

ISBN: 978-84-938046-4-0

APORTACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA A LOS TRATAMIENTOS DEL AGUA. CASOS PRÁCTICOS PARA CANARIAS.

Jessica CASTELLANO VERA¹, Jennifer VASWANI REBOSO², Baltasar PEÑATE SUÁREZ³

¹ Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. jessica_cv_1992@hotmail.com

² Grupo CAFMA. Departamento de Ingeniería de Procesos. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. jvaswani@cafma.gi.ulpgc.es

³ Departamento de Agua del Instituto Tecnológico de Canarias. Playa de Pozo Izquierdo s/n. Santa Lucía – Gran Canaria 35119. baltasarp@itccanarias.org

RESUMEN

Este trabajo evalúa los nanomateriales prometedores para mejorar los sistemas de tratamiento de aguas en Canarias. En concreto, analiza aquéllos que pueden ser útiles para el tratamiento de los fluoruros, la reducción del scaling/fouling en las membranas y los nanomateriales luminiscentes que permitan una detección temprana de determinados contaminantes presentes en el agua. En el caso del flúor, las nanopartículas de magnetita son las más prometedoras. Combinadas con el hidróxido de aluminio presentan altas capacidades de adsorción (88,48 mg F/g de adsorbente) y un precio relativamente bajo en comparación con otros nanomateriales. Por otra parte, las nanopartículas de dióxido de titanio se convierten en el nanomaterial con mayor potencial para reducir el bioensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa. Finalmente, para la detección temprana, los nanomateriales luminiscentes mejoran el límite de detección, permitiendo detectar diferentes compuestos presentes en el agua, como hidrocarburos aromáticos policíclicos o determinados metales pesados, aún cuando éstos están en muy bajas concentraciones.

Palabras claves: *agua, nanomateriales, fluoruros, scaling/fouling, detección temprana.*

ABSTRACT

Promising nanomaterials to improve water treatment systems in the Canary Islands are evaluated in this paper. Specifically, it analyses which nanomaterials can be useful for the treatment of fluorides or reduce scaling/fouling of membranes and luminescent nanomaterials that allow an early detection of certain pollutants in the water. For fluorine, the magnetite nanoparticles are the most promising. Combined with aluminum hydroxide have high adsorption capacities (88.48 mg F/g of adsorbent) and a low price compared to other nanomaterials. Moreover, the titanium dioxide nanoparticles are the nanomaterials with greater potential to reduce biofouling of reverse osmosis membranes. Finally, for the early detection, the luminescent nanomaterials improve the limit of detection, thanks to that it allows the detection of different compounds present in water, such as polycyclic aromatic hydrocarbons or certain heavy metals, even though they are in very low concentrations.

Key words: *water, nanomaterials, fluorides, scaling/fouling, early detection.*

INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales son elementos con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión. Al manipular la materia a una escala tan minúscula de átomos y moléculas ésta demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. A lo largo de los últimos años las inversiones en las actividades de I+D dedicadas a promocionar la nanociencia y la nanotecnología han ido creciendo más y más, y es una opinión bastante extendida entre los expertos que será la tecnología dominante durante las próximas décadas. En base a esto, se analiza el uso de los nanomateriales para el tratamiento del agua como una alternativa que permita dar solución a los inconvenientes de los métodos tradicionalmente usados. El trabajo se centra en tres casos que pueden ser de gran interés para Canarias, donde el agua es un recurso natural indispensable para el desarrollo socioeconómico de las islas.

En las aguas de Canarias de origen natural los fluoruros son considerados uno de los parámetros con mayor problemática. En una evaluación realizada por la Universidad de la Laguna y el Instituto Tecnológico de Canarias (2010) se muestra que los fluoruros constituyen el problema prioritario de calidad de las aguas del archipiélago. A nivel mundial el grado de I+D para el tratamiento de los fluoruros se encuentra a las puertas de la comercialización; sin embargo, en Canarias, todavía no se ha desarrollado ningún prototipo que permita un tratamiento específico de los mismos. Debido a ello se avalúa qué nanomateriales pueden ser prometedores para retirar los fluoruros de las aguas de Canarias. También se analizan aquellos que permitan disminuir los principales problemas de las membranas de ósmosis inversa: el scaling y el fouling, teniendo en cuenta que la máxima capacidad de desalación en Canarias se obtiene a partir de este tipo de tecnología. Finalmente se estudia la detección temprana de determinados contaminantes del agua en base a nanomateriales luminiscentes. Este estudio ha sido elegido no solo por su aplicabilidad en Canarias, sino también por la necesidad general de buscar nuevos métodos que sirvan de alternativa a las técnicas convencionalmente utilizadas y permitan una detección rápida y sencilla, sin necesidad de análisis específicos.

NANOMATERIALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA

La nanotecnología está encontrando aplicaciones en el tratamiento del agua de tres formas posibles: 1) Uso de las nanopartículas para adsorber los contaminantes. Gracias a su gran área superficial los nanomateriales permiten retener una mayor tasa de contaminantes que los adsorbentes convencionales; 2) Uso de membranas con nanomateriales. Diversos estudios han fijado nanomateriales a distintas membranas poliméricas y han obtenido un mayor flujo de agua que las membranas convencionales; 3) Uso de nanopartículas catalíticas para descomponer los contaminantes. Los nanomateriales presentan una mayor fotoactividad que los catalizadores convencionales.

Los nanomateriales como las nanopartículas de plata (Ahmed et al., 2013), las nanopartículas de TiO_2 y los nanotubos de carbono (Li et al., 2008) tienen efectos bactericidas que permiten acabar con aquellos microorganismos presentes en las aguas. También presentan mejores capacidades de adsorción que los adsorbentes convencionales para bajas concentraciones de metales pesados: nanomateriales porosos de carbono han sido utilizados de manera eficiente para la eliminación de plomo, cadmio, níquel y zinc (Ruparelia et al., 2008). Otra aplicación es el tratamiento de los aceites y disolventes orgánicos presentes en las aguas: nanopartículas de SiO_2 fijadas a una membrana de polisulfona mejoran las propiedades antiincrustantes y aumentan la permeabilidad de 1,08 a 17,32 $\text{l/m}^2\cdot\text{h}$ (Ahmad et al., 2011). Por otra parte, nanoláminas de nitrato de boro han mostrado que adsorben hasta 33 veces su propio peso en aceites y disolventes orgánicos a

la vez que repelen el agua (Lei et al., 2013). También se ha evaluado la utilización de nanomateriales para el tratamiento de los contaminantes emergentes presentes en las aguas: una combinación de nanotubos de dióxido de titanio sobre una base de grafeno elimina, con la ayuda del sol, restos de fármacos y pesticidas que escapan de los sistemas actuales de depuración (Marina, 2014).

TRATAMIENTO DEL FLÚOR

El flúor es un elemento indispensable para la salud dental, ya que en forma de iones fluoruro o combinado con otros compuestos se emplea con fines terapéuticos y profilácticos, de los que el más importante es la prevención de la caries dental. Sin embargo, la ingesta de flúor en altas concentraciones puede dar lugar al desarrollo de alteraciones óseas y dentales, englobadas bajo el término de fluorosis. La ingesta de flúor se produce, mayoritariamente, debido a la presencia del mismo en las aguas de consumo y, por lo tanto, son los contenidos en el agua de abastecimiento público los que deben ser sometidos a un control más exhaustivo (Martín y Fernández, 1992).

Tabla 1. Comparación de adsorbentes del flúor.

Adsorbente		Capacidad de adsorción (mg/g)	pH	Precio ⁽²⁾ (€/g)	Referencia
Tamaño convencional	Alúmina activada	3,86 - 5	6,0	0,06 ⁽³⁾	(Venkobache y Iyengar, 1998)
	Óxido de magnesio	7	n/a ⁽¹⁾	0,40 ⁽³⁾	(Valenzuela et al., 2011)
	Óxido férrico hidratado	16,5	5,0	2,30	(Dey et al., 2004)
Tamaño nano	Nano-hidroxiapatita	0,0702-6,161	5,0	7,00 ⁽³⁾	(Sairam et al., 2008)
	ACNTs	4,1	7,0	50,00	(Li et al., 2003)
	MgO-nano Fe ₃ O ₄	10,96	5,0-7,0	2,00 ⁽³⁾	(Minju et al., 2013)
	Nano-MgO	14,0	10,0-11,0	16,34	(Devi et al., 2012)
	PPy/Fe ₃ O ₄	17,6-22,3	6,5	2,00 ⁽³⁾	(Bhaumika et al., 2011)
	Al ₂ O ₃ /CNTs	28,7	6,0	50,00 ⁽³⁾	(Li et al., 2001)
	Nanopartículas magnéticas de Fe ₃ O ₄ @Al(OH) ₃	88,48	6,5	2,00 ⁽³⁾	(Zhao et al., 2010)

ACNTs: nanotubos de carbono alineados, PPy: polipirrol, Fe₃O₄: Fe²⁺(Fe³⁺)₂O₄, CNTs: nanotubos de carbono

(1) Not available (no disponible).

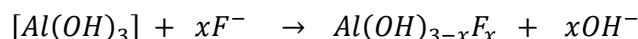
(2) Según la empresa Sigma Aldrich.

(3) Precio estimado basado en la empresa Sigma Aldrich.

Las tecnologías actualmente utilizadas para la eliminación de flúor de las aguas pueden agruparse en la utilización de membranas, intercambio iónico, coagulación-precipitación y técnicas basadas en fenómenos de adsorción. Sin embargo, todavía en la actualidad, estas técnicas no son fáciles de implementar, ni son baratas, ni están libres de un impacto medioambiental residual (Universidad de La Laguna e Instituto Tecnológico de Canarias, 2010). Por ello, en la Tabla 1 se recogen los nanomateriales más prometedores para este

fin, y se comparan sus propiedades con las de los adsorbentes de flúor tradicionalmente utilizados.

Entre todos los nanomateriales estudiados los más prometedores son las nanopartículas de magnetita. Combinadas con el hidróxido de aluminio podrían ser el adsorbente perfecto para terminar con los problemas de flúor en las aguas. Sus principales ventajas se deben a las altas capacidades de adsorción (88,48 mg F/g de adsorbente) y su precio relativamente bajo en comparación con los otros nanomateriales. El fluoruro es adsorbido en la superficie del óxido de aluminio hidratado de carga opuesta por la fuerte fuerza electrostática y una probable reacción química que se produce en la superficie (Zhao et al., 2010):



Si esto se combina con las propiedades magnéticas de las nanopartículas de Fe₃O₄ se puede obtener un adsorbente con una gran área superficial, una alta afinidad hacia el fluoruro y una buena separabilidad magnética. Además, son eficaces a pH neutro, lo cual es importante teniendo en cuenta que el pH del agua de abastecimiento está entre 6,5 y 8,5. El único inconveniente que presentan es que la capacidad de adsorción de fluoruros disminuye en presencia de iones sulfatos y fosfatos.

Para comparar mejor los distintos tipos de nanomateriales se muestra la Tabla 2. Si se considera una concentración de flúor inicial en el agua a tratar de 5 mg/L y tenemos en cuenta la capacidad de adsorción de cada nanomaterial mostradas en la Tabla 1, podemos calcular la cantidad necesaria y el precio para tratar 1 m³ de agua. Se considera que será necesario adsorber alrededor de 4 mg/L para que el agua tratada esté dentro de los límites admisibles (0,7 – 1,5 mg F/L).

Tabla 2. Cantidad necesaria y precio de cada adsorbente para tratar 1 m³ de agua con una concentración de 5 mg F/L.

Adsorbente		Cantidad necesaria* (g/m ³)	Precio (€/m ³)
Tamaño convencional	Alúmina activada	902,93	54,18
	Óxido de magnesio	571,43	228,57
	Óxido férrico hidratado	242,42	557,57
Tamaño nano	Nano-hidroxiapatita	1284,11	8988,77
	ACNTs	975,61	48780,50
	MgO-nano Fe ₃ O ₄	364,96	729,92
	Nano-MgO	285,71	4668,5
	PPy/Fe ₃ O ₄	200,50	401
	Al ₂ O ₃ /CNTs	139,37	6968,5
	Nanopartículas magnéticas de Fe ₃ O ₄ @Al(OH) ₃	45,21	90,42

* Para adsorber 4 mg F/L.

Como se observa en la Tabla 2, económicamente seguiría siendo más viable utilizar la alúmina activada, no obstante el desarrollo de la nanotecnología puede permitir abaratar los costes y convertir a las nanopartículas de Fe₃O₄@Al(OH)₃ en un adsorbente con un gran potencial. Se podría pensar en la utilización de un depósito separado en dos partes. En la parte superior estará el adsorbente en forma de polvo en contacto con el agua a tratar y un agitador que favorezca el proceso, y en la parte inferior un campo magnético que atrae las

nanopartículas. De esta manera se evita que el agua tratada pueda llegar a tener restos del adsorbente utilizado. Para regenerar el adsorbente, cada cierto tiempo el depósito libre de agua se lavaría con soluciones de concentraciones adecuadas de NaOH y HCl que retirarían los iones fluoruro y activarían de nuevo la superficie del adsorbente.

SCALING Y FOULING EN LAS MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA

La ósmosis inversa es, actualmente, una de las tecnologías de desalación más extendidas, sin embargo, el ensuciamiento de las membranas es todavía considerado como uno de los principales retos para conseguir una operación eficiente. Se pueden diferenciar dos fenómenos de ensuciamiento: el scaling (ensuciamiento cristalino) y el fouling (ensuciamiento coloidal).

Tradicionalmente, para hacer frente al fouling, se recurre a la adecuación del agua de alimentación mediante pretratamientos de coagulación-floculación, filtración o de desinfección. Para prevenir o retardar el scaling, se recurre, entre otros, a pretratamientos mediante la dosificación de ácido, la precipitación o la adición de determinados inhibidores. Pero en la superficie de las membranas los procesos de ensuciamiento son muy complicados y están influidos por muchos factores. Además, los productos anti-scaling, en ocasiones, pueden incrementar la probabilidad de bio-fouling (tipo especial de ensuciamiento provocado, principalmente, por microorganismos y sustancias orgánicas), al aportar al agua nutrientes empleados en su formulación.

Diversos estudios han reportado que las nanopartículas de CaCO_3 (Nair et al., 2013), nanopartículas de MnO_2 hidratado (Gohari et al., 2014), nanopartículas de TiO_2 (Vatanpour et al., 2012) y nanopartículas de plata (Li et al., 2013) tienen propiedades anti-fouling. En cuanto al scaling, las investigaciones son menores; no obstante, se ha mostrado que las nanopartículas de penta-calcio-dietilentriamina (metileno-fosfonato): nano-CA-DTPMP presentan una mayor influencia en la inhibición de la calcita que la solución DTPMP comercial a micro escala (Kiaei y Haghtalab, 2014).

Tabla 3. Resultados obtenidos de los estudios de rendimiento anti-fouling de diferentes nanomateriales con la proteína BSA.

Nanomaterial	Membrana	% en peso de nanomaterial	FFR (%)	Referencia
Nanopartículas- CaCO_3	Polisulfona	10	71	(Nair et al., 2013)
Nanopartículas- MnO_2 hidratado	Polietersulfona	13,04	64,3	(Gohari et al., 2014)
Nanopartículas- MnO_2 hidratado	PVDF/SPES	4	86,2	(Rahimpour et al., 2011)
Nano- TiO_2	Polietersulfona	4	90,8	(Vatanpour et al, 2012)
Nano-Ag	PVDF	1,5	74	(Li et al., 2013)

PVDF: poli (fluoruro de vinilideno), SPES: polietersulfona sulfonada.

Para estudiar las propiedades anti-fouling de estos nanomateriales se utiliza, en la mayoría de los estudios, la proteína de albúmina de suero bovino (BSA) como modelo. El procedimiento consiste en calcular inicialmente el flujo de agua pura de la membrana que contiene el nanomaterial J_{w1} ($\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$) y calcular posteriormente el flujo J_{w2} ($\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$) después de haber filtrado una solución de BSA. La propiedad anti-fouling de la membrana se evalúa

mediante el cálculo de la relación de recuperación del flujo (FRR) usando la siguiente ecuación:

$$FRR(\%) = \frac{J_{W2}}{J_{W1}} \cdot 100$$

En general, el aumento del FRR indica una mejor propiedad antiincrustante de la membrana.

De la Tabla 3 se obtiene que los nanomateriales más prometedores son las nanopartículas de plata y de dióxido de titanio (TiO₂). El principal mecanismo de la actividad antibiofouling de las nanopartículas de TiO₂ es la mejora de la hidrofiliidad de la membrana mediante la introducción de grupos hidrófilos -OH sobre la superficie de la misma. Esto produce interacciones más altas entre el TiO₂ y las moléculas de agua y permite formar una capa delgada de agua en la superficie de la membrana que puede actuar como una barrera contra la adsorción de proteínas sobre la membrana (Vatanpour et al., 2012). En el caso de las nanopartículas de plata, éstas mejoran también la hidrofiliidad de las membranas y gracias a su efecto bactericida resisten eficazmente el crecimiento de microorganismos, sin embargo el precio de este nanomaterial es algo mayor.

DETECCIÓN TEMPRANA MEDIANTE NANOMATERIALES LUMINISCENTES

Se estudian aquellos nanomateriales luminiscentes que podrían ser útiles para una detección rápida y temprana de determinados contaminantes en el agua, siendo de gran interés para aquellas sustancias prioritarias establecidas en el Anexo X (como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, el plomo y el mercurio) de la Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo. Y es que existen sustancias que independientemente de la concentración en la que se encuentre en el agua, un rápido aviso de su presencia puede remediar importantes problemas.

Los nanomateriales luminiscentes que más se aplican son los puntos cuánticos de tipo semiconductor. La luminiscencia de los puntos cuánticos es muy sensible a sus estados de superficie. Por lo tanto, es razonable esperar que interacciones químicas o físicas entre un producto químico determinado y la superficie de las nanopartículas se traduzcan en cambios en las cargas de la superficie de los puntos cuánticos y afecten a la emisión de fotoluminiscencia de éstos muy significativamente. En la mayoría de los casos, los puntos cuánticos se conjugan con algunas sustancias especiales para capturar los contaminantes de interés y a través del análisis del cambio de intensidad y longitud de onda de fluorescencia se puede realizar la detección de contaminantes. Este análisis se puede basar en el efecto de activación de la luminiscencia o en el uso del efecto de *quenching* de un analito en la emisión de luminiscencia de una nanopartícula. El fenómeno de *quenching* se refiere a procesos que provocan una disminución de la intensidad de fluorescencia de una sustancia dada.

En la Tabla 4 se muestran los límites de detección establecidos por algunos de los estudios analizados y se puede observar que los nanomateriales permiten la detección de diferentes compuestos presentes en el agua aún cuando éstos están en muy bajas concentraciones.

CONCLUSIONES

Las nanopartículas Fe₃O₄@Al(OH)₃ se convierten en un adsorbente con una gran área superficial, una alta afinidad hacia el fluoruro y una buena separabilidad magnética. Por su

parte, las nanopartículas de TiO₂ proporcionan propiedades anti-fouling al aumentar la hidrofilia de la membrana, y propiedades anti-biofouling al producir radicales hidroxilo libres e iones superóxido por recibir la energía de luz UV. En cuanto a los nanomateriales luminiscentes, sus propiedades físicas y químicas únicas tienen un enorme potencial para el diseño de dispositivos de detección de contaminantes en el agua.

Tabla 4. Límite de detección de determinados elementos utilizando diferentes nanomateriales luminiscentes.

Nanomaterial	Contaminante	Límite de detección (LOD)	Referencia
QDs de CdTe-NTs de TiO	BaP (PAHs)	$15 \cdot 10^{-12}$ M	(Yiang et al., 2010)
QDs-AChe-ACh	Paratión metílico (Pesticidas)	$17 \cdot 10^{-8}$ M	(Kim et al., 2012)
QDs de Grafeno	Cloro libre	$50 \cdot 10^{-9}$ M	(Dong, 2012)
QDs de ZnS-NAC	Mercurio	$50 \cdot 10^{-10}$ M	(Duan et al., 2011)
QDs de ZnSe-MAA	Cobre	$47 \cdot 10^{-8}$ M	(Wu, 2014)

QDs: Quantum Dots (puntos cuánticos), BaP: benzo(a)pireno, PAHs: hidrocarburos aromáticos policíclicos, AChE: acetilcolinesterasa, ACh: acetilcolina, NAC: N-acetil-L-cisteína, MAA: ácido mercaptoacético.

En definitiva, la nanotecnología es, sin duda alguna, un campo lleno de posibilidades, y de ahí la necesidad de abrir nuevas líneas de I+D para el desarrollo de prototipos y productos que, por ejemplo, permitan un tratamiento selectivo de los fluoruros en las aguas de Canarias en base a los nanomateriales aquí analizados. De esta manera, este trabajo pretende ser la llave para investigaciones futuras que conduzcan a productos innovadores que exploten los beneficios de los nanomateriales en el tratamiento de las aguas.

REFERENCIAS

- Ahmad, A. L.; Majid, M. A., y Ooi, B. S. (2011). Functionalized PS/SiO₂ nanocomposite membrane for oil-in-water emulsion separation. *Desalination* 268: 266-269.
- Ahmed, T.; Imdad, S.; Yaldram, K.; Mohammad Butt, N. y Pervez, A. (2013). *Emerging nanotechnology-based methods for water purification: a review*. *Desalination and Water Treatment*: 1-13.
- Bhaumika, M.; Leswifia, T. Y.; Maity, A.; Srinivasu, V. V. y Onyango, M. S. (2011). *Removal of fluoride from aqueous solution by polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite*. *Journal of Hazardous Materials* 186: 150-159.
- Devi, R. R.; Umlong, I. M.; Raul, P. K.; Das, B.; Banerjee, S. y Singh, L. (2012). *Defluoridation of water using nano-magnesium oxide*. *Journal of Experimental Nanoscience* 9 (5): 512-524.
- Dey, S.; Goswami, S. y Ghosh, U. C. (2004). *Hydrous ferric oxide (HFO) - a scavenger for fluoride from contaminated water*. *Water, Air, and Soil Pollution*: 311-323.
- Dong, Y. (2012). *Graphene Quantum Dot as a Green and Facile Sensor for Free Chlorine in Drinking Water*. *Analytical Chemistry* 84: 8378-8382.
- Duan, J.; Jiang, X.; Ni, S.; Yang, M. y Zhan, J. (2011). *Facile synthesis of N-acetyl-L-cysteine capped ZnS quantum dots as an eco-friendly fluorescence sensor for Hg²⁺*. *Talanta* 85: 1738-1743.
- Gohari, R. J.; Halakoo, E.; Nazri, N. A.; Lau, W. J.; Matsuura, T. y Ismail, A. F. (2014). *Improving performance and antifouling capability of PES UF membranes via blending with highly hydrophilic hydrous manganese dioxide nanoparticles*. *Desalination* 335: 87-95.

- Kim, T.; Tran, C.; Chinh, D.; Dieu, T.; Yen, H.; Hai, N.; Cao, T.; Nga, T. y Liem, Q. (2012). *Fabrication of fluorescence-based biosensors from functionalized CdSe and CdTe quantum dots for pesticide detection*. ADVANCES IN NATURAL SCIENCES: NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY 3: 4 pp.
- Lei, W.; Portehault, D.; Liu, D.; Qin, S. y Chen, Y. (2013). *Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning*. Nature Communications .
- Li, Q.; Mahendra, S.; Lyon, D. Y.; Brunet, L.; Liga, M. V.; Li, D. y otros. (2008). *Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications*. Water Research 42: 4591-4602.
- Li, X.; Pang, R.; Li, J.; Sun, X.; Shen, J.; Han, W. et al. (2013). *In situ formation of Ag nanoparticles in PVDF ultrafiltration membrane to mitigate organic and bacterial fouling*. Desalination 324: 48-56.
- Li, Y.-H.; Wang, S.; Cao, A.; Zhao, D.; Zhang, X.; Xu, C. et al. (2001). *Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters 350: 412-416.
- Li, Y.-H.; Wang, S.; Zhang, X.; Wei, J.; Xu, C.; Luan, Z. et al. (2003). *Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes*. Materials Research Bulletin 38: 469-476.
- Marina, R. (2014). *Nanomateriales para depurar el agua con luz solar*. EFE: FUTURO .
- Martín , M., y Fernández, C. (1992). *Contenido en Flúor de las aguas de abastecimiento público*. Dirección General de Salud Pública. Servicio Canario de Salud.
- Minju, N.; Swaroop, K. V.; Haribabu, K.; Sivasubramanian, V. y Kumar, P. S. (2013). *Removal of fluoride from aqueous media by magnesium oxide-coated nanoparticles*. Desalination and Water Treatment: 1-10.
- Nair, A. K.; Isloor, A. M.; Kumar, R. y Ismail, A. F. (2013). *Antifouling and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membranes using CaCO₃ nanoparticles*. Desalination 322: 69-75.
- Rahimpour, A.; Jahanshahi, M.; Rajaeian, B. y Rahimnejad, M. (2011). *TiO₂ entrapped nanocomposite PVDF/SPES membranes: Preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties*. Desalination 278: 343–353.
- Ruparelia, J. P.; Dutttagupta, S. P.; Chatterjee, A. K. y Mukherji, S. (2008). *Potential of carbon nanomaterials for removal of heavy metals from water*. Desalination 232: 145-156.
- Sairam Sundaram, C.; Viswanathan, N. y Meenakshi, S. (2008). *Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite*. Bioresource Technology 99: 8226-8230.
- Universidad de La Laguna e Instituto Tecnológico de Canarias (2010). *Evaluación de tecnologías potenciales de reducción de la contaminación de las aguas de Canarias*. Proyecto Tecnoagua. Informe final.
- Valenzuela, L.; Ramírez-Hernández, J.; Sol, J. A. y Reyes, J. A. (2011). *Alternativas para la Eliminación Doméstica de Flúor en el agua de Consumo Humano*. Información Tecnológica 22 (2): 23-32.
- Vatanpour, V.; Madaeni, S. S.; Khataee, A. R.; Salehi, E.; Zinadini, S. y Monfared, H. A. (2012). *TiO₂ embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: Influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance*. Desalination 292: 19-29.
- Venkobache, C. y Iyengar, L. (1998). *Defluoridation of water using activated alumina – a report*. UNICEF Project No. CE/UNICEF/9132.
- Wu, D. (2014). *ZnSe quantum dots based fluorescence sensors for Cu²⁺ ions*. Sensors and Actuators A: Physical 205: 72– 78.
- Yiang, L.; Chen, B.; Luo, S.; Li, J.; Liu, R. y Cai, Q. (2010). *Sensitive Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using CdTe Quantum Dot-Modified TiO₂ Nanotube Array through Fluorescence Resonance Energy Transfer*. Environmental Science & Technology 44: 7884-7889.
- Zhao, X.; Wang, J.; Wu, F.; Wang, T.; Cai, Y.; Shi, Y. et al. (2010). *Removal of fluoride from aqueous media by Fe₃O₄@Al(OH)₃ magnetic nanoparticles*. Journal of Hazardous Materials 173: 102-109.