

Importancia del fluoruro y el uso de quimiosensores para su determinación

Fluoride importance and use of chemosensor for its determination



Fuente: <https://www.monitoruniversitario.com.mx/ciencia/alto-nivel-de-fluor-en-sal-de-mesa-y-agua-puede-ocasionar-danos-renales-y-hepaticos-investigadora-de-la-uam/> & <http://www.indiawaterportal.org/articles/assams-fluorosis-problem-when-nature-serves-poison>

Dra. Iliana Margarita De la Garza Rodríguez, Dra. Edith Madaí Colunga Urbina, Dra. Judith Amador Hernández, Dr. Miguel Velázquez Manzanares, Estudiante de Posgrado Ciencia y Tecnología Química Florencia Mayeli Silva Enriquez. Facultad de Ciencias Químicas Unidad Saltillo U. A. de C. Correo electrónico: ilianagarza@uadec.edu.mx

Resumen

El flúor se ha utilizado para la prevención de caries y tratamientos para enfermedades del sistema óseo, sin embargo, los efectos perjudiciales son aún más importantes que los beneficios que se obtengan de este elemento. Enfermedades como fluorosis dental y esquelética, así como pérdida de la memoria e incluso casos relacionados con cáncer, son algunas de las enfermedades provocadas por el consumo excesivo de flúor. Debido a esto un sinnúmero de investigadores se han dado a la tarea de buscar técnicas sencillas para la determinación de iones en muestras de agua principalmente. El uso de técnicas analíticas como los quimiosensores, que aportan señales analíticas rápidas (como cambio de color) para la determinación de iones son de gran ayuda para poblaciones que son abastecidas con aguas de pozos que presenten concentraciones elevadas de iones, como los fluoruros, que pueden provocar efectos negativos en la salud y con el uso de los quimiosensores se puede prevenir las enfermedades que estos iones ocasiona. En esta revisión se describirán los efectos del consumo de agua con exceso de fluoruros y la utilización de quimiosensores para la cuantificación de fluoruros.

Palabras Clave: *flúor, fluorosis, quimiosensores.*

Abstract

Fluoride has been used for caries prevention and treatments for bone system diseases, however, the harmful effects are more important than the benefits that are obtained from this element. Diseases such as dental and skeletal fluorosis, as well as memory loss and some cases related with cancer, are caused by excessive fluoride consumption. Due to this an uncountless number of researchers have been looking simple techniques for ions determination in mainly water samples. The use of analytical techniques such as chemosensors, which provide rapid analytical signals (such as change of color) for ions determinations are helpful for populations that are supplied with water from wells that have high ions concentrations, such as fluorides, which can cause negative effects on health and with the use of chemosensors can prevent the diseases that these ions cause. In this review, the effects of water consumption with fluorides excess and the use of chemosensors for fluorides quantification will be described.

Palabras Clave: *Fluorine, fluorosis, chemosensors.*

Introducción.

La detección y cuantificación de iones ha jugado un papel muy importante para: la remediación del ambiente, tratamientos de diversas enfermedades y hasta detección de enfermedades provocadas por la presencia de los mismos. La importancia de detectar rápidamente iones que puedan beneficiar o por el contrario perjudicar la salud del ser humano ha ido aumentando con el paso de los años. Actualmente existen diferentes métodos espectroscópicos para la cuantificación de iones en diferentes muestras de agua, sin embargo, se ha estado trabajando para encontrar nuevos métodos para el reconocimiento de estos.

Desde hace varios años se ha implementado un nuevo método analítico mediante el uso de quimiosensores con el cual se pueden detectar analitos de interés. Estos están basados principalmente en utilizar ligantes selectivos para formar complejos con el analito de interés. El flúor forma enlaces con la gran mayoría de los elementos, y se disocia fácilmente en agua, por lo que es común encontrarlo como iones fluoruros. Se ha encontrado en altas concentraciones en diversas fuentes de agua para consumo humano, debido al tipo de suelo y diversas actividades antropogénicas, lo que ha generado gran interés ya que provoca enfermedades en el hombre como la fluorosis dental y/o esquelética.

En la actualidad el uso de quimiosensores se ha potencializado debido a su fácil uso y la alta sensibilidad. Los fluoruros (F^-) en condiciones de pH, temperatura y concentraciones ideales forma complejos rápidamente con ligantes selectivos, favoreciendo la determinación de F^- para obtener una señal analítica que se pueda apreciar a simple vista al observar un cambio de color de la muestra acuosa.

El objetivo de este trabajo fue describir los efectos del consumo de agua con exceso de fluoruros y la cuantificación de fluoruros en muestras de agua mediante el uso de quimiosensores.

Antecedentes.

La contaminación de los mantos acuíferos con iones ha sido un tema que ha tomado relevancia conforme pasan los años. (Ali y Col., 2016) La presencia de estos iones en el agua está fuertemente relacionada con el tipo de suelo, clima y diversas actividades antropogénicas. (Ali y Col., 2016)

A nivel internacional, se han realizado diversas investigaciones sobre los efectos perjudiciales de los iones en la salud del hombre, uno de estos iones que perjudican a la población debido a su impacto tan agresivo a la salud del ser humano es el fluoruro (F^-). (Raj y Shaji, 2017)

El flúor (F) al ser altamente electronegativo (Sharma y Col., 2017) puede formar enlaces con la gran mayoría de los elementos. Tiene un número atómico de 18, peso molecular de 19, se ubica en el grupo de los halógenos, es un isótopo que cuenta con nueve electrones, nueve protones y 10 neutrones. Su configuración electrónica nos indica que solo tiene dos niveles energéticos en los cuales están distribuidos sus 9 electrones y que en el último nivel cuenta con siete electrones y solo necesita uno para completar su configuración electrónica estable. (Raj y Shaji, 2017) Debido a su alta reactividad el flúor no es fácil de encontrar en la naturaleza como flúor elemental (F_2). Existen otros tres tipos de isótopos radioactivos de F con número atómico de 17, 18 y 22. (Ali y Col., 2016) La forma más común de encontrar el flúor en agua, es como ion fluoruro (F^-). (Ali y Col., 2016) El porcentaje de fluoruro dependerá del tipo de suelo y el tipo de industrias en la zona, el pH del suelo y la temperatura del ambiente principalmente. (Raj y Shaji, 2017) La producción de aluminio, antimonio, fertilizantes, etc., son las principales fuentes antropogénicas de fluoruros. De manera natural el fluoruro se encuentra presente en numerosos minerales como lo son: fluorapatita, criolita, fluorita, y en rocas sedimentarias. (Raj y Shaji, 2017)

La forma en que el agua presenta concentraciones bajas o altas de iones fluoruro es por la lixiviación de los minerales que traspasan hasta los mantos acuíferos en donde se enriquecen de sales. (Ali y Col., 2016) Las sales minerales con las que se enriquecen los mantos acuíferos son beneficiosas para la salud en concentraciones óptimas. En México se establece a través de La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, el límite máximo permisible de fluoruros en agua para consumo humano es de 1.5 mg/L (NOM-127-SSA1-1994) mientras que la Organización mundial de la Salud establece 0.7 mg/L - 1.2 mg/L. (OMS, 2002)

Durante varios años se pensó que, al agregar fluoruros al agua, tendría algún beneficio para la salud del hombre en especial en la disminución de caries dentales. (Browne y Col., 2005) En los primeros años que se mantuvo en marcha el programa de fluoración del agua en Estados Unidos de América y Canadá, la salud de la gente se vio beneficiada ya que hubo una disminución de caries y mejoró la salud de las personas con enfermedades del sistema óseo, principalmente la osteoporosis. Debido a esto muchos otros países

adoptaron el programa de fluoración del agua. El problema empezó cuando implementaron el programa en zonas donde ya el contenido natural de fluoruros era alto y las personas estaban consumiendo mucho más de lo permitido por delegaciones oficiales. Se empezó a observar casos de lesiones en el esmalte de los dientes, deformaciones en los huesos y en casos extremos la muerte. (Preedy, 2015)



Figura 1. Fluorosis dental y esquelética. (Syeda, 2017; Monitor Universitario, 2014)

El fluoruro reacciona con el componente principal de las piezas dentales que es la hidroxiapatita, formando así fluorapatita que es más soluble en medio ácido, (Ali y Col., 2016 y Romero y Col., 2017) por esta razón se empezaron a observar casos, sobre todo en los niños menores de 8 años, de manchas amarillas en los dientes (Ver figura 1) y en casos de fluorosis dental avanzada manchas cafés. (Hernández, 1998) Las personas que padecían de osteoporosis o de alguna otra enfermedad ósea, en un principio se vieron beneficiadas por el consumo de agua fluorada, pero al paso del tiempo el fluoruro reacciona con el calcio de los huesos y acelera la producción de osteoblastos (que son las células formadoras del tejido óseo) y generan rigidez en los huesos, malformaciones que incluso *curveaban* las piernas de las personas, a esto se le denomina fluorosis esquelética (ver figura 1). (Browne y Col, 2005; Dobarganes y Col, 2015) En la actualidad debido a todos los problemas causados por la fluoración del agua, se tiene más control sobre el estado del agua para consumo humano. (Romero, 2017) En diversos artículos se ha encontrado que el flúor, está relacionado con el cáncer (Sharma, 2017) y afecta al coeficiente intelectual del ser humano, se reportó que niños que consumían cantidades elevadas de fluoruros a diferencia de otros, tenían un menor coeficiente intelectual, (Dobarganes, 2015) y en

adultos se ha relacionado al flúor con el Alzheimer (Bhatnagar y Col, 2002; Valdez y Col, 2011) etc.

Alrededor de mundo se encuentran millones y millones de personas que son afectadas por las concentraciones de fluoruro (ver figura 2). En la India 62 millones de personas son afectadas por fluorosis dental, en Asia del Sur se considera como la cuna del fluoruro, todos los países que pertenecen a esta zona están sobre pasando los límites de fluoruro gravemente, pero sin duda alguno India es el País con mayor contenido de fluoruros. (Ali y Col., 2016)



Figura 2. Mapa de países con altos contenidos de fluoruro. (Antivet, 2017)

En China la contaminación de fluoruros es muy elevada debido a tres cosas principalmente: Aguas termales, minería y suelo semiárido. (Ali y Col., 2016)

En México, específicamente en las ciudades de Hermosillo, Sonora y Durango se han encontrado concentraciones mayores a 7.5 y 5.5 mg/L respectivamente. (Ali y Col., 2016) En las ciudades de Aguascalientes, (Trejo y Bonilla, 2001) Chihuahua, (Ruíz y Col, 2005) Ixtapan de la Sal, (Morales y Col., 2018) Tenextepango, (Huizar y Col., 2016) Tláhuac, (Chacón y Col., 2011) Zacatecas, (Martínez y Col., 2016) San Luis Potosí, Jalisco y Michoacán, (Ortiz, 2012) se han reportado casos de fluoruros en el agua.

El flúor no solo se encuentra presente en el agua de la red municipal, en el día a día se consume fluoruro de muchas fuentes, como por ejemplo alimentos, bebidas y suplementos artificiales con flúor, pastas dentales, enjuagues bucales, sal de mesa, teflón, (Preedy, 2015) etc. Por esta razón es muy importante tener en cuenta la cantidad de fluoruro que se consume diariamente.¹⁶

Las técnicas analíticas más utilizadas para la determinación de fluoruro son: potenciometría (Martínez, 2008), espectrofotometría UV/Vis, (NMX-AA-077-SCFI, 2001) cromatografía, (Martínez, 2008; Pirela y Col., 2017) etc. Las dos últimas técnicas presentan una desventaja ya que se necesita la preparación previa de la muestra, formar complejos, contar con un equipo de alta sensibilidad y sin lugar a duda con el personal capacitado para el manejo de dichos equipos.

Actualmente el desarrollo de quimiosensores para la detección de fluoruros, va en aumento tomando gran importancia debido a que estos iones causan efectos negativos en la salud del ser humano y en el ambiente. (Chowdhury y Col., 2016) Los quimiosensores son receptores cromogénicos sensibles a iones, (Chowdhury y Col., 2016) Alegret S. y col., define un quimiosensor como un sensor químico que incluye materiales de reconocimiento molecular de tipo sintético. (Alegret y Col., 2004)

El interés por los quimiosensores ha ido en aumento debido a la necesidad de obtener de forma más rápida y fácil la información analítica, a bajo costo, sin pretratamiento de la muestra, y que genere información en tiempo real. (Alegret y Col., 2004) La detección del ion fluoruro con un quimiosensor simple, que se haya preparado previamente y sin la necesidad de una amplia instrumentación es deseable para hacer un proceso hábil. (Yadav y Col., 2014)

Los análisis para la determinación de iones negativos (aniones) se realizaban principalmente mediante la práctica con moléculas cargadas, como las poliamidas o los azo-macrociclos y complejos metálicos, pero se ha estado trabajando para el reconocimiento de aniones con receptores de carga neutra con diferentes grupos de unión como amidas, carbamidas, tioureas, indoles, fenoles, calzipirroles. (Yadav y Col., 2014) Las uniones fueron atribuidas a los enlaces de hidrógeno y/o a las interacciones electrostáticas, los enlaces con H neutro son muy selectivos y en algunas ocasiones son complementados con grupos amonio, guanidina o iones metálicos. Es recomendable

utilizar sales cuaternarias de amonio, imidazol, bencilimidazol, etc. (Luxami y Col., 2008) ya que no se verían afectadas con el cambio del pH.

Recientemente Das, T. y Haldar D. utilizaron un quimiosensor que les permitió detectar y remover diferentes cationes y aniones, en muestras acuosas. (Das y Haldar, 2017)

Conclusiones.

La importancia de la determinación del contenido de fluoruros en el agua para consumo es de suma importancia, ya que este anión puede jugar un papel tanto beneficioso como perjudicial a la salud del ser humano (causando enfermedades como fluorosis dental y esquelética). Hoy en día, se tiene registro de los diferentes países que han presentado problemas en la salud de su población por el alto contenido de fluoruro en el agua y con el desarrollo de nuevos quimiosensores se puede realizar la detección de fluoruros de forma rápida, oportuna y a bajo costo, previo a la distribución y consumo de la población.

Referencias

Alegret, S., Del Valle, M., & Merkoci A. (2004). *Sensores Electroquímicos*. Bellaterra: Servei de Publicacions.

Ali, S., Kumar, S., Sakar, A., & Shekhar, S. (2016). Worldwide contamination of water by fluoride. *Environmental Chemistry Letters*, 14(3), 291–315.

Antivet. (2017). ¿Qué es la Fluorosis? MDC Dental Sitio [En línea] Disponible en: <https://www.antivet.com/ES/Fluorosis.htm> Fecha de consulta: Octubre 2018

Bhatnagar, M., Rao, P., & Jain, S. (2002). Neurotoxicity of fluoride: Neurodegeneration in hippocampus of female mice. *Indian Journal of Experimental Biology*, 40(5), 546–554

Browne, D., Whelton, H., & O'Mullane, D. (2005). Fluoride metabolism and fluorosis. *Journal of Dentistry*, 33(3), 177–186.

Chacón, L., Frechero, N., Oropeza, A., Gaona, E., & Juárez, L. (2011). Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, Ciudad de México. *Revsta Internacional Contaminación Ambiental*, 27(4), 283–289.

Chowdhury, A. R., Ghosh, P., Paul, S., & Bhuyan, S. (2016). Analytical Methods A novel ditopic chemosensor for cadmium and fluoride and its possible application as a pH sensor †. *Analytical Methods*, 9, 124–133.

Das, T., & Haldar, D. (2017). Mopping up the Oil, Metal, and Fluoride ions from Water. *Acs Omega*, 2, 6878-6887.

Dobarganes, A. M., Larquin, N., Lima, M., Álvarez, L., Calderón, J., Miriam, D., & García, M. (2015). Fluorosis y caries dental en niños de 6 a 12 años. *Revista Electrónica Dr. Zoilo E. Marinello Vidaurreta*, 40(3), 1–6.

Hernández, J. C., Velázquez, I., Ledesma, C., Ureña, J. L., Jiménez, M. D., & Foullon, A. A. (1998). Concentración de flúor en la orina de niños radicados en la Ciudad de México. *Revista Mexicana de Pediatría*, 65(6), 236–241.

Huizar, R., Carrillo, R., & Juárez, F. (2016). Fluoruro en el agua subterránea : niveles , origen y control natural en la región de Tenextepango , Morelos , México Fluoride in groundwater : levels , origin and natural control at the Tenextepango region , Morelos , Mexico. *Investigaciones Geográficas: Boletín Del Instituto de Geografía*, 90, 40–58.

Luxami, V., Sharma, N., & Kumar, S. (2008). Quaternary ammonium salt-based chromogenic and fluorescent chemosensors for fluoride ions. *Tetrahedron Letters*, 49, 4265–4268.

Martínez, M. I., Mejía, J. J., Sanchez, L. C., Matousek, T., Del Razo, L. M., & Alegría, J. A. (2016). Mitochondrial DNA copy number in Mexican children co-exposed to inorganic arsenic and fluoride. *Toxicology Letters*, 259, 73–247.

Martínez, R. (2008). Determinación del ion fluoruro en aguas de consumo humano en los departamentos de Santa Ana y Chalatenango. Universidad de el Salvador.

Monitor Universitario. (2014). Alto nivel de flúor en sal de mesa y agua puede ocasionar fluorosis dental: investigadora de la UAM. En Monitor Universitario [En línea] Disponible en: <https://www.monitoruniversitario.com.mx/ciencia/alto-nivel-de-fluor-en-sal-de-mesa-y-agua-puede-ocasionar-danos-renales-y-hepaticos-investigadora-de-la-uam/> Fecha de consulta: Octubre 2018

Morales-arredondo, J. I., Esteller-alberich, M. V, & Hernández, M. A. A. (2018). Characterizing the hydrogeochemistry of two low-temperature thermal systems in Central Mexico. *Journal of Geochemical Exploration*, 185(November 2017), 93–104.

NMX-AA-077-SCFI. (2001). Análisis De Aguas - Determinación De Fluoruro En Aguas Naturales ,

Residuales Y Residuales Tratadas - Método De Prueba (Cancela a La Nmx-Aa- Waters Analisis - Determination of Fluoride in Natural , Wastewaters and Wastewaters Treated - Test. *DGN, En Secretaria de Economía*, 16. [En línea] Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-029-SCFI-2001.pdf> Fecha de consulta: Octubre 2018

NOM-127-SSA1 (1994) Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México. [En línea] Disponible en: <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Documentos/Federal/wo69543.pdf> Fecha de consulta: Octubre 2018

Ortiz Perez, M. (2012). *El agua para el consumo humano en México*. San Luis Potosí.

Organización Mundial de la Salud (OMS). (2002). Flúor en el agua de consumo, En PAHO [En línea] Disponible en: https://www.paho.org/hq/index.php?option=com_content&view=article&id=8193:2013-fluor-agua-consumo&Itemid=39798&lang=es Fecha de consulta: Octubre 2018

Pirela, D., Vivas, G., Sánchez, L., & Avila, H. (2017). Determinación de F⁻, Cl⁻, NO₃ y SO₄²⁻ en muestras de agua, por cromatografía iónica y métodos tradicionales. *Revista Bases de La Ciencia*, 2(3), 39–48.

Preedy, V. R. (2015). *Fluorine Chemistry, Analysis, Function and Effects* (6th ed.). King's College London, UK: The Royal Society of Chemistry 2015.

Raj, D., & Shaji, E. (2017). Fluoride contamination in groundwater resources of Alleppey , southern India. *Geoscience Frontiers*, 8(1), 117–124.

Romero, V., Norris, F., Ríos, J., Cortés, I., González, A., Gaete, L., & Tchernitchin, A. (2017). Consecuencias de la fluoración del agua potable en la salud humana. *Revista Medica Chile*, 145(c), 240–249.

Ruiz-Payan, A., Ortiz, M., & Duarte-Gardea, M. (2005). Determination of fluoride in drinking water and in urine of adolescents living in three counties in Northern Chihuahua Mexico using a fluoride ion selective electrode. *Microchemical Journal*, 81, 19–22.

Sharma, D., Singh, A., Verma, K., Paliwal, S., Sharma, S., & Dwivedi, J. (2017). Fluoride: A review of pre-clinical and clinical studies. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 56(1), 297–313.

Syeda Ambia Zahan. (2017). Assam's fluorosis problem: When nature serves poison, En India

Water [En línea] Disponible en: <http://www.indiawaterportal.org/articles/assams-fluorosis-problem-when-nature-serves-poison> Fecha de consulta: Octubre 2018

Trejo, R., & Bonilla, A. (2001). Exposición a fluoruros del agua potable en la ciudad de Aguascalientes, México, *10*(2), 108–113.

Valdez, L., Fregozo, S., Beltran, M., Gutierrez, O., & Pérez, M. I. (2011). Efectos del flúor sobre el sistema nervioso central. *Neurología*, *26*(5), 297–300.

Yadav, U. N., Pant, P., Sharma, D., Sahoo, S. K., & Shankarling, G. S. (2014). Sensors and Actuators B: Chemical Quinoline-based chemosensor for fluoride and acetate: A combined experimental and DFT study. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, *197*, 73–80.