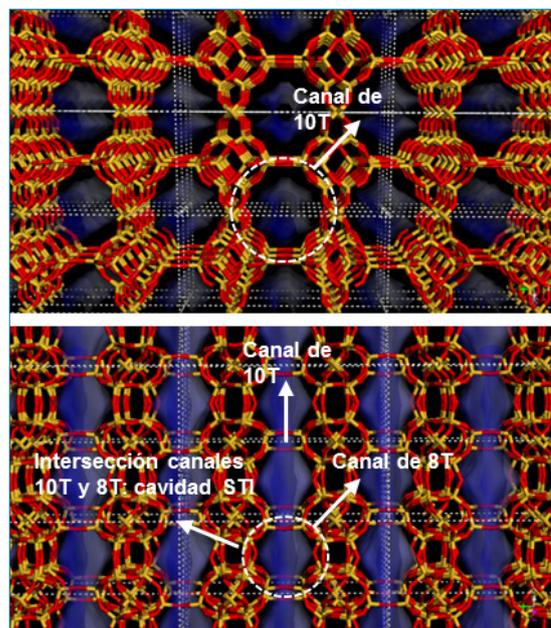


Figura 4. Estructura de STI (Si/Al en amarillo, O en rojo), mostrando el volumen vacío de los canales en azul

Una de las zeolitas naturales encontradas en Etiopía con una elevada pureza es la estilbita (Figura 3), que posee una estructura tipo STI, con grupo espacial monoclinico C2/m, y contiene una mezcla de Na y Ca como cationes de intercambio, con una fórmula general de $\text{NaCa}_4\text{Al}_9\text{Si}_{28}\text{O}_{72}$. La topología estructural de la estilbita está compuesta por dos sistemas de canales perpendiculares de 10 (en la dirección [100], con diámetro de $5,0 \times 4,7 \text{ \AA}$) y 8 (en la dirección [001], con diámetro de $2,7 \times 5,6 \text{ \AA}$) tetraedros, en cuyas intersecciones se forman cavidades donde se alojan los cationes de intercambio (Figura 4). El mineral de estilbita encontrado en Etiopía posee una composición de $(\text{Na}_{0,94}\text{K}_{0,06}) (\text{Ca}_{3,5}\text{Mg}_{0,18}) \text{Al}_{8,6}\text{Si}_{27,4}\text{O}_{72}$, donde cabe destacar el elevado contenido en Ca como catión intercambiable. De hecho, en el curso de diversas investigaciones con este mineral llevados a cabo en nuestro laboratorio, observamos que esta zeolita libera el Ca^{2+} presente en sus cavidades por intercambio catiónico de manera lenta y controlada.^[30] Por tanto, nos planteamos el uso de esta zeolita como liberador de iones Ca^{2+} , lo que en principio podría dar lugar a una cristalización de HAp sobre la superficie de la zeolita, en presencia de iones PO_4^{3-} y en las condiciones adecuadas, con tamaño de partícula muy pequeño y controlable, lo que a priori supondría un aumento en su capacidad de eliminación de fluoruro.^[31,32]

MATERIAL COMPUESTO STI/HAP

La principal ventaja del material compuesto STI/HAP que proponemos como adsorbente de fluoruro estriba, por una parte, en el empleo de un recurso natural mineral de bajo coste como fuente de Ca (zeolita), y por otro, la maximización de la efectividad de eliminación de fluoruro de la hidroxiapatita por minimización del tamaño de partícula. Por otro lado, al tratarse de un material com-

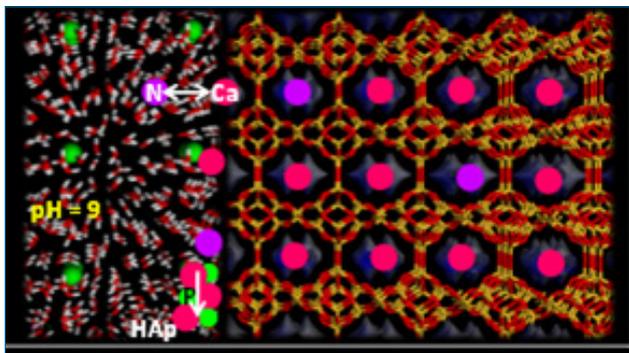


Figura 5. Esquema del proceso de formación del material compuesto STI/HAp. Los iones NH_4^+ del medio (morado) se intercambian por el Ca^{2+} de la zeolita (rosa), y éste, en presencia de iones fosfato y a pH de 9, da lugar a la cristalización de la HAp adherida a la superficie externa de la zeolita

puesto donde los cristales nanométricos de HAp están adheridos (soportados) a la superficie de la zeolita, los problemas de caídas de presión o sinterización asociados al carácter nanométrico de la nanoHAp son reducidos.

La síntesis del material compuesto STI/HAp se realizó siguiendo una metodología descrita en la bibliografía para cristalizar HAp sobre zeolita A (sintética).^[33,34] El crecimiento de HAp se lleva a cabo mediante una liberación de Ca^{2+} de la zeolita a través de un intercambio iónico con NH_4^+ seguido por una cristalización in-situ de la HAp sobre la superficie de la zeolita en presencia de fosfato a un pH adecuado (9,0) (ajustado añadiendo una disolución de NH_3 al 25%) (ver Figura 5 y Esquema 1). La cristalización de la HAp se lleva a cabo a temperatura ambiente durante 19 horas.

La resistencia de la zeolita al tratamiento de cristalización se ha confirmado por difracción de rayos X. Por otro lado,

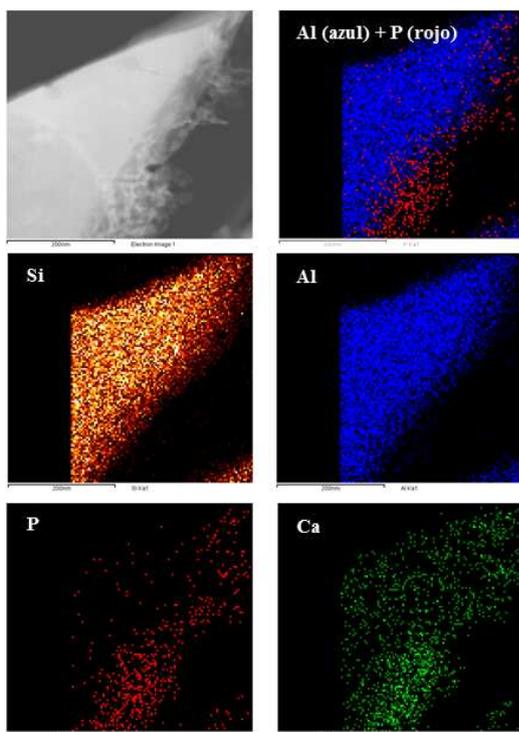


Figura 6. TEM-EDX del material compuesto STI/HAp

la formación de HAp se ha demostrado por ^{31}P -MAS RMN, que daba una resonancia de P a 2,7 ppm característica de la HAp. A su vez, la cantidad de HAp cristalizada se ha determinado a partir del contenido en P obtenido por análisis elemental (~5% de la masa del material compuesto). El crecimiento de nano-HAp sobre la superficie de la zeolita se ha estudiado por microscopía electrónica de transmisión acoplada a un analizador por energía dispersiva de rayos X (TEM-EDX), que ha permitido mapear la composición química del material compuesto y así identificar la presencia de las distintas fases (zeolita y HAp) (Figura 6). La zeolita se identifica claramente por la presencia de Si y Al (naranja y azul), mientras que el elemento identificativo de la HAp es el P (rojo); el Ca está presente en ambas fases (verde). Así, la representación simultánea del mapeado de Al (azul) y P (rojo) (Figura 6, arriba-derecha) demuestra claramente la cristalización de HAp de tamaño nanométrico sobre la superficie externa de la zeolita, quedando adherida a la superficie de la misma. Esto es importante puesto que las nanopartículas de HAp no van a quedar sueltas en el agua durante el tratamiento de defluoración, lo cual implica una importante ventaja en cuanto al diseño de la ingeniería del proceso, especialmente en cuanto a la separación del material adsorbente del agua, y evitando además problemas de sinterización y la consecuente pérdida de capacidad de la HAp.

El carácter nanométrico de las partículas de HAp ha sido demostrado también por ^{31}P -MAS RMN, donde se observa que al emplear temperaturas bajas de cristalización de la HAp (cuando se realiza a temperatura ambiente, como en el presente trabajo), la banda a 2,7 ppm característica de la HAp se ensancha (con respecto a la banda observada con elevadas temperaturas de cristalización donde los cristales de HAp son mucho mayores) y presenta un hombro a 0 ppm, lo que sugiere un menor tamaño de partícula de la HAp preparada a bajas temperaturas.^[35]

Se ha analizado el comportamiento de este material compuesto como adsorbente en un proceso demandante de eliminación de fluoruro de agua con una concentración inicial baja (5 mg/L). En la Figura 7 se representa la concentración en el equilibrio de fluoruro en función de la

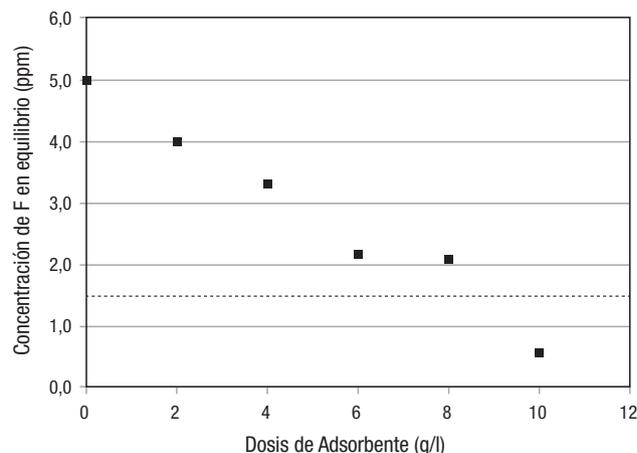


Figura 7. Concentración en equilibrio de F^- en función de la dosis del material compuesto STI/HAp a partir de una concentración inicial de F^- de 5,0 mg/L

dosis de adsorbente empleada. Se observa que a partir de una determinada dosis (ligeramente inferior a 10 g/l, que equivale a 0,5 g/l de HAp contenida en el material compuesto), se consigue reducir la concentración de fluoruro en el agua por debajo de 1,5 mg/L, el límite impuesto por la OMS. La capacidad intrínseca resultante de la nano-HAp es entre 7 y 10 mg(F⁻)/g(HAp), representando de los valores más elevados de capacidad de HAp reportados hasta el momento. De esta manera, mediante este crecimiento controlado de la HAp, se ha conseguido aumentar de manera notable la capacidad de intercambio aniónico de la misma, llegando a intercambiar casi 1/3 de los hidróxidos disponibles en la red de la HAp.

Es importante destacar que estas capacidades de eliminación de la HAp tan elevadas sólo se han observado al realizar la cristalización de la misma a temperatura ambiente, lo cual supone una ventaja fundamental a la hora de preparar estos materiales pues no requieren de un consumo energético, como ocurre por ejemplo al calcinar el *bone char*. A su vez, el procedimiento de preparación es sumamente sencillo, e implica principalmente recursos naturales. La zeolita empleada es de origen natural. Por otra parte, el otro reactivo necesario para la producción de estos adsorbentes, el fosfato amónico dibásico, se emplea como fertilizante, y por tanto es un reactivo de fácil acceso y bajo coste. Además, experimentos preliminares sugieren que estos adsorbentes son regenerables en disoluciones básicas, y por tanto reutilizables. A su vez, el material adsorbente agotado tiene también un valor puesto que se puede emplear como fertilizante, como fuente de N y P. Todas estas características, así como su eficacia para eliminar fluoruro por debajo del límite impuesto por la OMS, hacen de este material un candidato idóneo para ser implementado, especialmente en países con menos recursos como Etiopía.

CONCLUSIONES

La eliminación de fluoruro del agua del subsuelo para consumo humano por debajo del límite impuesto por la OMS (1,5 mg/L) representa hoy en día un problema a nivel mundial, presente en numerosos países. Se ha propuesto una gran diversidad de metodologías para eliminar este anión; no obstante, los métodos preferidos, en términos de facilidad de operación y coste asociado, son los basados en adsorción. En todo caso, en la actualidad no existe una tecnología ampliamente aceptada por la mayoría de los países implicados.

En el marco de un proyecto de colaboración entre el Grupo de Tamices Moleculares del Instituto de Catálisis y Petroquímica del CSIC y el Departamento de Química de la Universidad de Adís Abeba hemos diseñado un nuevo material adsorbente basado en un crecimiento controlado de hidroxiapatita de tamaño nanométrico sobre la superficie externa de una zeolita natural, estilbita, procedente de Etiopía. Este material es prometedor como adsorbente pues su síntesis es sumamente sencilla, se realiza a temperatura ambiente y sin agitación, a partir de recursos naturales de muy bajo coste, y es eficaz para la

eliminación de fluoruro por debajo del límite impuesto por la OMS. Además, las nanopartículas de hidroxiapatita quedan adheridas sobre la superficie externa de la zeolita, lo cual supone importantes ventajas para una eventual implementación de esta tecnología. Todas estas características hacen de este material un candidato idóneo para ser empleado a gran escala como adsorbente de fluoruro, especialmente en países con menores recursos económicos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. Asfawossen Asrat y Prof. Solomon Tadesse, Earth Sciences Department, Addis Ababa University, por suministrarnos las muestras de zeolitas naturales, y al Dr. Yonas Chebude, Chemistry Department, Addis Ababa University, por su inestimable colaboración en este proyecto. Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, proyecto I-COOP-H₂O. L.G.H. agradece al Ministerio de Economía y Competitividad la concesión de un contrato Ramón y Cajal. I. Díaz agradece al CSIC la concesión de un permiso de estancia en AAU, Etiopía.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Jagtap, M. K. Yenkie, N. Labhsetwar, S. Rayalu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2454-2466.
- [2] J. D. Hem, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, Water Supply Paper 2254, 3rd ed., **1989**, US Geological Survey, Washington DC, pp. 263.
- [3] Meenakshi, R. C. Maheshwari, *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 456-463.
- [4] J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell, Y. Magara, Fluoride in Drinking-water, World Health Organization (WHO), **2006**.
- [5] K. K. Cheng, I. Chalmers, T. A. Sheldon, *BMJ* **2007**, *335*, 699-702.
- [6] Servicio Canario de la Salud: Prevención de la Fluorosis Dental: Servicio de Seguridad Alimentaria, Dirección General de Salud Pública, Servicio Canario de la Salud, 23-4-2009; <http://www2.gobiernodecanarias.org/sanidad/scs/content/b0aaafe5-5d05-11df-8125-5700e6e02e85/> PrevencionDeLaFluorosisDental.pdf
- [7] http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/fluorosis/en/
- [8] M. Mohapatra, S. Anand, B. K. Mishra, D. E. Giles, P. Singh, *J. Environ. Manage.* **2009**, *91*, 67-77.
- [9] WHO, Guidelines for drinking water quality, **1985**, Vol. 3, 1-2, World Health Organization, Geneva.
- [10] WHO, Health criteria and other supporting information, **1984**, 2nd ed., Vol. 2, World Health Organization, Geneva.
- [11] S. Jagtap, M. K. Yenkie, N. Labhsetwar, S. Rayalu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2454-2466.
- [12] S. Gao, R. Sun, Z. Wei, H. Zhao, H. Li, F. Hu, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 550-556.

- [13] J. Lin, S. Raghavan, D.W. Fuerstenau, *Colloids Surf.* **1981**, *3*, 357-370.
- [14] A. Yehia, K. Ezzat, *Adsorpt. Sci. Technol.* **2009**, *27*, 337-347.
- [15] V. Sternitzke, R. Kaegi, J.-N. Audinot, E. Lewin, J. G. Hering, C. Annette Johnson, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 802-809.
- [16] C. Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, *Bioresource Techn.* **2008**, *99*, 8226-8230.
- [17] S. Gao, J. Cui, Z. Wei, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 1035-1041.
- [18] C. Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 206-215.
- [19] M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *180*, 297-302.
- [20] G. E. Jai Poinern, M. K. Ghosh, Y.-J. Ng, T. B. Issa, S. Anand, P. Singh, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 29-37.
- [21] W. Liang, L. Zhan, L. Piao, C. Russel, *Materials Research Bull.* **2011**, *46*, 205-209.
- [22] Y. Wang, N. Chen, W. Wei, J. Cui, Z. Wei, *Desalination* **2011**, *276*, 161-168.
- [23] Y. Nie, C. Hu, C. Kong, *J. Hazard. Mater.* **2012**, *233-234*, 194-199.
- [24] D. Zang, H. Luo, L. Zheng, K. Wang, H. Li, Y. Wang, H. Feng, *J. Hazard. Mater.* **2012**, *241-242*, 418-426.
- [25] L. Feng, W. Xu, T. Liu, J. Liu, *J. Hazard. Mater.* **2012**, *221-222*, 228-235.
- [26] C. Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 147-151.
- [27] X. Yu, S. Tong, M. Ge, J. Zuo, *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 269-275.
- [28] S. Wang, Y. Peng, *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 11-24.
- [29] L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, R. García, Y. Chebude, I. Díaz, *Sep. Pur. Tech.* **2013**, *120*, 224-229.
- [30] L. Gómez-Hortigüela, A. B. Pinar, J. Pérez-Pariente, Y. Chebude, I. Díaz, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *193*, 93-102.
- [31] L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, I. Díaz, Y. Chebude, Patente Española, Número de Aplicación P201330262, CSIC-Addis Ababa University, 26 Febrero 2013.
- [32] L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, Y. Chebude, I. Díaz, *RSC Advances* **2014**, *4*, 7998-8003.
- [33] Y. Watanabe, Y. Moriyoshi, Y. Suetsugu, T. Ikoma, T. Kasama, T. Hashimoto, H. Yamada, J. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 1395-1397.
- [34] Y. Watanabe, T. Ikoma, Y. Suetsugu, H. Yamada, K. Tamura, Y. Komatsu, J. Tanaka, Y. Moriyoshi, *J. Eur. Cer. Soc.* **2006**, *26*, 469-474.
- [35] C. Jäger, T. Welzel, W. Meyer-Zaika, M. Epple, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 573-580.

20 – 25 September 2015, in Leipzig, Germany



photo: Michael Bader



ICCE 2015
LEIPZIG

**15th EuCheMS International Conference
on Chemistry and the Environment**

For more information: www.icce2015.org



UNIVERSITÄT LEIPZIG

