

# ELIMINACIÓN DE FLÚOR EN AGUA POTABLE UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL (CLINOPTILOLITA)

## FLUORIDE REMOVAL IN DRINKING WATER USING NATURAL ZEOLITE (CLINOPTILOLITE)

Agustín Montiel Cota<sup>1\*</sup>, Manuel Balcázar Meza<sup>1</sup>, María Virginia Fernández Ramírez<sup>2</sup>, Julio César Morales Munguía<sup>3</sup> y Jaime Varela Salazar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamentos de Ingeniería Química y Metalurgia | <sup>2</sup>Departamento de Ciencias Químico Biológicas. Universidad de Sonora, Boulevard Luis Encinas y Rosales s/n, Colonia Centro, CP. 83000, Hermosillo, Sonora, México | <sup>3</sup>Agricultura y Ganadería. Universidad de Sonora, Carretera a Bahía Kino, Km 12, CP. 83000, Hermosillo, Sonora, México.

### RESUMEN

Estudios realizados en la Ciudad de Hermosillo, Sonora sobre el contenido de flúor en agua de consumo humano, demostraron que la concentración de flúor en la parte norte de la ciudad era muy alta, alcanzando valores hasta 7,8 mg L<sup>-1</sup>. La norma mexicana (NOM-127.SSAI-1994) establece un contenido máximo de flúor en agua potable de 1,5 mg L<sup>-1</sup>. Una concentración excesiva de flúor en agua causa fluorosis dental y esquelética. En este estudio se usó zeolita natural (clinoptilolita) para eliminar flúor, tanto en agua potable, como en agua desionizada. La concentración de flúor se determinó por el método del potenciómetro, usando un electrodo selectivo para ion flúor. Los factores investigados fueron el tiempo de contacto, concentración inicial de flúor, velocidad de agitación (rpm) y cuatro tratamientos con ácido clorhídrico (12, 24, 48, 72 horas). Para determinar la remoción de flúor se utilizó el proceso de mezclado batch continuo. Al adsorbente (25 g/L) se agregó 200 mL de solución prueba y se colocó en agitador de plato. El experimento se realizó a 25° C. La mejor velocidad de agitación fue de 1100 rpm. El 80 % del flúor se removió en 4 horas con zeolita acidificada por 48 horas.

**Palabras clave:** Flúor, zeolita natural (clinoptilolita), isothermas de adsorción, agua potable

### ABSTRACT

In Hermosillo city of the state of Sonora, México, a study on content of fluoride in drinking water was done and it was found that in the north side of the city the fluoride concentration (7,8 mg L<sup>-1</sup>) exceeded the maximum level permitted by the corresponding standard. The Mexican standard (NOM-127 SSAI-1994) establishes that the maximum content of fluoride in drinking water is 1.5 mg L<sup>-1</sup>. An excessive fluoride concentration in water causes dental or skeletal fluorosis. In this study a natural zeolite (clinoptilolite) was used to remove fluoride from deionized and drinking water. The fluoride concentration was determined by the potentiometer method using an ion specific electrode. The factors investigated were contact time, the initial concentration of fluoride, stirrer speeds (rpm) and four hydrochloric acid treatments (12, 24, 48 and 72 hours). To determine fluoride removal a continuously mixed batch technique was used. To

a prefixed amount of adsorbent (25 mg L<sup>-1</sup>) was added with 200 mL test solution, then was agitated on a plate stirrer. The experiment was done at 25°C. The better stirrer speed was 1100 rpm. 80 % of fluoride was removed in 4 hours with acidified zeolite by 48 hours.

**Keywords:** Fluoride, natural zeolite (clinoptilolite), adsorption isotherm, drinking water

### INTRODUCCIÓN

Existen algunos elementos considerados de beneficio para la salud del ser humano y por años se han utilizado para aliviar o controlar diversas enfermedades, uno de éstos es el flúor. Este elemento ha sido utilizado desde principios de siglo para evitar la caries dental y posteriormente en el tratamiento de algunas enfermedades de los huesos, especialmente contra la osteoporosis (AMA, 1981; Murray, 1986). Sin embargo, se han detectado en años recientes efectos secundarios perjudiciales (fluorosis) en los seres humanos, tanto en los huesos, como en algunos órganos (Smith y Hodge, 1979; Kennedy y Hirzy, 1998; EPA, 1998; NAS, 2006).

A pesar de estos efectos, los gobiernos de varios países, entre ellos México y Estados Unidos, tienen reglamentada la distribución masiva de este elemento mediante la adición de flúor en el agua de consumo humano, en el caso de Estados Unidos, y de la sal de mesa, en México. Aunado a estas reglamentaciones, se tienen antecedentes que una gran cantidad de alimentos, bebidas, productos de limpieza dental, entre otros, contienen altas cantidades de flúor (Jenkins, 1991; NRC, 1993), lo que ocasiona que el ser humano pueda ingerir altas cantidad de éste.

Estudios realizados en la ciudad de Hermosillo, Sonora sobre el contenido de flúor en el agua de consumo humano, han demostrado que la concentración de flúor en las colonias situadas en el norte de la ciudad, rebasa el límite permitido por la norma mexicana (NOM-127-SSAI-1994), que establece que el agua para consumo humano debe tener un límite máximo de 1,5 mg L<sup>-1</sup> de fluoruros. En estas partes se han detectado concentraciones de flúor hasta de 7,8 mg L<sup>-1</sup> (Valenzuela, 1992; Grijalva *et al.*, 1993; Díaz-Barriga, 1997; SSA, 1997). Se sabe que el flúor es un elemento indispensable para el buen funcionamiento

de la salud dental y que una deficiencia de este nutrimento puede causar caries dental, mientras que, por otra parte, si la ingestión es mayor a la recomendada puede provocar fluorosis dental, fluorosis esquelética y fracturas de cadera (NRC, 1971, 1993; NRCC, 1977; NAS, 2006; Dreisbach, 1983; DHHS, 1991; Schuld, 2000). Por lo tanto, es necesario eliminar el exceso de flúor y una alternativa sería el uso de materiales disponibles y de bajo costo como son las zeolitas naturales.

En el Estado de Sonora se han detectado cerca de 15 tipos de zeolitas. De manera general y con base en su carácter geológico es posible dividir estos depósitos en dos grupos: a) paquetes de rocas piroclásticas félsicas, zeolitizadas por aguas meteóricas; b) cenizas volcánicas de grano fino depositadas en lagos y zeolitizadas por la acción de las aguas (González y Morales, 1993).

Las zeolitas con alto contenido de silicio poseen alta resistencia térmica y estabilidad frente a la acción de los ácidos, por lo que se pueden utilizar en la adsorción de gases ácidos. Las zeolitas con bajos contenidos de silicio son química y térmicamente menos estables, pero tienen mayor capacidad de adsorción (Bernard y Sanford, 1992; Tsistsishvili *et al.*, 1992).

Las características de los poros de la zeolita son de primordial importancia. Dada la regularidad de su estructura, es posible aprovecharlas para tamizar moléculas, atrapar compuestos o adsorber gases (Robinson *et al.*, 1994; Keenan *et al.*, 1987). Con el intercambio iónico es posible alterar el tamaño de los canales por los que circulan las moléculas, también gracias al intercambio iónico se pueden fijar metales con propiedades químicas peculiares en algunas de esas posiciones (Bosh y Schifter, 1988; Treybal, 2011).

Con el objetivo de eliminar el exceso de flúor se desarrolló un estudio utilizando zeolita natural (clinoptilolita) para determinar la capacidad de adsorción de flúor en agua potable para consumo humano, ya que las zeolitas son minerales que se encuentran en gran abundancia en el Estado de Sonora y su disponibilidad es amplia a bajos costos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación de la Zeolita

Se molió la clinoptilolita en un molino de discos (marca Canadian General Electric, modelo 145758) a un tamaño de malla +30 (0,6 mm). Posteriormente se puso en contacto con ácido clorhídrico al 18 % (valor medio de la concentración comercial) en una proporción de 1:1 (100 mL de ácido clorhídrico al 18% y 100 g de clinoptilolita). Después se dejó reposar para lograr diferentes tiempos de contacto: 12, 24, 48 y 72 h y posteriormente se secó al sol por 10 horas. Las diferentes muestras de zeolita acidificada se almacenaron en envases de polietileno de un litro.

### Método de Medición de Flúor

Para la medición de la concentración de flúor se utilizó el método del ión selectivo de fluoruro (marca Thermo Orion Cat. No. 900061 modelo 96-09), el cual se calibró de acuerdo

a los procedimientos normalizados (Frant y Ross, 1978).

## Descripción General del Experimento

La técnica seleccionada para la investigación fue la de un proceso por lotes con mezclado continuo (Bhargava y Killedar, 1991). El tamaño de partícula recomendado, de acuerdo a la revisión bibliográfica fue de +30 mallas (0,6 mm) (Choi y Chen, 1979). El experimento se llevó a cabo a una temperatura de 25° C y un pH promedio de 6,5.

Para efectos comparativos con otros estudios la cantidad prefijada de adsorbente fue de 25g L<sup>-1</sup> de solución de flúor. El fluoruro de sodio (reactivo Baker) se usó como fuente de flúor.

Para fijar el nivel de agitación, se evaluó la velocidad de adsorción como efecto de la agitación, se realizaron tres corridas con tres repeticiones cada una, para esta determinación se utilizó la zeolita natural, una solución con agua desionizada con una concentración de flúor de 20 mg L<sup>-1</sup> y los niveles de agitación probados fueron a velocidad de 720 y 1100 rpm en un plato con agitación (Laboratory stirrer/hot plate, marca Corning, modelo PC-420) utilizando barras magnéticas (25mm x 6mm) (AN-5569, Catalog # 1451163, Casa Rocas S de RL de CV).

El trabajo se realizó de la siguiente manera: se prepararon soluciones de flúor con agua desionizada y agua potable del norte de la ciudad de Hermosillo con una concentración de flúor de 20 mg L<sup>-1</sup> (C<sub>0</sub>). La cantidad de zeolita, acidificada por diferentes tiempos de contacto con el ácido clorhídrico, fue de 5g por 200 mL de solución de flúor. La muestra se mantuvo en agitación y se determinó la cantidad de flúor adsorbido a diferentes tiempos (30 s, 2 min, 10 min, 1, 4, 24 y 48 h).

Con base en la información obtenida se evaluó el mejor tratamiento para la adsorción de flúor. A la zeolita acidificada seleccionada se le determinó el efecto de la concentración inicial de flúor para 5, 10, 15, 20, 40, 80 y 120 mg L<sup>-1</sup> en agua desionizada y en agua potable, sobre la eficiencia de remoción de flúor para diferentes tiempos (30 s, 2 min, 10 min, 1, 4, 24 y 48 h) hasta alcanzar el equilibrio. Finalmente se obtuvieron las isotermas de adsorción de equilibrio para un tiempo de contacto de 48 horas.

## Manejo Estadístico de los Datos

Todos los datos fueron tomados por triplicado, producto de tres corridas con tres repeticiones cada una. Se realizó un análisis de varianza y las medias se compararon con el método de Tukey-Kramer, utilizando el paquete estadístico MSTAT-C (Nielsen, 1992) y el JMP (SAS, 2006).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Eficiencia de Remoción de Flúor

La ecuación para medir la eficiencia de remoción de flúor se define como:

$$\text{donde: } \left( \frac{C_0 - C_{48}}{C_0} \right)$$

$C_0$  = concentración inicial de flúor

$C_{48}$  = concentración de flúor después de un tiempo de contacto de 48 horas.

En la Figura 1, las dos gráficas muestran que la eficiencia de remoción de flúor en agua desionizada y potable disminuye al aumentar la concentración de flúor. Para ambas curvas la eficiencia se mantiene entre 70 y 80 % hasta una concentración de flúor de 20 mg L<sup>-1</sup>, después de ésta, la disminución es mayor hasta que a  $C_0 = 120$  mg L<sup>-1</sup> la eficiencia llega a estar entre 50 y 60 %.

Es probable que el comportamiento de las curvas se deba a que el equilibrio se alcanza muy rápido a concentración baja, de tal forma que al aumentar las concentraciones iniciales de flúor la adsorción se sigue dando debido a la presencia de otros iones que compiten por ocupar los centros activos.

### Isotermas para la Adsorción de Flúor

La cantidad adsorbida en un período de tiempo de contacto está definida como:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{D}$$

$t$  = tiempo de contacto (h)

$q_t$  = cantidad de adsorbato adsorbido en un período de tiempo de contacto (mg de adsorbato /g de adsorbente).

$C_0$  = concentración inicial del adsorbato en solución (mg L<sup>-1</sup>)

$C_t$  = concentración final del adsorbato en la solución

después de un tiempo de contacto ( $t$ ) en mg L<sup>-1</sup>

$D$  = cantidad de adsorbente (g)

En la Figura 2 las dos gráficas muestran que la cantidad adsorbida de flúor en mg/g de zeolita en agua desionizada y potable aumenta al incrementarse la concentración de flúor, para un tiempo de contacto de 48 horas, para diferentes concentraciones iniciales de flúor (5, 10, 15, 20, 40, 80 y 120 mg L<sup>-1</sup>).

La capacidad total del adsorbente aumenta cuando la concentración inicial de flúor se incrementa. Esto puede ser atribuible a la utilización de centros de menor actividad o acceso, debido al aumento de la difusividad y actividad del flúor por el incremento de las concentraciones iniciales de flúor.

De las isotermas conocidas, la que mejor ajusta a los datos del experimento es la isoterma de Freundlich. La ecuación de la isoterma de adsorción de Freundlich ajustada a nuestras curvas es:

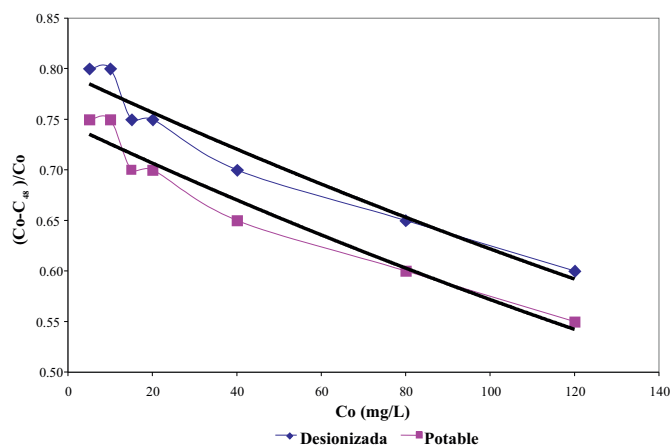
$$q_{48} = 0.1752 (C_{48})^{\frac{1}{\eta}} \quad (\text{agua desionizada}) \quad (1)$$

$$\eta = 1.357 \quad R^2 = 0.9964$$

$$q_{48} = 0.1386 (C_{48})$$

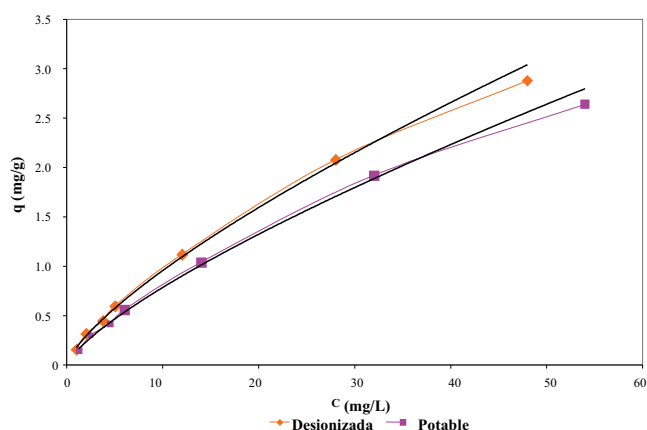
$$\eta = 1.357 \quad R^2 = 0.9965$$

### Velocidad de Cambio de la Concentración de



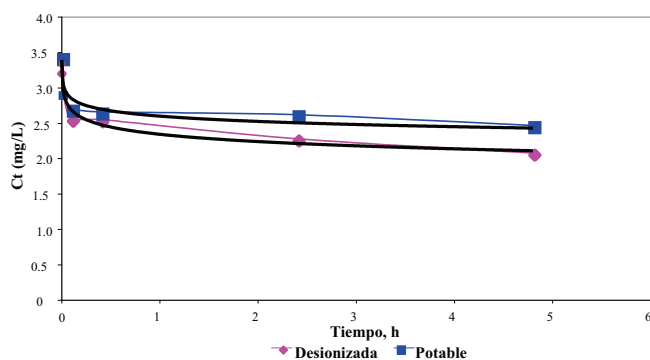
**Figura 1.** Efectos de la concentración inicial de flúor sobre la eficiencia de remoción de flúor en agua desionizada y potable. Zeolita tratada con tiempo de contacto de 48 horas, cantidad = 25 g L<sup>-1</sup>.

**Figure 1.** Fluoride initial concentration effects on the fluoride removal efficiency in deionized and drinking water. Zeolite treated with 48 hours contact time, quantity = 25 g L<sup>-1</sup>.



**Figura 2.** Isooterma de adsorción de flúor en agua desionizada y potable. Zeolita tratada con tiempo de contacto de 48 horas, cantidad = 25 g L<sup>-1</sup>.

**Figure 2.** Fluoride adsorption isotherm in deionized and drinking water. Zeolite treated with 48 hours contact time, quantity = 25 g L<sup>-1</sup>.



**Figura 3.** Variación de la concentración residual de flúor con el tiempo, en agua desionizada y potable. Zeolita tratada con tiempo de contacto de 48 horas, cantidad = 25 g L<sup>-1</sup>.

**Figure 3.** Fluoride residual concentration variation with the time, in deionized and drinking water. Zeolite treated with 48 hours contact time, quantity = 25 g L<sup>-1</sup>.

### Flúor con la Concentración de Flúor Remanente

En la Figura 3 se observa que la velocidad de cambio de la concentración de flúor es proporcional a la concentración de flúor que permanece en la solución (concentración residual), que puede ser expresada matemáticamente de acuerdo a las siguientes ecuaciones de primer orden.

$$-\frac{dc}{dt} \propto C \quad (2)$$

$$-\frac{dc}{dt} = KC \quad (3)$$

Donde:

$dc/dt$  = velocidad de cambio de la concentración de flúor en solución (mg L<sup>-1</sup>)

$K$  = constante de velocidad (h<sup>-1</sup>)

$C$  = concentración de flúor en solución (mg L<sup>-1</sup>)

$t$  = tiempo de contacto (min)

El signo menos (-) en las ecuaciones (2) y (3) indica que la velocidad de adsorción disminuye cuando la concentración de flúor remanente en solución disminuye.

Rearreglando la ecuación (3) y desarrollando nos queda:

$$\frac{dc}{C} = -Kdt \quad (4)$$

Integrando la ecuación (4) con las condiciones límites y aplicando antilogaritmos:

$$t = 0 \quad C = C_o$$

$$t = t \quad C = C_t$$

$$C = C_o e^{-Kt} \quad (5)$$

A través de la regresión de los datos mostrados en la Figura 3, se determinó la constante de velocidad para agua

potable y desionizada, cuyos valores fueron  $1,445 \times 10^{-4}$  y  $1,964 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

### CONCLUSIONES

Los resultados nos muestran que la velocidad de agitación con 1100 rpm fue la de mejor velocidad de adsorción para eliminar las resistencias al transporte de masa externo e intragranular. Por otra parte, la zeolita tratada y tiempo de contacto de 48 horas fue la que presentó mejor velocidad de adsorción entre los tratamientos estudiados, mientras que la eficiencia de remoción de flúor aumentó al disminuir la concentración inicial. Asimismo, la capacidad total de adsorción aumentó a medida que la concentración inicial de flúor se incrementó.

La capacidad de adsorción de la zeolita es bastante eficiente en comparación con otros tipos de adsorbentes mencionados en referencias publicadas. La isoterma de Freundlich, fue la que mejor se ajustó a los resultados obtenidos.

### BIBLIOGRAFÍA

- AMA.1981. Efficacy and Safety of Fluoridation. American Medical Association. A pamphlet distributed by H.E.W. to promote fluoridation.
- Bernard, H.T., Sanford, J.D. 1992. Diagnóstico y Tratamiento Clínico por el Laboratorio. 8ª ed. Ed. Salvat. México, D.F. p. 460-464.
- Bhargava, D.S., and Killedar, S.D.J. 1991. Batch studies of water defluoridation using fishbone charcoal. Research Journal of the Water Pollution Control Federation 63: 848-858.
- Bosh, P., and Schifter, I. 1988. "La Zeolita Piedra que Hierve". Ed. Fondo de Cultura Económica. México.
- Choi, W.W., and Chen, K.Y. 1979. The removal of fluoride from waters by adsorption. Journal American Water Works Association. 71 (10): 562-570.
- DHHS. 1991. Review of Fluoride Benefits and Risks. Report of the Ad Hoc Committee on Fluoride, Committee to Coordinate Environmental Health and Related Programs. Department of Health and Human Services, USA. pp. D1-D7. pp.15, 17, 45.
- Díaz Barriga, F. 1997. Fluoride. International Society for Fluoride Research Editorial Office: 81A Landscape Road. Mount Eden, Auckland 1004, New Zealand.
- Dreisbach, H. R. 1983. Handbook of Poisoning: Prevention, Diagnosis & Treatment. Ed. Lange Medical Publication. Los Altos, California. p. 366.
- EPA. 1998. Why EPA headquarters union of scientists opposes fluoridation. NTEU chapter 280 - U.S. Environmental Protection Agency, National Headquarters Ben Franklin Station. Washington D.C. 20044. <http://www.nteu280.org>
- Frant, M.S., and J.W. Ross, Jr. 1968. Use of total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies. Analytical Chemistry. 40: 1169

- González, S. J. y Morales M.M. 1993. Ocurrencia de Zeolitas Lacustres en Sonora, México: Boletín Depto. de Geología UNISON. 10 (2): 51-62.
- Grijalva, M.I. V., M.I. Silveira, M.A. Benitez. 1993. Concentración de fluoruros y su relación con la salud dental en el Estado de Sonora, México. Reporte Técnico, DN -001/93. Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C. Hermosillo, Sonora, México.
- Jenkins G.N. 1991. Fluoride intake and its safety among heavy tea drinkers in a British fluoridated city. Department of Oral Biology, Dental School. Newcastle upon Tyne, United Kindom. Proceedings of the Finnish Dental Society 87(4):571-9.
- Keenan, Ch.W., Kleinfelter, D.C. y Wood J.H. 1987. Química General Universitaria. Compañía Ed. Continental, S.A. de C.V. México, D.F. p. 937.
- Kennedy, D., and Hirzy J.W. 1998. Public Health Goal Ingested Fluoride. Ingested Fluoride Symposium. Save Teeth Organization.
- Kramer L., Osis D., Wiatrowski E., and Spencer H. 1974. Dictary fluoride in different areas in the United States. American Journal Clinical Nutrition. 27 (6):590-294.
- Murray, J.J. 1986. Apropiate use of fluoride for human health. WHO. Geneva. 3-25.
- NAS/NRC. 2006. Fluoride in Drinking Water: A Scientific Review of EPA's Standards. Committee on Fluoride Drinking Water. National Academy of Sciences.
- Nielsen, O. 1992. A Microcomputer Program for the Design, Management and Analysis of Agronomic Research Experiments. Michigan State University. East Lansing Michigan.
- NRC. 1971. The problem of providing optimum fluoride intake for prevention of dental caries. Food and Nutrition Board. División of Biology and Agriculture. National Academy of Science. National Research Council Pub. #294.
- NRC. 1993. Health Effects of Ingested Fluoride. Subcommittee on Health Effects of Ingested Fluoride. Committee on Toxicology. Board on Environmental Studies and Toxicology. Commission on Life Sciences. National Research Council pp.3, 30, 31, 48, 59, 128.
- NRCC. 1977. Environmental Fluoride. Associate Comittee on Scientific Criteria for Environmental Quality. National Research Council of Canada. Report NRCC No. 16081.
- Robinson S.M., W.D. Arnold and C.H. Byers. 1994. "Masstransfer Mechanisms for Zeolite Ion Exchange in Wastewater.
- SAS. 2006. A Guide to Statistics and Data Analysis Using JMP®. JMP® Start Statistics. 4<sup>th</sup> ed. SAS® Press Series.
- Schuld A. 2000. Fluoride - Worse than we thought! Parents Fluoride Poisoned Children (PFPC). Publicado en: J The Weston A. Price Foundation, 1 (3): <http://westonaprice.org/>
- Smith, F.A and Hodge, H.C. 1979. Airborne fluorides and man: Part 1. Critical Reviews in Environmental Control. 8: 293.
- SSA. 1997. Secretaría de Salud Pública. "Subprograma para la corrección de pigmentaciones dentarias por fluorosis dental mediante microabrasión en escolares del área de influencia al Centro de Salud Urbano Lomas de Madrid. Dirección General de Servicios Médicos; Subdirección de Atención Médica; Departamento de Atención Curativa; Oficina de Estomatología. Hermosillo, Sonora. p. 12.
- Treybal, R.E. **2011**. Operaciones de Transferencia de Masa. 2<sup>a</sup> ed. Ed. Mc Graw-Hill Book Co. <http://www.freelibros.com/transferecia-de-masa/operaciones-de-transferecia-de-masa-2da-edicion-robert-e-treybal.html>.
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.M. and Filizova, L.D. 1992. Natural Zeolitas. Ellis Horwood Limited. Chichester, UK.
- Valenzuela, A.I. 1992. Niveles de flúor en el agua de consumo humano y su relación con la salud dental del Estado de Sonora, México. CIAD, AC. Hermosillo, Sonora.
- WHO. 1971. International Drinking Water Standars. World Health Organization