

# ANÁLISIS TÉCNICO Y ECONÓMICO DE TECNOLOGÍAS PARA REMOCIÓN DE FLUORUROS.

## Proyecto Interno TC1108.1

### Informe Final

COORDINACIÓN DE TRATAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA  
SUBCOORDINACIÓN DE POTABILIZACIÓN

M. I. María de Lourdes Rivera Huerta

Dra. Alejandra Martín Domínguez

Colaboradores:

M.I. Eloy Mundo Avila

I.Q. Areli Cuevas Burgos

I.A. José de Jesús Treviño Reséndez

Eva María Gutiérrez Sancha

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN EJECUTIVO .....	1
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN .....	3
CAPITULO 2 OBJETIVOS .....	5
2.1 Objetivo general.....	5
2.2 Objetivos específicos .....	5
CAPITULO 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	6
3.1 Química del Flúor en medio acuoso.....	6
3.2 Efectos a la salud por la presencia de fluoruros en agua .....	8
3.3 Normatividad respecto a la concentración de fluoruros en agua para consumo humano .....	11
3.4 Fuentes de abastecimiento de agua en México contaminadas por fluoruros .....	13
3.5 Estado del arte de las tecnologías de remoción de fluoruros del agua.....	15
3.5.1 Adsorción.....	15
3.5.1.1 Características fisicoquímicas del adsorbente .....	16
3.5.1.2 Características fisicoquímicas del adsorbato .....	19
3.5.1.3 Característicasque influyen sobre la adsorción.....	19
3.5.2 Adsorción empleando alúmina activada.....	20
3.5.2.1 Mecanismo de adsorción del fluoruro en alúmina activada .....	21
3.5.3 Adsorción con carbón de hueso.....	22
3.5.3.1 Propiedades de superficie del carbón de hueso .....	23
3.5.3.2 Tratamientos previos del hueso .....	23
3.5.4 Adsorción con óxidos de hierro.....	24
3.5.5 Precipitación química.....	25
3.5.6 Coagulación química .....	25
3.5.6.1 Proceso Nalgonda (Fawell Opcit). .....	25
3.5.7 Procesos de membrana.....	27

3.5.7.1	Ósmosis inversa (OI) .....	27
3.5.7.2	Nanofiltración (NF).....	28
3.5.7.3	Diálisis y electrodiálisis .....	29
3.6	Modelos de equilibrio utilizados para un reactor discontinuo o en lotes. ....	53
3.6.1	Cinética .....	53
3.6.2	Isotermas.....	54
3.6.2.1	Isoterma de Freundlich .....	55
3.6.2.2	Isoterma de Langmuir.....	56
3.7	Pruebas rápidas para el escalamiento de columnas de adsorción en minicolumnas (PRECAM ó RSSCT “Rapid Small Scale Column Testing”).....	57
CAPITULO 4 METODOLOGÍA .....		63
4.1	Características del agua a tratar .....	63
4.2	Adsorción.....	64
4.2.1	Selección de medios adsorbentes .....	64
4.2.2	Caracterización de los medios adsorbentes.....	65
4.2.3	Determinación granulométrica de los medios adsorbentes .....	65
4.2.4	Acondicionamiento de los adsorbentes.....	67
4.3	Determinación de la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes.....	68
4.3.1	Descripción del equipo utilizado.....	68
4.3.2	Procedimiento empleado en las pruebas de adsorción .....	68
4.4	Pruebas de adsorción en columna.....	71
4.5	Pruebas de coagulación química .....	72
4.6	Métodos analíticos .....	74
4.6.1	Análisis de flúor .....	74
4.6.1.1	Análisis de flúor por el método electrométrico de ión selectivo .....	74
4.6.1.2	Análisis de flúor por el método SPADNS .....	75
4.6.2	Análisis de fosfatos.....	75
4.6.3	Análisis de sulfatos .....	75
4.6.4	Análisis de sílice .....	75

4.6.5	Análisis de cloruros.....	75
4.6.6	Análisis de aluminio .....	76
4.6.7	Análisis de nitratos.....	76
4.6.8	Análisis de dureza total.....	76
4.6.9	Análisis de dureza de calcio.....	76
4.6.10	Medición de pH y conductividad .....	76
CAPITULO 5 RESULTADOS Y SU EVALUACIÓN.....		77
5.1	Caracterización de los medios adsorbentes.....	77
5.1.1	Composición química.....	77
5.1.2	Área superficial y porosidad.....	78
5.1.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	80
5.1.4	Granulometría de los medios adsorbentes.....	84
5.1.4.1	Granulometría del carbón de hueso.....	85
5.1.4.2	Granulometría de la Alúmina actiguard.....	86
5.1.4.3	Granulometría del Dióxido de titanio .....	88
5.2	Pruebas de Adsorción.....	89
5.2.1	Carbón de hueso .....	89
5.2.2	Alúmina Actiguard.....	104
5.2.3	Alúmina pseudoboehmita .....	118
5.2.4	Dióxido de titanio .....	132
5.3	Pruebas de adsorción en columna.....	142
5.3.1	Estimación de costo de tratamiento .....	148
5.4	Coagulación química .....	148
5.4.1	Estimación de costo de tratamiento .....	150
CAPITULO 6 CONCLUSIONES .....		151
CAPITULO 7 BIBLIOGRAFÍA .....		154

## RESUMEN EJECUTIVO

Como resultado de la revisión bibliográfica realizada en este estudio, se establece que las tecnologías existentes en el ámbito internacional para la remoción de fluoruros del agua son: adsorción, precipitación con sales de calcio y aluminio (proceso Nalgonda), intercambio iónico con resinas aniónicas, procesos de membrana tales como ósmosis inversa, nanofiltración, electrodiálisis y diálisis Donnan, así como el acoplamiento de electrocoagulación (EC) con microfiltración. Dentro de estos procesos, la adsorción es el más usado con variedad de adsorbentes, como alúmina activada, carbón de hueso, hidroxiapatita, calcita, óxidos de hierro, óxidos de tierras raras y nanomateriales. Los trabajos reportados son en su gran mayoría estudios a escala laboratorio, a escala piloto sólo carbón de hueso, nanofiltración y adsorción en alúmina activada.

En nuestro país se han identificado a escala real pequeñas plantas de defluoración basadas en ósmosis inversa y adsorción en alúmina activada, mientras que internacionalmente se encuentran plantas de tratamiento centralizado que usan adsorción en alúmina activada, también se ha aplicado el método Nalgonda (proceso en el cual utilizan sulfato de aluminio y cal) para pequeñas comunidades o a nivel domiciliario. Las tecnologías más prometedoras para su aplicación en el país por su eficiencia y la disponibilidad de materiales, son la adsorción y la coagulación o su variante la EC, mientras que la nanofiltración parece ser una buena opción dentro de las tecnologías de membrana.

En lo que respecta al estudio a escala laboratorio de las tecnologías de remoción de fluoruros en agua destinada a consumo humano, se evaluaron las siguientes tecnologías: coagulación con compuestos de aluminio y adsorción en minerales. Los procesos se estudiaron utilizando agua del pozo La Herradura ubicado en Celaya, Guanajuato, el cual contiene una concentración de fluoruros de 3.0 mg/L.

Con el proceso de coagulación con sulfato de aluminio y filtración por membrana de tamaño de poro de 0.1  $\mu\text{m}$ , se requirió una dosis de 32 mg de aluminio (355 mg/L de sulfato de aluminio comercial)

para obtener agua con una concentración de fluoruros menor de 1.5 mg/L. El costo únicamente del coagulante para tratar este tipo de agua es de \$0.61/m<sup>3</sup>. Este proceso tiene como limitantes el aumento de la concentración de sulfatos en el agua y alta producción de lodos.

Con base en pruebas en lotes para determinar la capacidad de adsorción de varios adsorbentes granulares que incluyen dos tipos de alúmina activada (una producida en Francia, denominada Actiguard y otra fabricada en México), dióxido de titanio, carbón de hueso, se determinó que el carbón de hueso y la alúmina activada de procedencia Francesa tienen las mayores capacidades de adsorción. La capacidad de adsorción de estos materiales está relacionada con el pH del agua que se somete a tratamiento. Los datos obtenidos de las pruebas experimentales son bien descritos por el modelo de Freundlich, empleando este modelo las capacidades de adsorción, K, para el carbón activado son 9.68, 4.93 y 4.56 mg/g para valores de pH igual a 5.5, 6.5 y 7.0 respectivamente. Para la alúmina activada Actiguard se obtuvieron capacidades de adsorción de 4.29, 1.93 y 0.64 mg/g para valores de pH igual a 6.0, 6.5 y 7.0 respectivamente.

Una prueba a flujo continuo con lecho de carbón de hueso demostró que un metro cúbico de este adsorbente es capaz de producir en el primer ciclo de servicio al menos 1217 metros cúbicos de agua, con una concentración de fluoruros que cumple el límite permisible para agua potable de 1.5 mg/L. Con los datos obtenidos en la prueba a flujo continuo se estimó un precio de \$18.99/m<sup>3</sup>, éste se obtuvo considerando que el lecho de adsorbente sólo se usa una vez. En la práctica los lechos adsorbentes son sometidos a regeneración usando disoluciones de hidróxido de sodio para desorber el fluoruro y así tener la posibilidad de emplearlos varias veces. Algunos investigadores mencionan que es posible trabajar de 3 a 4 ciclos de servicio-regeneración antes de tener que desechar el lecho, por lo que es probable que el precio por m<sup>3</sup> de agua tratada disminuya a una tercera parte del aquí reportado. Limitantes de este proceso son la necesidad de regeneración y disposición final del adsorbente, así como el manejo y disposición de soluciones básicas y ácidas utilizadas en la etapa de regeneración.

## CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad la humanidad enfrenta lo que quizás es una de las mayores problemáticas a nivel mundial, y es la necesidad de proveer agua a una creciente población. Siendo el agua un elemento natural indispensable para el desarrollo de la vida y de las actividades humanas resulta difícil imaginar cualquier tipo de actividad en la que no se utilice ésta, de una u otra forma.

La superficie del planeta está constituida por un 75% de agua, pero no toda es apta para el uso humano, el 97.5% del agua es salada y el 2.5% restante es agua dulce, distribuida en lagos, ríos, arroyos y embalses; esta mínima proporción es la que se utiliza con mayor facilidad y frecuencia [Sepúlveda, 2009].

Tanto el agua superficial como la subterránea, contienen una gran diversidad de componentes físicos y químicos, naturales o de origen antropogénico, que pueden ser nocivos para el ambiente o la salud de la población que la consume o esté en contacto con ella. Uno de estos elementos es el Flúor. Frecuentemente el origen de la contaminación del agua con fluoruros es de origen natural, sin embargo puede ser también antropogénica debido principalmente al uso del silicio, aluminio y boro que forman compuestos complejos con el flúor. El uso industrial de compuestos fluorados se da por ejemplo en la fundición del aluminio, la industria del vidrio, y en la manufactura de fertilizantes y de plaguicidas [González, 2009; Susheela, 1999].

Aunque el flúor es un elemento esencial y componente importante en la estructura de huesos y dientes. La presencia de fluoruros en el agua de bebida es benéfica o perjudicial dependiendo de la concentración en la que se presenta. El consumo prolongado de fluoruros disueltos en concentraciones que exceden las permitidas por las diferentes normatividades pueden causar trastornos como: fluorosis dental, fluorosis esquelética, trastornos gastrointestinales, disfunción renal y efectos tóxicos como anemia, nefropatías, trastornos gastrointestinales, hiperactividad tiroidea, modificaciones en el metabolismo de calcio, daños cerebrales fetales, daño pulmonar, esterilidad funcional, hipertrofia e hiperplasia en el músculo esquelético y lesiones patológicas en la tráquea [WHO, 2002; Cicek *et al.*, 2005; Eren *et al.*, 2005; Yildiz y Oral, 2006].

En México son varios los estados que tienen fuentes de abastecimiento de agua contaminadas con Flúor en concentraciones superiores al límite permisible que marca la Modificación de la NOM-127-SSA1-1994 realizada en el año 2000, y que es de  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$ , estas entidades son: Baja California, Chihuahua, Coahuila, Durango, Sonora, Tamaulipas, Zacatecas, Aguascalientes, Guanajuato, San Luis Potosí, Michoacán y Jalisco [Pérez *et al.*, 2007; Trejo y Bonilla, 2001; De Victorica, 2002].

Actualmente las tecnologías utilizadas a nivel internacional para la remoción de flúor se clasifican en cuatro tipos que son: adsorción, precipitación química, intercambio iónico sobre resinas poliméricas y procesos de membrana.

En base a lo anteriormente descrito se decidió evaluar diferentes tecnologías, principalmente la adsorción y coagulación química para la remoción de fluoruros, utilizando un agua problema que además de exceder la concentración de flúor permitida por la normatividad mexicana, presente diferentes aniones que pueden intervenir en la eficiencia de remoción de nuestro principal contaminante a remover. Con este objetivo se utilizó el efluente de la planta potabilizadora “La Herradura” de la Junta Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de la Ciudad de Celaya, Guanajuato. En esta planta se le da tratamiento al agua extraída de un pozo para remover el arsénico que contiene. El proceso al que se le somete es de coagulación química con hierro más microfiltración, sin embargo, aunque el efluente de la planta cumple perfectamente el límite permisible de  $0.025 \text{ mg/L}$  de arsénico que establece la NOM 127, el proceso ahí aplicado no remueve fluoruros.

Si bien cualquiera de las tecnologías anteriormente citadas tiene eficiencias satisfactorias, también tienen limitaciones en términos de sus altos costos de inversión y mantenimiento.

---

## **CAPITULO 2      OBJETIVOS**

### **2.1   Objetivo general**

Realizar una evaluación a escala laboratorio de tecnologías actuales y no convencionales para remoción de fluoruros en agua para consumo humano, incluyendo aspectos técnicos y económicos, con la finalidad de desarrollar y/o adaptar soluciones a nivel nacional que permitan dar respuesta a un problema cada vez más presente en fuentes de agua para consumo humano.

### **2.2   Objetivos específicos**

Estudio del estado del arte de las tecnologías de remoción de fluoruros del agua.

Con base en el estudio del estado del arte realizado previamente, seleccionar tecnologías de remoción de fluoruros del agua, potencialmente aplicables en México, para evaluarlas técnica y económicamente a través de estudios que deberán efectuarse a escala laboratorio.

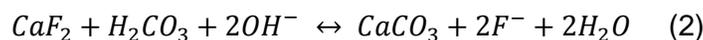
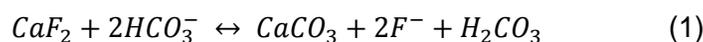
## CAPITULO 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 3.1 Química del Flúor en medio acuoso

El flúor es el elemento más electronegativo de todos los elementos de la naturaleza, a lo cual se debe su gran reactividad. En condiciones normales es un gas diatómico ( $F_2$ ) amarillo pálido, pero por lo general no suele encontrarse en esta forma en la naturaleza debido a que es muy reactivo químicamente y se combina con todos los otros elementos, excepto los gases inertes.

Los fluoruros están presentes en las fuentes de suministro de agua como iones fluoruro ( $F^-$ ), debido a su disociación casi completa. La proporción no disociada se encuentra entre  $10^{-18}$  y  $10^{-30}$  de  $F^-$  en un intervalo de pH de 6 a 9, comúnmente encontrado en las fuentes de agua, y cuando se incluye el impacto de la dureza del agua sobre la disociación, la proporción de  $F^-$  libre se encuentra alrededor del 91% para aguas muy duras y a más de 99% para aguas blandas. En términos de química y biodisponibilidad no hay diferencia entre fluoruros agregados o fluoruros naturales. La química del ión  $F^-$  es muy similar a la del ión hidroxilo ( $OH^-$ ), por lo que el intercambio entre estos dos iones es muy común en la naturaleza. El efecto de los principales cationes, como el calcio y magnesio que dan la dureza al agua y el sodio, sobre la especiación química y la biodisponibilidad de fluoruros, es muy pequeña [Maguire *et al.*, 2005].

El contenido de fluoruros en el agua superficial y en el agua subterránea se encuentra asociado con numerosos tipos de depósitos minerales y lechos rocosos, de los más relacionados con el flúor son: la fluorita ( $CaF_2$ ), apatita ( $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ ), fluoroapatita ( $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ ) y criolita ( $Na_3AlF_6$ ). El agua superficial rica en bicarbonato, al ser filtrada de manera natural a través de los lechos minerales, interactúa provocando la emisión de fluoruros debido a las siguientes reacciones químicas [Krishna *et al.*, 2010].

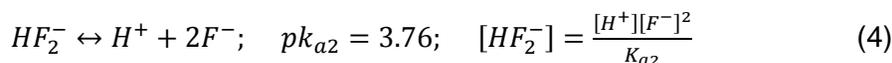
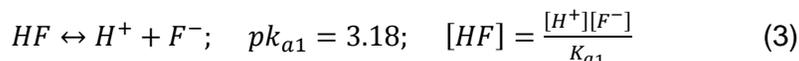


Por lo que al ponerse en contacto el agua con dichas rocas las va disolviendo en mayor o menor grado encontrándose en algunos casos agua con concentraciones de flúor que sobrepasan los límites máximos permisibles para el consumo humano [Krishna *et al.*, 2010].

En otros casos, la contaminación puede ser antropogénica debido a los complejos que forma el flúor con elementos como el silicio, aluminio y boro. Estos compuestos pueden existir en el agua debido al uso de compuestos fluorados por las industrias como por ejemplo la industria de fundición del aluminio, industria del vidrio, de la manufactura de fertilizantes y de pesticidas [González, 2009; Susheela, 1999].

Diversas investigaciones han podido comprobar que los F<sup>-</sup> ingeridos a razón de 1 mg/día son benéficos para el desarrollo dental y para la calcificación de los tejidos duros del cuerpo [Pérez T. *et al.*, 2007]. Existen diversas vías por las cuales el flúor puede ingresar al organismo: el agua de consumo, sal de cocina, harina, leche, té, pastas dentífricas, enjuagues bucales, medicamentos, entre otros.

El flúor tiene diferentes especies en el agua, incluyendo las siguientes: HF, HF<sub>2</sub><sup>-</sup> y F<sup>-</sup>. Las reacciones de desprotonación del HF y HF<sub>2</sub><sup>-</sup> son [Yullin *et al.*, 2009]:



Debido a que el fluoruro disuelto total es el siguiente:

$$F_D = [HF] + 2[HF_2^-] + [F^-] \quad (5)$$

la concentración de iones fluoruro se expresa como:

$$[F^-] = \frac{\sqrt{\{K_{a2}([H^+] + K_{a1})\}^2 + 8K_{a1}^2 k_{a2} [H^+] F_D - K_{a2}([H^+] + K_{a1})\}}}{4k_{a1} [H^+]} \quad (6)$$

Basados en las ecuaciones (3)-(6) se puede calcular las fracciones de HF, HF<sub>2</sub><sup>-</sup> y F<sup>-</sup> en una solución acuosa, en función del pH y la concentración total de fluoruro disuelto.

Resultados de especiación basados en la concentración total de flúor indican que, en general, HF es la especie dominante en un intervalo de pH de 1 a 3.18, mientras que F<sup>-</sup> es la especie dominante a pH por encima de 3.18. La fracción de especies de HF<sub>2</sub><sup>-</sup> aumenta con el aumento de la concentración de fluoruro total. Sin embargo, si el fluoruro disuelto total es menor de 10 mg/L, la máxima fracción de HF<sub>2</sub><sup>-</sup> es inferior al 0.5%.

Por lo tanto, la unión del fluoruro con un tipo de sitio de superficie se expresa mediante las siguientes ecuaciones [Yullin *et al.*, 2009]:



Donde:

$$[F^-] = \frac{K_{a1}F_D}{K_{a1} + [H^+]} = \alpha_1^F F_D \quad (8)$$

Donde S representa el ión metálico expuesto por el adsorbente y F<sub>D</sub> el fluoruro disuelto total.

### 3.2 Efectos a la salud por la presencia de fluoruros en agua

El flúor es un elemento esencial y componente importante en la estructura de huesos y dientes. La presencia de fluoruros en el agua de bebida es benéfica o perjudicial dependiendo de la concentración en la que se presenta.

El agua de bebida es una de las fuentes principales de fluoruros para el cuerpo humano [González, 2009]. Sin embargo, la exposición a fluoruros puede inhibir la síntesis de proteínas para activar la producción de superóxidos e inducir otros cambios en el metabolismo celular [Refsnes *et al.*, 2003]. El consumo prolongado de fluoruros disueltos en concentraciones que exceden las permitidas por las diferentes normatividades pueden causar trastornos como: fluorosis dental, fluorosis esquelética,

trastornos gastrointestinales, disfunción renal y efectos tóxicos como anemia, nefropatías, trastornos gastrointestinales, hiperactividad tiroidea, modificaciones en el metabolismo de calcio, daños cerebrales fetales, daño pulmonar, esterilidad funcional, hipertrofia e hiperplasia en el músculo esquelético y lesiones patológicas en la tráquea, así como daños a los diferentes ambientes como el acuático y vegetal principalmente [WHO, 2002; Cicek *et al.*, 2005; Eren *et al.*, 2005; Yilditz y Oral, 2006].

El  $F^-$  es un ión tóxico acumulativo con el potencial de incrementar la masa esquelética. Se incorpora en los huesos y reemplaza el  $OH^-$  en la apatita. La fluoroapatita es menos soluble, más compacta y lentamente lleva a cabo el remodelado óseo. Los fluoruros estimulan la proliferación de las células óseas por inhibición directa de la actividad de la fosfatasa ácida osteoblástica y prolongando o estimulando las señales mitógenas de los factores de crecimiento [Yilditz y Oral, 2006]. Una excesiva exposición de ellos a largo plazo, da como resultado una enfermedad ósea no neoplásica, específicamente, fluorosis esquelética y fracturas óseas [WHO, 2002]. La Tabla 3-1 presenta las fases de desarrollo de la fluorosis en el esqueleto.

Estos padecimientos se manifiestan con dolores esporádicos, endurecimiento de las articulaciones, osteoesclerosis de la pelvis y la columna (fase clínica inicial), pasando por dolores articulares crónicos, síntomas artríticos, calcificación de ligamentos, osteoesclerosis agravada, con o sin osteoporosis de los huesos largos, hasta producir en la fase avanzada severa limitación de los movimientos articulares, calcificación de ligamentos del cuello, columna vertebral, deformidades invalidantes de la columna y articulaciones principales, compresión de la médula espinal y defectos neurológicos [Pouche y Rigalli, 2007].

La mayoría de los expertos en fluorosis esquelética convienen que la ingestión de 20 mg de flúor por día, durante 20 años o más, puede causar fluorosis esquelética avanzada. La dosis de 2-5 mg de flúor por día puede causar las etapas preclínicas y clínicas [Pouche y Rigalli, 2007].

Tabla 3-1. Fases del desarrollo de la fluorosis del esqueleto [Pouche y Rigalli, 2007]

Fase	F óseo ppm	Síntomas y signos
Hueso "normal"	500-1000	
Fase preclínica	3500-5500	Asintomática, aumento apenas detectable de la masa ósea
Fase clínica I	6000-7000	Dolores esporádicos, endurecimiento de articulaciones, osteoesclerosis de la pelvis
Fase clínica II	7500-9000	Dolores articulares crónicos, síntomas artríticos, calcificación de ligamentos, osteoesclerosis agravada, con o sin osteoporosis de los huesos largos.
Fase III, avanzada	>9000	Limitación del movimiento articular, calcificación de ligamentos del cuello, columna vertebral, deformidades invalidantes de la columna y articulaciones principales, compresión de la médula espinal y efectos neurológicos.

La fluorosis dental es una hipoplasia del esmalte dental inducida por la ingestión excesiva de fluoruros durante la etapa pre y post eruptiva del órgano dentario [Pérez T. *et al.*, 2007]. En la fluorosis dental se observan manchas dentales blancas y amarillas que eventualmente se pueden tornar cafés. La fluorosis dental no solamente involucra un problema cosmético, sino un serio problema social también, en términos de autoestima y relaciones interpersonales [Rao, 2003]. De acuerdo con los estudios epidemiológicos, una persona presentará fluorosis dental si cuando tiene menos de 12 años de edad ingiere agua con más de 1.5 mg/L en forma crónica (por más de un año) [Trejo *et al.*, 2008].

Otros estudios de riesgo indican [Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR, 1993], que una persona puede ingerir hasta 0.06 mg/Kg/día (valor del NOAEL, por sus siglas en inglés, No

Observed Adverse Effects Level) sin sufrir ningún daño a su salud, y a partir de 0.48 mg/Kg/día (valor del LOAEL, por sus siglas en inglés, Lowest Observed Adverse Effects Level), tendrá daños con seguridad si la exposición es crónica.

En la Tabla 3-2 se muestran los efectos del fluoruro en la salud humana:

Tabla 3-2 Efectos causados por el flúor en el humano

Concentración de flúor (mg/L)	Efectos
<1.0	Límite seguro
1.0-3.0	Se produce la fluorosis dental (decoloración, manchas y picaduras de los dientes)
3.0-4.0	Problemas en los huesos y articulaciones
4.0-6.0 y mayor	Deformidades en los huesos de la rodilla y la cadera y finalmente parálisis haciendo que la persona no pueda caminar o estar de pie en postura erguida, fluorosis invalidante.

### 3.3 Normatividad respecto a la concentración de fluoruros en agua para consumo humano

En la República Mexicana el contenido de fluoruros en el agua para consumo humano está regulado por las siguientes normas:

**NOM-127-SSA1-1994, modificada en el año 2000:** Establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional. Para el caso de fluoruros establece como límite permisible una concentración de 1.5 mg/L en el agua para uso y consumo humano.

**NOM-041-SSA1-1993:** Establece las especificaciones sanitarias del agua purificada envasada con el fin de reducir los riesgos de transmisión de enfermedades gastrointestinales y las derivadas de su consumo. Estableciendo como límite máximo una concentración de 0.7 mg/L de fluoruros en el agua purificada envasada.

**NOM-201-SSA1-2002:** Establece las disposiciones y especificaciones sanitarias que deben cumplir el agua y hielo para consumo humano envasados y a granel, excepto la que es consumida directamente de los sistemas de abastecimiento. Para el caso de fluoruros establece como límite máximo una concentración de 1.5 mg/L.

Las autoridades médicas recomiendan un consumo total diario de 0.05 mg/Kg de peso corporal de fluoruros [Arbab y Foray, 2005]. Mientras que el comité de expertos en Salud Oral y Uso de Fluoruros de la OMS recomienda un intervalo más conservador de 0.5-1.5 mg/L de fluoruros en el agua de bebida. La European Community Regulations ha establecido un intervalo de 0.7-1.5 mg/L [Rao, 2003].

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA por sus siglas en Inglés) promulga mediante su regulación primaria un Nivel Máximo de Contaminante (MCL) para flúor en aguas de bebida de 4.0 mg/L, y al mismo tiempo fija en su regulación secundaria (no exigible) un Nivel Máximo de Contaminante Secundario (SCMLs) de 2.0 mg/L para proteger a los consumidores frente a objeciones sobre fluorosis dental. Así, mientras los sistemas de distribución de agua no están obligados a reducir el nivel de flúor si exceden los 2 mg/L, sí se requiere que se notifique al público que los niños probablemente desarrollen una fluorosis dental. Para llegar a esta definición, la USEPA se basa en que la fluorosis dental es un efecto cosmético y no un efecto adverso para la salud.

Las guías de calidad de agua de bebida en Canadá fijan una concentración máxima aceptable (MAC) para flúor de 1.5 mg/L, sin embargo se aclara en una nota anexa a dichas guías que se recomienda que la concentración de flúor sea ajustada entre 0.8 a 1.0 mg/L, el cual es el intervalo óptimo para el control de las caries dentales.

### 3.4 Fuentes de abastecimiento de agua en México contaminadas por fluoruros

En la República Mexicana el problema de concentraciones elevadas de flúor en el agua de consumo humano ha sido plenamente identificado en los estados de Baja California, Chihuahua, Durango, Sonora, Tamaulipas, Zacatecas, Aguascalientes, Guanajuato, San Luis Potosí y Jalisco [Pérez T. *et al.*, 2007; Trejo y Bonilla, 2001; De Victorica, 2002].

En un muestreo en los Altos de Jalisco se encontraron concentraciones de fluoruros entre 0.1 y 17.7 mg/L y el 45% de las muestras de agua excedieron la normatividad mexicana. Los valores estimados de exposición a fluoruros fueron de 0.04 a 1.8 mg/Kg/día [Hurtado y Gardea, 2005].

Por otra parte en San Luis Potosí se realizó un monitoreo de 52 pozos, en los cuales se encontraron concentraciones de fluoruros de entre 3 y 4 mg/L en el 44% de ellos, de 1 a 2 mg/L en el 17%, de 0.7 a 1.0 mg/L en el 16% y de menos de 0.7 mg/L en el 23% del total de los pozos estudiados [Loyola y Pozos, 1998].

En Hermosillo Sonora se registraron concentraciones de fluoruros en el agua de bebida de 2.77, 0.78 y 0.54 mg/L. El agua consumida aportó el 63% del flúor total de la dieta en niños de entre 8 y 9 años de edad. De estos el 32% mostró un valor de ingestión de fluoruros por arriba del recomendado (0.6 mg/L) [Grijalva *et al.*, 2001].

En el Valle del Guadiana que comprende la ciudad de Durango, el agua de bebida proviene de fuentes subterráneas, las cuales llegan a presentar concentraciones de fluoruros que varían en un intervalo de 1.5 hasta 5.11 mg/L. El 84% de los pozos que suministran agua de bebida a los habitantes del Valle de Guadiana excedieron el límite máximo de concentración de fluoruros estipulado por las normas mexicanas e internacionales [Alarcón *et al.*, 2001].

En la ciudad de Aguascalientes, en un estudio realizado en el 2001 en el acuífero del Valle de Aguascalientes, se encontró que la concentración media mínima de fluoruros en el agua potable fue de 0.53 mg/L, mientras que la concentración media máxima fue de 11.31 mg/L. De los 73 pozos estudiados, el 58% presentaron concentraciones menores o iguales a 1.5 mg/L mientras que el 42% restante presentaron concentraciones que oscilan entre 1.51 y 4.5 mg/L [Trejo y Bonilla, 2001].

En la Figura 3-1 se presenta un mapa de la República Mexicana en el que se localizan los acuíferos en los que se han detectado concentraciones de fluoruros mayores a 1.5 mg/L, la información presentada está actualizada al año 2004.



**Figura 3-1 Mapa de localización de acuíferos en México cuya concentración de fluoruros es mayor a 1.5 mg/L. Cortesía de la Gerencia de Aguas Subterráneas de la CONAGUA.**

### 3.5 Estado del arte de las tecnologías de remoción de fluoruros del agua

En los últimos años se han desarrollado investigaciones enfocadas a procesos que permiten la remoción de flúor contenido en agua para consumo humano.

Las tecnologías utilizadas actualmente a nivel internacional para la remoción de flúor se clasifican en cuatro tipos que son: adsorción, precipitación química, intercambio iónico sobre resinas poliméricas y procesos de membrana.

Para el proceso de adsorción se han utilizado alúmina activada, alúmina activada a partir de pseudoboehmita, carbón de hueso, hidroxapatita sintética, óxidos de hierro, hidróxidos férricos granulares, rocas de fósiles marinos tratadas con sulfato de aluminio, entre otros.

Para el proceso de precipitación suelen utilizarse sales de aluminio o hidróxido de calcio.

Los procesos de remoción física involucran la ósmosis inversa, electrodiálisis y nanofiltración.

Si bien cualquiera de las tecnologías anteriormente citadas tiene eficiencias satisfactorias, también tiene limitaciones en términos de sus altos costos de inversión y mantenimiento.

#### 3.5.1 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente [Cooney, 1998]. Los métodos de adsorción son relativamente simples, económicos y adecuados para el tratamiento de agua potable, especialmente para las pequeñas comunidades [Yullin *et al.*, 2009].

Teóricamente la adsorción de fluoruro sobre las partículas sólidas, normalmente se lleva a cabo en los siguientes pasos [Mohapatra *et al.*, 2009]:

1. La difusión o el transporte de iones fluoruro hacía la superficie y al interior del material sólido poroso, desde el seno del líquido, a través de la capa límite que rodea la partícula adsorbente;
2. Adsorción de iones fluoruro en las superficie y en los microporos de las partículas;
3. Los iones flúor adsorbidos probablemente se intercambian con elementos estructurales de las partículas adsorbentes, en función de la química de los sólidos, o los iones fluoruros adsorbidos se transfieren a las superficies internas de los materiales porosos (difusión intra-partícula).

La evaluación de un adsorbente, para efectos prácticos, requiere la capacidad de adsorción en soluciones diluidas, pH, tiempo para la remoción del contaminante, la factibilidad de regeneración, la capacidad del medio en presencia de otros aniones y cationes, y finalmente el costo global que implica el proceso.

Las características y condiciones a continuación descritas pueden afectar la capacidad y velocidad de adsorción:

- ✓ Características fisicoquímicas del agente adsorbente
- ✓ Características del agente adsorbible (adsorbato)
- ✓ Características de la fase líquida

### **3.5.1.1 Características fisicoquímicas del adsorbente**

Existen diversos adsorbentes que pueden incluir materiales naturales, acondicionados o sintéticos. El desempeño de todos ellos depende de algunas características como son tamaño de poro, área superficial, composición química de la superficie principalmente. A continuación se describen brevemente estas características. Debido a que el carbón activado es el adsorbente mayormente usado algunas de las características se definen tomando como base este material.

#### **Tamaño de poro**

El carbón exhibe dos distintas estructuras cristalinas (1) capas ordenadas y paralelas, tales como el grafito o el diamante o (2) un patrón aleatorio de eslabones cruzados, los cuales dan propiedades de fortaleza y alta porosidad. La distribución del tamaño de estos poros llega a ser un criterio importante

en la selección de un material adsorbente ya que dependiendo de este factor, se pueden atrapar moléculas de menor o mayor tamaño [ACS, 2001].

Se pueden distinguir tres tipos de poro:

1. Microporos ( $r_p < 10$  a  $20 \text{ \AA}$ )
2. Mesoporos ( $10-20 \text{ \AA} < r_p < 100 \text{ \AA}$ )
3. Macroporos ( $100 \text{ \AA} < r_p$ )

Donde  $r_p$  es el diámetro de poro.

El mayor porcentaje del área superficial se deriva de los microporos y de las regiones porosas transitorias de diámetro mediano. Se ha descubierto que, en el caso de fases líquidas y gaseosas, los microporos son más efectivos para atrapar moléculas pequeñas. El tamaño de mesoporo se ajusta mejor a la adsorción de especies moleculares más grandes, como por ejemplo, las moléculas que dan color.

### Área superficial

Para los carbones con predominio de microporos, el área superficial interna es increíblemente elevada. Muchos carbones activados tienen áreas internas que van de los 500 a los 2,000  $\text{m}^2/\text{g}$  y es esta enorme área la que les permite ser agentes adsorbentes efectivos. Dependiendo de su tamaño, todos los compuestos orgánicos serán adsorbidos selectivamente en los poros del carbón activado. El área de intercambio está ligada al grado de activación del carbón.

El área superficial interna de materiales porosos es determinada generalmente por la ecuación de BET derivada por Brunauer, Emmett y Teller. Esta ecuación describe la formación de multicapas de gas condensado lo cual ocurre cuando un gas adsorbible, tal como el nitrógeno, es puesto en contacto con el sólido poroso. En tal prueba normalmente se usa nitrógeno a la temperatura correspondiente al punto de ebullición atmosférico ( $-196^\circ\text{C}$  ó  $77^\circ\text{K}$ ). El área superficial es expresada generalmente en unidades de  $\text{m}^2/\text{g}$  de adsorbente.

### Dureza

La dureza de las partículas del carbón es un factor importante en la eficiencia del proceso de adsorción y se puede medir con el llamado número de abrasión. Este parámetro muestra la medida de la tendencia a resistir la abrasión. Ésta es una consideración importante para el sistema de

retrolavado y el manejo cualquier adsorbente, ya que si la partícula no resiste a la abrasión durante el retrolavado y la regeneración, se pierde una cantidad importante de material en el sistema, además, las partículas finas del carbón pueden causar problemas en el funcionamiento del lecho y la frecuencia de retrolavado será más elevada [Cooney, 1998].

### **Composición química de la superficie**

Las propiedades de adsorción no se determinan únicamente por la adsorción en el poro activado, sino que se deben también a las propiedades químicas de la superficie interna. Sobre la superficie del carbón activado se encuentran presentes elementos no carbonosos. La naturaleza específica de estos compuestos no carbonosos se determina por el material precursor y el proceso de activación. También pueden encontrarse en la superficie del carbón compuestos complejos de oxígeno e hidrógeno.

### **Propiedades superficiales de los adsorbentes**

La naturaleza de la superficie de los sólidos juega un papel crucial en la adsorción de las especies iónicas en la interfase sólido-líquido. En general los adsorbentes pueden dividirse en dos grupos, hidrófilos e hidrófobos. Los primeros tienen superficies con gran afinidad hacia el agua debido a la presencia de grupos polares. La carga superficial en los minerales es debida tanto a la tendencia de adsorber los iones en disolución como por la disociación de sus propios grupos hidroxilos superficiales.

El punto isoeléctrico o punto de carga cero (PZC por sus siglas en inglés) es otro factor importante en la eficiencia de los procesos de adsorción. Muchos adsorbentes son anfotéricos por lo que pueden desarrollar carga superficial positiva o negativa dependiendo del pH de la solución y en algún valor de pH desarrollarán un punto de carga cero donde la carga superficial es eléctricamente neutra [Hendricks, 2006]. Se denomina punto isoeléctrico al valor de pH en el cual la carga eléctrica neta de un compuesto o en este caso la carga superficial de un adsorbente es neutra. A valores de pH menores al punto isoeléctrico el adsorbente tiene una carga superficial neta positiva por lo que preferentemente adsorbe aniones. Por el contrario a valores de pH superiores al punto isoeléctrico la carga superficial neta del adsorbente es negativa por lo que predomina la adsorción de especies

positivas. La carga superficial se debe a la interacción entre los iones presentes en la solución, los grupos funcionales en la superficie del adsorbente y el pH.

### **3.5.1.2 Características fisicoquímicas del adsorbato**

La estructura molecular es importante ya que los componentes ramificados son menos adsorbibles que los lineales.

*Masa molecular:* Si la masa molar es alta es más adsorbible.

*Polaridad:* Si la molécula es no polar es mejor adsorbida.

*Solubilidad:* La eficiencia de adsorción aumenta cuando la solubilidad del contaminante disminuye y viceversa.

*Ionización:* Las moléculas no disociables son más adsorbibles.

### **3.5.1.3 Características que influyen sobre la adsorción**

A continuación se presentan algunas de las condiciones de operación y de diseño que llegan a afectar la adsorción.

*Concentración del sorbato:* La capacidad de adsorción es proporcional a la concentración del sorbato, debido a que concentraciones altas proveen fuerzas impulsoras de mayor magnitud para el proceso de adsorción.

*Adsorción competitiva:* Cuando existen multicompuestos en el interior de la solución, no todos los compuestos se eliminan con la misma velocidad de adsorción; por lo tanto, se tienen que proporcionar las condiciones adecuadas para remover el compuesto de interés.

*Valor de pH:* Con base a la carga superficial del adsorbente, la capacidad de adsorción de una especie varía en función del pH.

*Temperatura:* En general la eficiencia de la adsorción aumenta cuando la temperatura disminuye. A medida que aumenta la temperatura aumenta la movilidad de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, con lo cual aumenta la probabilidad de que escapen de esta superficie.

### 3.5.2 Adsorción empleando alúmina activada

Desde el año de 1930 se conoce que el contacto de agua que contiene flúor con alúmina activada produce una remoción del mismo.

La alúmina activada es un material poroso, el cual se puede preparar por diferentes métodos siendo su principal compuesto el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ). La capacidad de la alúmina para adsorber fluoruros depende de su forma cristalina, de su preparación y procesos de activación, la cual puede variar entre 1 y 12 mg/g dependiendo de las condiciones de funcionamiento [Leyva *et al.*, 2008]. Es un intercambiador anfotérico ya que puede intercambiar cationes y aniones. El punto isoeléctrico de la alúmina activada se sitúa en un intervalo de 6.2-8.9, por lo tanto removerá aniones por debajo de este pH y cationes por encima del mismo, la remoción óptima de flúor ocurre en un intervalo de pH de 5.5 y 6.5 [Mohapatra *et al.*, 2009].

La alúmina activada típica usada en el tratamiento de agua tiene tamaños de grano entre 0.3 y 0.6 mm y son mezclas de óxidos de aluminio amorfo y gama ( $\gamma-Al_2O_3$ ). Tienen áreas superficiales de 50 a 300  $m^2/g$  [Clifford en AWWA, 1991].

Diferentes investigaciones han reportado que la alúmina activada puede ser utilizada para remover también otros elementos tóxicos que a menudo coexisten con el fluoruro en las aguas subterráneas, como son el arsénico y el selenio [Yullin *et al.*, 2009].

La secuencia de selectividad de adsorción de aniones de acuerdo a Johnston y Heijnen (2002) sobre alúmina activada en el rango de pH de 5.5 a 8.5 es la siguiente:

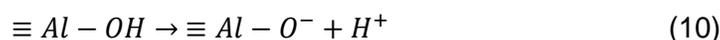
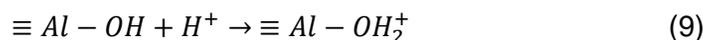


En Junio del 2009 comenzó a operar en Lordsburg, Nuevo México, una nueva planta de tratamiento de agua para cumplir con los requerimientos estatales y federales en cuanto al nivel máximo de

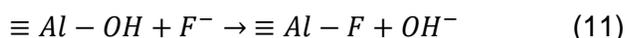
contaminante para flúor en el agua potable, que es de 4 mg/L. El sistema de tratamiento consiste de un sistema de adsorción con alúmina activada, tratamiento que reduce la concentración de flúor en agua potable. Antes de la construcción, la ciudad de Lordsburg reportó niveles de fluoruro de hasta 12 mg/L en algunos de los pozos de agua potable utilizados para su sistema público de agua.

### 3.5.2.1 Mecanismo de adsorción del fluoruro en alúmina activada

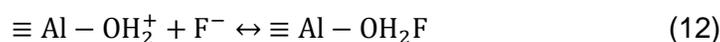
De acuerdo a lo reportado en la literatura por Leyva (2008), los sitios activos de la alúmina activada son los siguientes grupos superficiales:  $\equiv \text{Al} - \text{OH}_2^+$ ,  $\equiv \text{Al} - \text{OH}$  y  $\equiv \text{AlO}^-$ , donde  $\equiv$  representa la superficie de la alúmina activada. El primer y último grupo se forman cuando  $\equiv \text{Al} - \text{OH}$  es protonado y desprotonado de acuerdo a las siguientes reacciones:



El mecanismo de intercambio del ion fluoruro se produce en la superficie de la alúmina activada, de acuerdo a la siguiente reacción:



Cuando se presentan pH inferiores al PZC (punto isoeléctrico) de la alúmina activada, los grupos predominantes en la superficie de este material serán:  $\equiv \text{Al} - \text{OH}_2^+$ , por el contrario, pH superiores al PZC los grupos predominantes serán:  $\equiv \text{Al} - \text{O}^-$ . Es a pH inferiores al del PZC cuando el fluoruro en la solución se verá atraído por la superficie de la alúmina activada, debido a las fuerzas de atracción electrostáticas. Este mecanismo puede ser representado por la siguiente reacción [Leyva *et al.*, 2008]:



El mecanismo puede ser irreversible por la adsorción química del fluoruro en los sitios básicos, el cual puede ser representado por la siguiente reacción [Leyva *et al.*, 2008]:



### 3.5.3 Adsorción con carbón de hueso

El carbón de hueso es un material granular, negro y poroso. Está compuesto principalmente por fosfato de calcio (57 a 80%), carbonato de calcio (6 a 10%) y carbón activado (7 a 10%). En contacto con el agua tiene capacidad de adsorber gran cantidad de sustancias que provocan color, olor o sabor, y tiene afinidad específica para remover fluoruros del agua. Es el agente defluorador del agua más antiguo, fue usado en los Estados Unidos de América entre los años cuarentas y sesentas, cuando este material era altamente disponible comercialmente por su uso a gran escala en la industria azucarera [Fawell *et al.*, 2006].

El proceso de adsorción de fluoruros en huesos carbonizados para tratamiento de agua potable tiene sus orígenes desde 1953 [Medellin *et al.*, 2007]. Sin embargo, este proceso fue abandonado debido a los altos costos del adsorbente y de los productos químicos utilizados para la regeneración, así como por el mal sabor del agua tratada. A través de los años se han fabricado carbones de hueso que cumplen con la calidad y cantidad necesaria para poder potencializar dicho proceso.

La adsorción de los fluoruros en el carbón de hueso se lleva a cabo debido a que en la apatita ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaCO}_3$ ), el ion carbonato es remplazado por el ion flúor para dar la fluorapatita insoluble; el mismo papel de intercambiador de iones desempeña la hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) (en el que el  $\text{CaCO}_3$  es reemplazado por  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

Para la producción del carbón de hueso se utilizan huesos molidos y desgrasados de ganado principalmente vacuno. Un producto similar al carbón de hueso es la apatita sintética, la cual se obtiene de una mezcla de cal y ácido fosfórico.

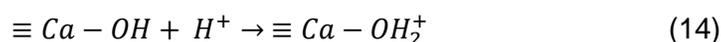
Para llevar a cabo la regeneración del material suelen utilizarse soluciones de hidróxido de sodio, convirtiendo la fluorapatita nuevamente en hidroxiapatita eliminando el flúor como fluoruro de sodio soluble.

En el 2006 el organismo operador INTERAPAS en San Luis Potosí y el CIDETEQ, analizaron diferentes tecnologías para la remoción de flúor, por lo cual instalaron en el pozo Muñoz un sistema

de filtración con lechos empacados de carbón activado hidroxiapatita, esta tecnología fue desarrollada por el Departamento de Tecnología Ambiental del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), de la ciudad de Querétaro [INTERAPAS, 2006].

### 3.5.3.1 *Propiedades de superficie del carbón de hueso*

Los centros básicos y ácidos se forman por la protonación y desprotonación de los grupos hidroxilo de la superficie de la hidroxiapatita. Este mecanismo es representado por las siguientes reacciones [Medellin *et al.*, 2007]:



Donde  $\equiv$  representa la superficie de la hidroxiapatita. Por otra parte, algunos de los grupos oxigenados unidos al carbono también pueden ser desprotonados y protonados para formar sitios ácidos y básicos.

La carga superficial en el carbón de hueso es debida a las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales en la superficie del carbón de hueso. Cuando el pH de la solución es inferior al PZC la superficie se encontrará cargada positivamente y de manera inversa será su comportamiento, su carga será neutra cuando el pH sea igual al PZC. Medellín (2007) estimó que el PZC del carbón de hueso es aproximadamente 8.4.

### 3.5.3.2 *Tratamientos previos del hueso*

La preparación del carbón de hueso es primordial para obtener un producto que tenga altas capacidades de adsorción y que no proporcione olor ni sabor al agua.

Son dos los tratamientos que suelen utilizarse para el tratamiento del hueso los cuales son:

- ✓ Con hidróxido de sodio.

Se aconseja primero desengrasar, cubriendo el hueso con hidróxido de sodio en una concentración del 20 al 30%, calentando a una temperatura no mayor de 50°C durante 30 minutos. Posteriormente se debe lavar y neutralizar con ácido clorhídrico diluido. Esta operación se repite si aún permanece alto el contenido de grasa. En este procedimiento suele perderse hasta un 70% del material, además de requerir un gran volumen de solución de hidróxido de sodio.

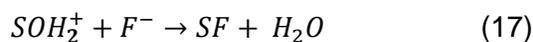
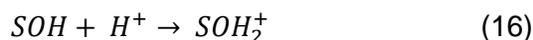
✓ Térmico

En este procedimiento el hueso se somete a la incineración a temperaturas entre 350 y 700°C con diferentes tiempos de exposición. Trabajar con temperaturas mayores llega a modificar la estructura fisicoquímica perdiendo los grupos activos que le dan la capacidad de intercambio, transformándolo en un material totalmente inactivo e irreversible.

### 3.5.4 Adsorción con óxidos de hierro

Actualmente se han desarrollado hidróxidos férricos granulares (GFH), es decir FeO(OH), el cual ha resultado un adsorbente eficiente para la remoción de arsénico, vanadio y flúor. El factor más importante que controla la adsorción de iones en la superficie del óxido es el pH de la solución, alcanzando las mejores remociones con valores de pH entre 3 y 6.5, la capacidad de adsorción decrece si el valor de pH aumenta [Yullin *et al.*, 2009].

Yao-Hui (2010) describe la adsorción del fluoruro en los óxidos metálicos mediante las siguientes reacciones:



La reacción completa es:



Donde S representa el ion metálico expuesto por el adsorbente.

### 3.5.5 Precipitación química

El método para remoción de fluoruros de aguas residuales industriales, generalmente involucra un proceso de precipitación química. Los fluoruros se remueven por adición de un compuesto alcalino tal como cal o cal hidratada, para ajustar el pH del agua hasta el punto donde los fluoruros exhiben la mínima solubilidad. Posteriormente, los fluoruros precipitados se remueven por técnicas de separación líquido-sólido, tales como la sedimentación y la filtración [Aldaco *et al.*, 2005]. Grzmil y Wronkowski (2006) determinaron la influencia del pH y de algunos cationes polivalentes como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  sobre el grado de separación de fluoruros, encontrando un efecto inhibitorio de los iones de aluminio sobre el grado de precipitación de fluoruros en forma de  $\text{CaF}_2$  a partir de una solución con pH de 2 a 3.

Los precipitantes más eficientes entre los compuestos de calcio son:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La precipitación de fluoruros procede más eficientemente a partir de una mezcla de reacción a  $\text{pH} > 6$  y a una relación molar de  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}$  igual a 2.5:1 [Grzmil y Wronkowski, 2006].

### 3.5.6 Coagulación química

La coagulación química, utilizando como agente coagulante al sulfato de aluminio, reduce eficientemente los niveles de fluoruros a valores aceptables para el agua de bebida, pero requiere de grandes cantidades de sulfato de aluminio para lograrlo, ocasionando que el agua tratada contenga una alta concentración de sulfato disuelto. El pH para remoción de flúor por coagulación pareciera tener requerimientos óptimos; para una adecuada floculación con sulfato de aluminio, este valor se encontraría entre 5.5 a 7.0. Las limitaciones de este método, como ocurre con el ablandamiento químico, son las grandes cantidades de lodo que se generan.

#### 3.5.6.1 Proceso Nalgonda (Fawell *Opcit.*)

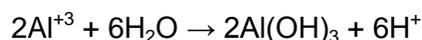
Una variante de este método es el llamado Nalgonda que ha sido aplicado a nivel domiciliario y para tratar agua para comunidades pequeñas. El proceso Nalgonda fue adaptado y desarrollado en la India por el Instituto Nacional de Investigación en Ingeniería Ambiental (NEERI por sus siglas en México, 2011

inglés). El proceso se basa en el uso de sulfato de aluminio para realizar coagulación-floculación y sedimentación. Durante la etapa de floculación, micropartículas de diferentes tipos, además de aniones como el fluoruro son removidos parcialmente por interacciones electrostáticas con los flóculos. Las reacciones que suceden en todo el proceso son las siguientes:

Disolución del coagulante



Precipitación de hidróxido de aluminio



Co-precipitación (producto indefinido, no estequiométrico)



Comparado con la coagulación con fines de clarificación, en este proceso de remoción de fluoruros la dosis de sulfato de aluminio es mucho más alta. Con frecuencia es necesaria la adición de cal para ajustar el pH y completar la precipitación del aluminio. Se agrega un exceso de cal con el objetivo de proporcionar sólidos al agua que permitan una mejor formación de los flóculos de tal forma que puedan ser removidos por sedimentación. El agua tratada puede ser decantada y es necesario filtrarla como una etapa de pulimento para evitar que flóculos de hidróxidos de aluminio vayan en el agua tratada. No obstante el hecho de que este proceso ha sido aplicado ampliamente éste no ha demostrado ser el método de remoción a elegir principalmente por las siguientes razones:

- La eficiencia del tratamiento es limitada a aproximadamente el 70%, por lo que es menos conveniente para aguas crudas con concentraciones de fluoruros medias y altas.
- Se requieren altas dosis de sulfato de aluminio que pueden llegar a ser hasta de 1200 mg/L, lo que provoca una alta concentración de sulfatos en el agua tratada. Así como una alta producción de lodos.
- Existe el riesgo de sobrepasar la concentración permisible de 0.2 mg/L de aluminio en el agua tratada, que es el valor que recomienda la NOM-127-SSA1-1994.

### **3.5.7 Procesos de membrana.**

Los procesos de membrana comprenden la ósmosis inversa, la nanofiltración, la diálisis y la electrodiálisis.

#### **3.5.7.1 Ósmosis inversa (OI)**

Es uno de los procesos de separación, cuya fuerza de impulsión es la presión, pero a diferencia de la Ultrafiltración (UF) y la Microfiltración (MF), en la ósmosis la separación del soluto no es debida al tamaño del mismo, ya que no se trata de un proceso de filtración sino de un mecanismo de disolución-difusión. Produce agua de extremadamente alta pureza ya que retiene la gran mayoría de sales disueltas, siendo la mayor desventaja el alto porcentaje de agua de rechazo en este proceso se vierten de tres a cinco litros de agua por cada litro de agua depurada obtenida, además de que el agua tiene que ser remineralizada para que no sea corrosiva y que contenga los minerales necesarios para ser utilizada para el consumo humano.

La técnica de Ósmosis inversa es la que tiene el mayor poder de retención, logrando hasta un 98% de rechazo del ión fluoruro, no permitiendo el paso de las sales monovalentes disueltas del orden de hasta los 10 Å. En el caso del NaCl llega hasta el 99.9% de retención, y en la retención de compuestos de bajo peso molecular dependerá de la naturaleza y estructura de la membrana. Se ha observado que el rechazo de ión fluoruro en efluentes industriales puede ser mayor al 98% cuando se aplica ósmosis inversa [Ndiaje *et al.*, 2005].

#### **Aplicaciones**

- ✓ Desalinización de aguas
- ✓ Concentración de azúcares, leche y zumos de frutas
- ✓ Tratamiento de aguas

#### **Ventajas**

- ✓ Permiten la eliminación de todos los iones contaminantes inorgánicos y la mayoría de los iones disueltos

- ✓ Son relativamente insensibles a flujos y niveles de sólidos disueltos totales y así, apropiado para sistemas pequeños con alto grado de fluctuación estacional en la demanda de agua
- ✓ La ósmosis inversa opera sin interrupciones y en continuo
- ✓ Se eliminan también bacterias y partículas
- ✓ La simplicidad en la operación y en la automatización permite la menor atención del operador y hace a la ósmosis adecuada para aplicaciones en sistemas pequeños

### Desventajas

- ✓ Las membranas son propensas al ensuciamiento
- ✓ Alta inversión de capital y costos de operación
- ✓ Importancia de la presión osmótica que se opone a la presión aplicada
- ✓ Manejo de aguas residuales (solución de salmuera) es un problema potencial
- ✓ En algunos casos se requiere un alto nivel de pre-tratamiento
- ✓ Umbral de corte de las membranas no muy bien definido
- ✓ El alto volumen de agua de rechazo que se genera

### 3.5.7.2 Nanofiltración (NF)

La nanofiltración hace uso del mismo principio global que la ósmosis inversa. Las membranas de nanofiltración tienen poros ligeramente mayores que las usadas en la ósmosis inversa y por lo tanto ofrecen menos resistencia al paso del solvente y de los solutos. Como consecuencia requiere presiones menores, requerimientos de energía también menores y la remoción de solutos es menos exhaustiva además de que las velocidades de flujo son más altas. La selectividad de la nanofiltración en relación a la ósmosis inversa es una ventaja. Actualmente se realizan investigaciones para tratar de entender el mecanismo de la retención de solutos para facilitar la producción de membranas con objetivos de remoción definidos, es decir selectivas, así como para encontrar las condiciones óptimas para la remoción. La retención de los solutos es atribuido principalmente a los efectos de carga y estéricos, y aunque el fluoruro es un ion pequeño, éste es más hidratado que otros aniones monovalentes. Debido a su alta densidad de carga y al efecto estérico los fluoruros son más fuertemente retenidos en las membranas de nanofiltración que otros aniones monovalentes como los nitratos y cloruros.

### 3.5.7.3 Diálisis y electrodiálisis

El proceso de diálisis separa los solutos por transporte de los mismos a través de una membrana, más que usándola para retenerlos mientras el agua pasa a través de ésta como en la NF o en la OI. Los poros de la membrana son mucho menos restrictivos que los de la NF y el soluto puede ser conducido por el efecto Donnan, es el equilibrio que se produce entre los iones que pueden atravesar la membrana y los que no son capaces de hacerlo, así como por la aplicación de un campo eléctrico. Estudios realizados en procesos con diálisis Donnan, en sistemas de flujo a contracorriente en el que la membrana de intercambio aniónico fue cargada con cloruro de sodio y la alimentación con NaF 0.001 M junto con otras sales de sodio, se encontró que el ión fluoruro migró en el receptor como los otros iones migraron hacia la alimentación. Esta técnica se utilizó posteriormente con un agua que simulaba las características de un agua subterránea de África la cual presenta concentraciones >30 mg/L de F<sup>-</sup> y en presencia de otros iones problema, se obtuvo una concentración residual por debajo de 1.5 mg/L de F<sup>-</sup>. Posteriormente se realizaron estudios utilizando una combinación de diálisis con adsorción, empleando como medio adsorbente óxido de aluminio y óxido de circonio. De esta manera se logró mantener el flujo de alimentación, en donde la composición de cationes se mantuvo sin cambios, mientras que los aniones, con excepción de los cloruros, se eliminaron parcialmente y fueron sustituidos por iones Cl<sup>-</sup> dando una concentración de fluoruro de 1.5 mg/L [Mohapatra *et al.*, 2009].

En la Tabla 3-3 se presenta una recopilación de las diferentes tecnologías utilizadas para la remoción de fluoruros en agua para consumo humano.

Tabla 3-3 Tecnologías utilizadas para la remoción de fluoruros en agua para consumo humano

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
<b>Adsorción</b> <i>Alúmina activada-AA (óxido de aluminio calcinado)</i>	Fenómeno de superficie, intercambio iónico en el que se desplaza un anión (OH <sup>-</sup> ) que pasa a la solución y el flúor queda retenido temporalmente en la estructura de la AA. Se debe llevar a un pH específico (entre 5 y 6). A valores de pH>7 la capacidad de adsorción se verá afectada por los iones hidróxido y por los silicatos. Un pH<5 del agua disolverá la AA por lo que este hecho conduce a una pérdida del medio de adsorción. Estudios con una C <sub>i</sub> de 4 mg/L de flúor, altura del lecho 1.4 m, flux 6.05 gal/min ft <sup>2</sup> , presentaron una C <sub>f</sub> de flúor de 1 mg/L.	El proceso puede eliminar el fluoruro hasta en un 90%.  Es un tratamiento de bajo costo, presenta una gran facilidad de adquisición del material y de longevidad de regeneración.  Altamente selectiva para flúor y arsénico.  Si se utiliza CO <sub>2</sub> para acidificar el agua no hay incremento de los iones cloruros y sulfatos, por lo que se obtiene un agua de buen gusto.	Funciona en un rango estrecho de pH (5-6). La alta concentración de SDT puede resultar en la contaminación del lecho de alúmina. El proceso tiene baja capacidad de adsorción y se requiere de un tratamiento previo (acidificación). El bajar el pH con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , trae consigo un sabor desagradable del efluente por el alto contenido de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> . Secuencia de preferencia de aniones a pH 5.5 a 8.5: OH <sup>-</sup> > H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > Si(OH) <sub>3</sub> O <sup>-</sup> > F <sup>-</sup> > HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> >> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > I <sup>-</sup>	0.96 -5.97	\$18.90/m <sup>3</sup> US \$2.3/kg US\$ 5.85/kg	Alta	Trejo <i>et al.</i> , 1999; De Victorica <i>et al.</i> , 2002; Trejo y Hernández, 2007; Yullin <i>et al.</i> , 2009; Leyva <i>et al.</i> , 2008.

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
<i>Alúmina activada preparada a partir de pseudo-boehmita</i>	La alúmina activada está constituida principalmente por (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), con un área específica de 190 m <sup>2</sup> /g. Es ligeramente básica con un PCC de 7.8. Presenta su mayor capacidad de adsorción a pH de 4.0.	----	Su capacidad de adsorción depende del pH de la solución, disminuye al aumentar el pH. Se presenta una reducción en su capacidad de adsorción con un pH 3, debido disolución del aluminio.	pH 4= 2.68 pH 5= 1.95 pH 7= 1.25 pH 11= 0.38	No disponible	Se sintetiza a escala laboratorio en México	Leyva <i>et al.</i> , 2008
<i>Alúmina activada recubierta de dióxido de manganeso (MCAA)</i>	El MCAA puede remover el fluoruro de manera eficiente (hasta 0.2 mg/L) con un pH 7 en 3 h, con 8 g/L de dosis del adsorbente cuando se tiene presente una Ci de 10 mg/L de flúor.	Es un buen adsorbente gracias a su gran superficie, forma cristalina y por el proceso de activación. La mayor eficiencia se obtiene en un pH 5.5.	La capacidad de adsorción del MCAA disminuye con cada regeneración. La regeneración se realiza con soluciones de NaOH.	2.85	No disponible	----	Sushree y Raichur, 2008; Mohapatra <i>et al.</i> , 2009
<i>Alúmina activada recubierta con óxido de magnesio (MAAA)</i>	La alúmina fue impregnada con hidróxido de magnesio. Alcanzando remociones del 95% trabajando con una C <sub>i</sub> de 10 mg/L, tiempo de contacto 3 h.	Se pueden obtener buenas eficiencias a pH neutro. Sin embargo las mayores eficiencias se obtienen en un pH 4.	Se ve afectada la capacidad de adsorción por los iones bicarbonato y sulfato.	10.12	No disponible	----	Mohapatra <i>et al.</i> , 2009

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
<i>Residuos del proceso de manufactura del aluminio</i>	Trabajaron con una Ci de flúor=10 mg/L; tiempo de reacción=1 h, pH=7, dosis de adsorbente 16 g/L, logrando una remoción del 85%. Se debe tratar el material térmicamente a una temperatura <100 °C. El trabajar con un pH>10 disminuye la eficiencia de remoción.	Se obtienen eficiencias similares en un pH de 3-8.	La capacidad de adsorción se ve afectada por la presencia de iones bicarbonato.	332.5	No disponible	-----	Worku <i>et al.</i> , 2007
<i>Ceniza de cáscara de arroz recubierta con hidróxido de aluminio (RHA)</i>	El RHA tiene una estructura cristalina amorfa, con área superficial de 70-100 m <sup>2</sup> /g, contiene 85-95% de sílica, 4-12% de carbón y algunos residuos de óxidos metálicos. Se encontró que la concentración óptima de sulfato de aluminio para recubrir el material es 0.6 M.	Ventajas del RHA en comparación con la arena recubierta con hidróxidos metálicos son: el RHA es 9-10 veces más ligero y su superficie específica 20-30 veces mayor que la de arena. Es más eficiente que la alúmina, el carbón activado y el carbón de hueso.	Se debe de trabajar en un pH ácido (5 ±0.5), ya que se disminuye la capacidad del adsorbente en un pH más alcalino o neutro.	9-10	No disponible	Disponibile	Vivek y Kalyan, 2011

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
<i>Materiales carbonosos (carbón hueso)</i>	Afinidad del flúor con el fosfato tricálcico utilizando como material de intercambio hueso molido. La apatita ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaCO}_3$ ), el ion carbonato se reemplaza por el flúor para dar fluorapatita insoluble. Para regenerar el material se utiliza NaOH, donde se convierte nuevamente la fluorapatita en apatita, eliminando el flúor como fluoruro de sodio soluble. Se utilizan huesos de ganado (vacuno) especialmente: cenizas de huesos o huesos molidos desgrasados. Con una Ci de F de 4 mg/L, se logró una Cf de 0.8 mg/L. Al trabajar con el pH natural, altura del lecho 0.7 m, flux: 6.05 gal/min ft <sup>2</sup> .	Se han alcanzado remociones de un 70-82%. Excelente facilidad y longevidad de regeneración. Es de bajo costo su disposición final. Presenta una mayor área específica en comparación con la hidroxiapatita sintética, siendo de 104 y 62.9 m <sup>2</sup> /g para el carbón y la HaP respectivamente. Contiene 0.95, 0.52, 6.31 y 15% en peso de N, H, C y P respectivamente. Considerando que la cantidad de P pertenece únicamente a la HaP en el carbón de hueso es del 84.8%.	Necesidad de un adecuado desengrasado del hueso para evitar problemas de olor y sabor en el agua tratada.	2.71-11.09  APELSA (granulado malla 0.6-2.36 mm): <b>1-1.5</b>  Micronizado (malla 0.045-0.15 mm): <b>75-150</b>	\$5.3/m <sup>3</sup>  \$50/Kg	APELSA	Ikuo <i>et al.</i> , 2004; De Victorica <i>et al.</i> , 2002; Medellin <i>et al.</i> , 2007; Leyva <i>et al.</i> , 2010 <a href="http://www.carbonapelsa.com.mx">http://www.carbonapelsa.com.mx</a>

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
<i>Hidroxipatita sintética (HaP)</i>	Al igual que el carbón de hueso su capacidad de adsorción es mayor a pH ácido (5.0) que neutro (7.0)	La capacidad de la HaP para adsorber fluoruro para cualquier concentración en el equilibrio es mayor que la del carbón de hueso. La adsorción ocurre por quimisorción y atracción electrostática.	Se eliminan los problemas de sabor y olor del agua.	5.5	\$2,214.70 +IVA 1 L	Sigma-Aldrich (CAS 1306-06-5)  Biogel HTP, laboratorios BIO-RAD, Richmond	Medellin <i>et al.</i> , 2007  Leyva, <i>et al.</i> , 2011
<i>Carbones con compuestos de calcio</i>	Carbón preparado a 650 °C exhibió el mejor rendimiento, se observó que es controlado por la presencia de Cl, en esta temperatura se obtuvo una menor proporción de este elemento, conteniendo un mayor grupo de OH <sup>-</sup> .	La remoción de flúor no se modificó por la presencia de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> y PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> . Los carbones son químicamente estables en la solución. Son eficientes, selectivos y ambientalmente amigables.	Los iones HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y Cl <sup>-</sup> ligeramente afecta la capacidad de defluoración.	19.05	No disponible	----	Tchomgui-Kamga <i>et al.</i> , 2010

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
<i>Concha de jibia (cuttlefishbone)</i>	Presentó una composición del 96% de CaCO <sub>3</sub> . Las condiciones óptimas: pH 7.2, 1 h de contacto con una agitación de 300 rpm, 15 g/L de adsorbente con una Ci de flúor de 5 mg/L. Con lo cual se logró obtener una concentración de flúor <1.5 mg/L. La regeneración se realizó con NaOH en solución.	Se logra remover hasta un 80%. Después de la regeneración, el adsorbente puede ser reutilizado obteniendo aún buenas eficiencias.	----	0.1	No disponible	----	Ben <i>et al.</i> , 2011
<i>Mezcla de residuos de carbono</i>	Se obtuvieron de los generadores de combustible de una Industria de Fertilizantes. Las condiciones óptimas de operación es un tiempo de contacto de 1 h y pH 7.58, con una dosis de adsorbente 3 g/L.	El sistema es eficiente y rentable. Se logró recuperar la capacidad del adsorbente en un 92%. Algunos adsorbentes no son capaces de remover el flúor a bajas concentraciones (2 mg/L), se reporto que este material si fue eficiente en el caso de manejar bajas conc.	----	4.861	US \$/kg= 0.20	Baja disponibilidad	Vinod <i>et al.</i> , 2007

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
Óxidos de minerales (Bauxita (FB), y óxidos hidratados de minerales manganeso (GAD))	Las condiciones óptimas son a un pH de 5.5, tiempo de contacto 2 h y la concentración de cada adsorbente de 10 g/L. El RGB muestra mayor remoción de flúor que los otros adsorbentes.	Podría proporcionar una alternativa económicamente viable.	Un aumento en la temperatura de preparación del material disminuye su capacidad de adsorción	----	No disponible	----	Mohapatra <i>et al.</i> , 2004
Mezcla de óxidos ternarios (hierro, aluminio y cromo) HIACMO	Las condiciones óptimas fueron pH 4 a 7, tiempo requerido para alcanzar el equilibrio 1.5 h.	La regeneración del material puede ser posible hasta un 90% con una solución 0.5 M de NaOH.	Es muy elevado el costo de fabricación del material.	31.89	US \$/kg= 28	Baja	Krishna <i>et al.</i> , 2010
Óxidos de hierro (BT3)	La mayor remoción se obtuvo cuando los óxidos de hierro fueron tratados térmicamente (300°C), pH óptimo fue de 4.	El BT3 también es usado para la remoción de Cu <sup>2+</sup> y Pb <sup>2+</sup> .	Se ve afectada por la presencia de los siguientes aniones: PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> > Cl <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , a un pH de 3.9 ± 0.2.	12-20	No disponible	No disponible	Yao-Hui <i>et al.</i> , 2010

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
<i>Hidróxido férrico granular (GFH)</i>	Se utilizó un GFH comercial, con un área de 206 m <sup>2</sup> /g y un pH <sub>pzc</sub> de 7.8, con un tamaño de grano de 0.2 a 2 mm. Dosis de adsorbente 10 g/L. Máxima adsorción ocurre en un pH de 3-6.5. El pH es el factor más importante.	----	Los siguientes aniones compiten en la adsorción de flúor en el siguiente orden: H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cl <sup>-</sup> .	8.5-18.55	No disponible	----	Yullin <i>et al.</i> , 2009
<i>Materiales de bajo costo (semillas, arcilla caolinita)</i>	El orden de remoción de flúor utilizando materiales de bajo costo es bentonita > adsorbentes basados en finos de carbón (charfines) > caolinita > lignito > semillas denirmali. La aumenta con el incremento del tiempo de contacto. Disminuye con el aumento del pH. Aumenta conforme el tamaño de partícula del absorbente es menor.	El bajo costo de los adsorbentes.	Las semillas no son eficientes remociones del 6-8%, arcilla sólo alcanzó un 18% y charfines y bentonita un 38-46% respectivamente. Además se necesita trabajar con altas temperaturas y valores de pH ácidos para lograr estas eficiencias.	Bentonita: 1.15-7.09  Carbones vegetales: 7.88 X10 <sup>-5</sup> , 0.293, 1.16	Bentonita: US \$/kg= 1.0  \$3.90/Kg MN	Alto	Srimanth <i>et al.</i> , 2009; Vinod <i>et al.</i> , 2007; Srimurali <i>et al.</i> , 1998

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
<i>Bentonita modificada con cloruro de magnesio (MB)</i>	Se observó que la modificación química de la bentonita aumenta la eficiencia de remoción de fluoruro, funcionando como un adsorbente eficaz. Trabajando con una dosis de adsorbente de 6 g/L, Ci de flúor 5 mg/L se obtienen remociones del 95%.	La modificación química de la bentonita aumenta la eficiencia de remoción de fluoruro. Se observó que el MB funciona eficazmente en un amplio rango de pH (3-10). Los estudios de desorción del MB sugieren que casi todo el fluoruro es desorbido ~ 97%.	Disminuye su capacidad de adsorción del MB en un 22.5% después de la 1er regeneración.  Existe una disminución en su capacidad de adsorción del MB con la presencia de iones bicarbonato.	2.26	No disponible	----	Dilip <i>et al.</i> , 2010
<i>Polvo de ladrillo (BP)</i>	Es una mezcla de óxidos de silicio, aluminio, hierro, calcio, magnesio, etc. El intervalo óptimo de pH es de 6.0-8.0. Dosis de adsorbente de 0.6 g/100 ml de BP. Tamaño de partícula < 300 µm. Obteniendo remociones del 49 y 56% para una Ci de 3.14 y 1.21 mg/L.	Es un adsorbente factible, adecuado y de bajo costo. La presencia de otros iones en las muestras no afecta significativamente la eficiencia de defluoración con polvo de ladrillo.	----	0.1-0.25	No disponible	Alta	Asheesh <i>et al.</i> , 2006

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
<i>Barro rojo (GRM)</i>	La máxima remoción del fluoruro se obtuvo en un pH de 4.7 y tomó 6 h alcanzar el equilibrio. La regeneración se lleva a cabo utilizando NaOH.	Alta capacidad de remoción del fluoruro en concentraciones bajas.	El material se puede regenerar pero su eficiencia desciende, obteniendo sólo un 46% de remoción de flúor para el 4 ciclo de regeneración.	0.851-1.14	No disponible	----	Ali <i>et al.</i> , 2009
<i>Arcillas naturales</i>	Estudiaron 2 tipos de arcillas, la 1ra con un mayor porcentaje de calcio (CA) y la segunda sin calcio (ANC). La mayor remoción es en un pH 4 para una Ci de 2.7 mg/L de flúor.	Activadas químicamente muestran mayor eficiencia de adsorción. 88%.	La acidez del medio y la alcalinidad afectan considerablemente la adsorción.	Ci de flúor de 1 mg/L: 0.293 Ci de flúor de 6 mg/L: 1.16	No disponible	----	Ramdani <i>et al.</i> , 2010
<i>Cerámica granular que contienen óxidos de hierro y aluminio</i>	Adsorbentes altamente porosos, que contienen óxidos de aluminio y de hierro. Tamaño de partícula 2-3 mm, área específica 50.69 m <sup>2</sup> /g, pH óptimo 6, dosis adsorbente 30 g/L.	Adsorbentes de bajo costo, se puede trabajar en un intervalo de pH 4-9 y son amigables con el ambiente.	La remoción se ve afectada por los iones carbonato y fosfato.	1.79	No disponible	Baja	Nan <i>et al.</i> , 2011

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
<i>Cemento hidratado (HC)</i>	Amplio rango de pH. Se tomo una Ci de flúor de 5.9 mg/L, pH de 6.7 (puede trabajar de 3-10), velocidad de agitación: 150 rpm y tiempo de contacto de 24 h. Se obtuvo una remoción de flúor del 92%, con una dosis de 20 g/L de HC.	Es un adsorbente eficiente y económico, disponibilidad abundante. No se producen lodos.	Se ve afectado por la presencia de iones carbonato y bicarbonato	0.27	No disponible	Altamente abundante	Kagne <i>et al.</i> , 2008
<i>Polvo blanqueador Ca(OCl)<sub>2</sub></i>	Conocido como cloruro de cal ó cal clorada u oxiclورو de calcio. Polvo blanco que se compone de hipoclorito de calcio. Con una Ci de flúor: 5 mg/L, tiempo de contacto 1 h, pH= 6.7 (6-10), temperatura= 30°C, velocidad de agitación= 150 rpm, con una dosis del adsorbente de 50 g/L se observó una remoción del 80%.	Es un eficiente y económico adsorbente. Además de ser un desinfectante también actúa como un agente de defluoración.	Los iones sulfato, nitrato y cloruro compiten por los sitios de adsorción con el flúor.	NaOCl: 7.75 Cal viva: 16.67	<1.0 US\$/Kg	Alta disponibilidad	Srimanth <i>et al.</i> , 2009

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
<b>Coagulación-Precipitación</b> Técnica de Nalgonda (cal + alumbre)	La adición de cal lleva a la precipitación de fluoruros como fluoruro de calcio insoluble y eleva el pH del agua hasta 11-12. $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 + 2\text{OH}^-$ Como primer paso, la precipitación se produce por la dosificación de cal, que es seguida por una segunda fase en la que se añade alumbre para provocarla coagulación. Produciéndose dos reacciones. En la primera, el alumbre reacciona con la alcalinidad para producir hidróxido de aluminio insoluble $[\text{Al(OH)}_3]$ . En la segunda, el alumbre reacciona con los iones de flúor en el agua. La eliminación de flúor se consigue mejor en un intervalo de pH de 5.5 a 7.5.	Resultado ser más barato que el proceso de carbón de hueso y alúmina activada. Alta disponibilidad de equipos y materiales.	Sólo remueve entre (18-33%) de fluoruro en forma de precipitado y convierte una mayor porción de flúor iónico (67-82%) en iones solubles de fluoruro de aluminio. Además, como el complejo de fluoruro de aluminio en sí es tóxico, esta técnica no es apta para la defluoración de agua potable. Debido al uso de sulfato de aluminio como coagulante, la concentración de iones sulfato crece enormemente y en algunos casos, se excede el límite máximo permitido de 400mg/L. Es muy alto el costo de mantenimiento de la planta.	6.25 mg F/g sulfato de Al	\$3.60/m <sup>3</sup>	Alta disponibilidad	De Victorica <i>et al.</i> , 2002

Proceso	Condiciones operación	Ventajas	Limitaciones-Desventajas	Capacidad de adsorción (mg/g)	Costos	Disponibilidad	Referencias
Coagulación-MF (MCR)	Utilizaron como coagulante sulfato de aluminio. Tiempo de residencia en la CQ fue de 10 min y en la MF de 30 min. En prueba de jarras el pH óptimo va de 6.0 a 6.7. Aproximadamente 50 mg de $Al_2(SO_4)_3$ se consumieron para remover 1 mg de F <sup>-</sup> .	Presión de operación baja. Facilidad de automatización. El remanente de la concentración de Al en el agua ya tratada fue menor a 0.05 mg/L (lo que permite estar dentro de la normatividad).	Las altas dosis de sulfato de aluminio y el estrecho intervalo de valores de pH óptimo. Se obtienen altas concentraciones de sulfatos y cloruros en el agua tratada, por lo que el sabor puede ser desagradable (se puede sustituir el sulfato con un polialuminio).	20 mg/g $Al_2(SO_4)_3$  13.31 mg/g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	No disponible	Disponible	Guanghai <i>et al.</i> , 2005
<i>Electro-coagulación</i>	Proceso electroquímico en el que se utilizan ánodos de sacrificio de Al, para producir $Al^{3+}$ , que reacciona en la solución para producir hidróxidos de Al. Los iones fluoruro se adsorben y precipitan con los hidróxidos de aluminio, separándose del agua. La relación másica $Al^{3+}/F^-$ fue de 14.7 para disminuir la conc. de F <sup>-</sup> de 3.35 a 1.3 mg/L, pH 6.5.	A diferencia de la CQ no se incrementa la concentración de sulfatos o cloruros, aniones que provienen de la sal utilizada como coagulante. Lodos menos hidratados. Eficiencias de remoción ligeramente superiores a las obtenidas en CQ.	Se requieren altas dosis de Al. Es necesario acidificar ligeramente el agua (pH 5.5-6.5) para aumentar la eficiencia de remoción. Se alcanza difícilmente la conc. permisible de Al (NOM 127) en el agua tratada. Es necesario un tratamiento posterior: floculación, sedimentación y filtración.	68 mg F/g $Al^{3+}$	\$2.88/m <sup>3</sup> (incluye sólo insumos)	Disponible	Almazán, 2011

A continuación se presenta una revisión bibliográfica realizada por Amit (2011) de los modelos a seguir por diferentes adsorbentes utilizados en la remoción de flúor.

**Tabla 3-4 Modelos a seguir por diferentes adsorbentes**

<b>Adsorbente</b>	<b>Modelo de isoterma de adsorción</b>
Escorias de hornos- oxígeno básico	Langmuir
Alúmina activada ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Langmuir y Freundlich
Alúmina cubierta con óxidos de manganeso	Langmuir
Alúmina cubierta con manganeso hidratado	Langmuir
Alúmina cubierta con óxido de cobre (COCA)	Langmuir
Alúmina activada modificada con Magnesia	Sips
Cal hidratada	Langmuir
Hidróxido de aluminio impregnado con carbonato de calcio	Freundlich
Hidróxido férrico granular (GFH)	Langmuir
Nano-goethite	Freundlich
Sideritasintética	Freundlich y Redlich-Peterson
Óxidos mezclados de hierro (III)- trin (IV)	Langmuir
Óxidos ternarios mezclados de cromo (III), aluminio (III) y Hierro (III) hidratado.	Langmuir
Adsorbente híbrido de Al-Ce	Langmuir
Hidróxidos mezclados de Fe-Al	Langmuir y Freundlich
Bentonita químicamente modificada	Langmuir y Freundlich
Bentonita con magnesio incorporado	Langmuir
Chitosan modificado con Neodymium	Langmuir
Cuentas de chitosan carboxilado con La (III) incorporado	Freundlich
Cuentas de chitosan carboxilado con Fe (III) incorporado	Freundlich
Compuesto de Magnesio / chitosan	Freundlich

<b>Adsorbente</b>	<b>Modelo de isoterma de adsorción</b>
Nano-hidroxiapatita	Freundlich
Compuesto de quitosán /Circonio (IV) tungstato	Freundlich
Cuentas de quitosán incorporadas con Lantano	Langmuir
Quitosán impregnado con Aluminio	Freundlich
Spirogyra IO2	Langmuir
Biomasa de Eichhornia crassipes y su forma carbonizada	Freundlich
Fibra de colágeno impregnado con Circonio (IV)	Langmuir
Carbón de cáscara de coco impregnado con ion Circonio	Langmuir
Lodo de desecho de carbón	Langmuir
Bauxita activada rica en titanio	Langmuir
Hidróxidos de Mg-Al-CO <sub>3</sub> en capas	Langmuir y Freundlich
Alúmina amorfa soportada en nanotubos de carbón	Freundlich
Nanotubos alineados de carbón	Freundlich
Nanotubos de carbón soportados en alúmina	Freundlich
Nano AlOOH	Langmuir
Nano-Magnesia	Freundlich
Nano-alúmina	Langmuir
Cerámica granular	Freundlich
Magnesia cargada de cenizas cenosferas	Langmuir
Cerámica granular porosa	Langmuir y Freundlich
Nanocompuesto PPy/ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Langmuir y Freundlich
Quitosán con base de alúmina mesoporosa	Langmuir
KMnO <sub>4</sub> carbón modificado	Langmuir y Freundlich
Zeolita natural modificada con cloruro de calcio.	Langmuir y Freundlich

En la Tabla 3-5 se presenta una revisión de Amit (2011) de las capacidades de adsorción y otros parámetros utilizados para la remoción de fluoruros por diferentes medios adsorbentes.

**Tabla 3-5 Capacidades de adsorción y otros parámetros para la remoción de fluoruros por diferentes medios adsorbentes**

No.	Adsorbente	pH <sub>pzc</sub>	Capacidad de adsorción (mg/g)	Intervalo de concentración (mg/L)	Tiempo de contacto	pH	Temperatura
1	Tierras decolorantes gastadas tratadas con ácido	-	7.752	5-45 mg/dm <sup>3</sup>	30 min	3.5	-
2	Hidroxiapatita	-	4.54	2.5 x 10 <sup>-5</sup> hasta 6.34 x 10 <sup>-3</sup>	-	6.0	-
	Fluorita		1.79				
	Cuarzo activado		1.16				
	Calcita		0.39				
	Cuarzo		0.19				
3	Escorias de hornos-oxígeno básico	-	4.58-8.07	1-50	35 min	7.0	25-45 °C
4	Lodo de aluminio	-	5.394	5-35	240 min	6.0	305 K
5	Alúmina activada ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	ca. 8.0	0.86 mmol/g	15-100	16.0-24.0 h	5.0-6.0	30 °C
6	Alúmina activada (Grade OA-25)	-	1450 mg/kg	2.5-14	-	7.0	-
7	Alúmina grado metalúrgico	-	12.57	-	-	5.0-6.0	20 °C
8	Hidróxido de aluminio (alúmina hidratada)(THA y UHA)	-	23.7 y 7.0	5.0 - 30	24 h	7.0 ± 0.3	23 ± 2 °C
9	Alúmina impregnada con La (III)	-	0.35 mM/g	2 mM/L	20 h	5.7- 8.0	Temperatura ambiente

No.	Adsorbente	pH <sub>pzc</sub>	Capacidad de adsorción (mg/g)	Intervalo de concentración (mg/L)	Tiempo de contacto	pH	Temperatura
10	Alúmina activada impregnada con Alum	-	40.68	1-35	3 h	6.5	Temperatura ambiente
11	Óxidos de aluminio recubiertos con manganeso	7.2±0.1	2.851	2.5-30	3 h	7.0 ± 0.2	30 ± 2 °C
12	Alúmina recubierta con manganeso hidratado	5.9	7.09	10 - 70	4 h	5.2 ± 0.02	ca. 25 °C
13	Cooper recubierto de óxidos de alúmina (COCA)	-	7.770	10 mg	24 h	-	30 ± 1 °C
14	Alúmina activada modificada con Magnesia	8.6 ± 0.02	10.12	5-150	3 h	6.5 -7.0	30 ± 1 °C
15	Alúmina activada modificada con óxidos de calcio y alúmina activada modificada con óxidos de manganeso	-	101.01 y 10.18	1- 1000	48 h	5.5	25 °C
16	Alúmina de origen alcoxido	-	2.0	0-25	24 h	7.0	30 ± 2 °C
17	Cal hidratada	-	16.67	10-50	75 min	-	25 ± 2 °C
18	Piedra caliza e Hidróxido de aluminio impregnado con cal	9.23 - 10.17	43.10 y 84.03	0-100	5 h	8.0	298 °K
19	Schwertmannite	4.2	50.2-55.3	10-90	24 h	3.8	295.6-313.0 °K

No.	Adsorbente	pH <sub>pzc</sub>	Capacidad de adsorción (mg/g)	Intervalo de concentración (mg/L)	Tiempo de contacto	pH	Temperatura
20	Hidróxido férrico granular (GFH)	7.5-8.0	7.0	1-100	24 h	6.0 -7.0	25± 2 °C
21	Nano-goethite	-	59	5 - 150	2 h	5.75	303 °K
22	Siderita sintética	-	1.775	3-20	8 -12 h	4.0 -9.0	25 °C
23	Gránulos de dióxido de silicio impregnados con magnesia	ca. 10	12.6	-	60 min	3.0	25 °C
24	Óxidos mezclados de hierro (III)- trin (IV)	6.5 ± 0.3	10.47	10 - 50	2 h	6.4 ± 0.2	303 ± 1.6 °K
25	Óxidos ternarios mezclados de Cromo(III)- Aluminio (III)-Hierro (III) hidratado	5.5 -5.7	31.89	10 - 80 mg/ dm <sup>3</sup>	1.5 h	5.6 ± 0.2	30 °C
26	Adsorbente SiMCM-41 de óxido de cerio (IV) activado	-	6.02	-	24 h	≤ 5.0	20 °C
27	Adsorbente híbrido de Al-Ce	9.6	91.4	2 - 15	24 h	6.0	25 °C
28	Óxido trimetal de Fe-Al-Ce	5.8	178	2 - 110	24 h	7.0 ± 0.1	25 °C
29	Hidróxidos mezclados de Fe-Al (Molar ratio :1)	5.4	91.7	10-90	2 h	4.0	30 °C
30	Titanato de aluminio (AT) Aluminato (BA)	7.4	3.01	2 - 10	24 h	7.0	30 °C
31	Fibras de carbón impregnadas con aluminio	-	17	0.1 -50	-	-	35 °C
32	Carbón activado granular cubierto con óxido de manganeso	ca. 3.0	-	3 - 35	3 h	5.2 ± 0.2	28 °C
33	Grafito en varios grados	6.89 -7.34	0.16 -3.13	2 - 10	60 min	7.0	30 ± 0.5 °C
34	Lignito (LN) Coque fino (FC) Carbón bituminoso (BC)	-	6.9 - 7.44	3 - 90 mg/ dm <sup>3</sup>	10 h	5.0 - 10	30 °C

No.	Adsorbente	pH <sub>pzc</sub>	Capacidad de adsorción (mg/g)	Intervalo de concentración (mg/L)	Tiempo de contacto	pH	Temperatura
35	Fragmentos de arcilla cocida	-	72-90 %	5-20	-	5.0- 7.0	22 ± 2 °C
36	Arcilla Montmorillonita	2.5	1.485	3.0	50 min	pH neutro	30 °C
37	Montmorillonita	6.5	0.263	2 -120	180 min	6.0	25 °C
38	Minerales de arcilla	-	69.44-93.45	23.6 - 2360.0	3-4 días	≈ 3.0	25 °C
39	Laterita	3.98	0.8461	10- 50 mg/dm <sup>3</sup>	-	7.5	303 °K
40	Laterita con un tratamiento basado en ácido (TL)	7.45	11.8	3 - 50	24 h	5.0	305 °K
41	Arcilla caolinita activada con ácido	-	0.0450	3.0	100 min	Bajo pH	25 °C
42	Bentonita modificada químicamente (10% La-bentonita)	-	4.24	-	24 h	7.0	30 ± 2 °C
43	Magnesio incorporado a la bentonita	-	2.26	5.0	12 h	3.0 -10.0	25 ± 2 °C
44	Attapulgita modificada (MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O: AlCl <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O= 2:1:2)	-	41.5	20-200	48 h	7.0	313 °K
45	Arcilla argelina (montmorillonita)(con y sin calcio)	5.5 -6.5	1.013 y 1.324	1-6	30 min	4.0	28 °C
46	Zeolita F-9	-	28 - 41	10- 80	24 h	-	30 °C
	Al <sup>3+</sup> zeolita intercambiada F-9	8.15					
	La <sup>3+</sup> zeolita intercambiada F-9	4 y 5.25					
47	Zeolita silica sintética con un bajo pretratamiento de Al <sup>3+</sup>	6.0 -8.2	28.21 - 41.35	5- 80	2 días	4.0 -8-0	298 °K

No.	Adsorbente	pH <sub>pzc</sub>	Capacidad de adsorción (mg/g)	Intervalo de concentración (mg/L)	Tiempo de contacto	pH	Temperatura
48	Zeolita cargada de iones metálicos naturales	-	2.04-4.13	1-20	180 min	4.0	Temperatura ambiente
49	Chitosan modificado con Neodymium	-	22.380	10-100	24 h	7.0	303 °K
50	Chitosan recubierto de sílice	-	44.4	10 -20	180 min	4.0	Temperatura ambiente
51	Cuentas de chitosan carboxilado con La (III) incorporado	3.90	4711 mg/Kg	11 - 19	60 min	pH neutro	303 K
52	Cuentas de chitosan carboxilado con Fe (III) incorporado	3.22	4230 mg/Kg	11 - 19	40 min	pH neutro	303 °K
53	Magnesio	-	2175 mg/Kg	10 - 23	60 min	10.1 - 10.4	Temperatura ambiente
	Compuesto de magnesio/chitosan	10.6	4440 mg/Kg		30 min		
54	Nano-hidroxiapatita	-	1296 mg/Kg	10	30 min	7.0	303 °K
	Chitin compuesta de Nano-hidroxiapatita	5.9	2840 mg/Kg				
55	Hydrotalcita	8.8	1030 mg/Kg	9.0 - 15.0	30 min	pH acido	30 °C
	Chitosan compuesto de Hydrotalcita	10.2	1255 mg/Kg				
56	Chitosan compuesto de Circonio (IV) tungsfosfato	2.84	2025-2142 mg/Kg	10	30 min	7.0, 3.0	303 K
57	Cuentas de chitosan incorporadas con Lantano	-	4.7	5.34	24 h	5.0	30 ± 1 °C
58	Chitosan impregnado de aluminio	-	1.73	10	60 min	6.5	25 ± 2 °C
59	Cuentas de chitosan incorporadas con La (10% en peso)	-	4.7	5.34	24 h	-	30 ± 1 °C

No.	Adsorbente	pH <sub>pzc</sub>	Capacidad de adsorción (mg/g)	Intervalo de concentración (mg/L)	Tiempo de contacto	pH	Temperatura
	Alúmina activada comercial		1.73				
60	Partículas de quitosan magnéticas	-	22.49	5- 140	150 min	7.0 ± 0.2	18.0- 20 °C
61	Adsorbente de quitosan con Titanio	-	7.20	-	24 h	7.0	30 ± 2 °C
62	Quitosan con base de Ti-Al mesoporosa soportado en cuentas binarias de óxidos metálicos	-	2.22	-	24 h	3.0-9.0	30 °C
63	Spirogyra IO2	-	1.272	5.0	120 min	7.0	30 °C
64	Biomasa de hongos (Pleurotusostreatus)		1.272	5.0	240 min	7.0	30 °C
65	Biomasa de Eichhorniacrassipes	-	0.523-1.54	2-25	24 h	5.5	25 °C
66	Fibras de colágeno impregnadas con Zirconium (IV)	-	2.18 mmol/g	1-5 mmol/L	24 h	5.0-8.0	303 °K
67	Glutaraldehído reticulado de alginato de calcio (GCA)	7.8	73.6	10- 25	90-120 min	8.0	Temperatura ambiente
68	Carbón de coco impregnado de Circonio	-	6.41	-	6 h	4.0	Temperatura ambiente
69	Fibra de carbón de coco impregnado con iones Circonio	3.715	40.016	-	6 h	4.0	Temperatura ambiente
70	Lodo de desecho de carbón	-	4.306	1-11	1 h	7.58	298 °K
71	Residuos de barro	-	4.2	5.4-914	1 h	5.0	20 ± 1 °C
	Barro activado con ácido		2.8				
	Lodo precipitado		27.2				

No.	Adsorbente	pH <sub>pzc</sub>	Capacidad de adsorción (mg/g)	Intervalo de concentración (mg/L)	Tiempo de contacto	pH	Temperatura
72	Bauxita activada con Titanio	7.05-7.20	3.70-4.13	2.50	1-1.5 h	6.0	27 ± 0.5 °C
73	Hidróxidos Calcined Mg-Al-CO <sub>3</sub>	-	213.2	50	5 h	6.0	30 °C
74	Hidrotalcita calcinada Zn/Al	8.78	13.43	10	4 h	6.0	30 °C
75	MgCHT	-	1.185	2- 10	10 h	7.5- 10.5	293 °K
76	Nano hidroxapatita sintética	-	4.575	3-80	100 min	5.0-6.0	298 °K
	Apatita biogénica		4.99				
	Apatita tratada biogénicamente		6.849				
	Apatita geogénica		0.014				
77	Hidroxapatita sintética	-	0.295-0.489	3-80	120 min	5.0	25 °C
78	Concreto de peso ligero	-	5.15	-	60 min	6.9	298 °K
79	Cemento hidratado	-	2.6788	-	24 h	6.7	30 ± 2 °C
80	Gránulos de cemento con alúmina endurecida (ALC)	11.32	34.36	2.5-100	3 h	-	300 °K
81	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CNTs	-	28.7	50	12 h	6.0	25 °C
82	Nanotubos de carbón aligned CNTs	-	4.5	15	180 min	7.0	25 °C
83	Nano AlOOH	7.8 ±0.1	3259 mg/Kg	3-35	6 h	5.2 ± 0.2	298 °K
84	Nanopartículas de CaO	-	163.3	10-100	30 min	2.0-8.0	25 ± 1 °C

No.	Adsorbente	pH <sub>pzc</sub>	Capacidad de adsorción (mg/g)	Intervalo de concentración (mg/L)	Tiempo de contacto	pH	Temperatura
85	Adsorbente de Fe-Al-Cenano	-	2.22	0.001 M	36 h	7.0	25 °C
86	MASG	-	38 mg/Kg	-	-	6.0	298 °K
	MAHP		8 mg/Kg				
87	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ Al(OH) <sub>3</sub> NPs	-	88.48	0-160	240 min	6.5	25 °C
88	Nanomagnesia	-	267.82	5-200	90-120 min	7.0	30 ± 2 °C
89	Nano-alúmina	7.2	≈14.0	1-100	24 h	6.15	25 ± 2 °C
90	Geomateriales	6.5-6.9	12.3-15.17	10-50	4 h	5.0	303 °K
91	Polvo blanqueador	-	0.1308	5.0	1 h	6.7	30 ± 2 °C
92	Polipyrrole conductor	-	6.37	2-10	30 min	-	30 °C
93	Cerámica granular	6.0 ± 0.2	12.12	5-50	72 h	6.9 ± 0.1	20 °C
94	Magnesia cargada de cenizas cenosferas (MLC)	-	≈ 6.0	100	1440 min	3.0	318 °K
95	Al y Fe dispersos en cerámica porosa granular	6.5 ± 0.1	1.79	10	48 h	6.0	25 ± 1 °C
96	Nanocompuestos de PPy/ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	17.6-22.3	5-100	24 h	6.5	25 °C
97	Vidrio derivado de hydroxiapatite (G-HAP)	-	17.34	100	12 h	6.72	35 °C
98	Chitosan con base de alúmina mesoporosa	-	8.264	5.0	24 h	-	30 ± 2 °C
99	KMnO <sub>4</sub> carbón modificado	7.8	15.9	20	3 h	2.0	25 °C
100	Chitosan compuesto de alúmina	-	3809 mg/Kg	10	30 min	pH neutro	303 °K

No.	Adsorbente	pH <sub>pzc</sub>	Capacidad de adsorción (mg/g)	Intervalo de concentración (mg/L)	Tiempo de contacto	pH	Temperatura
101	Óxidos de hierro-Circonio	-	9.8	10	10 h	7.0	25 ± 1 °C
102	Zeolita natural modificada con cloruro de calcio	-	1.766	25-100	6 h	6.0	25 ± 1 °C

### 3.6 Modelos de equilibrio utilizados para un reactor discontinuo o en lotes.

#### 3.6.1 Cinética

En el proceso de adsorción se deben considerar dos aspectos importantes: La cinética y el equilibrio. El primero da idea del tiempo de contacto necesario entre el adsorbente y la solución; el segundo, la capacidad de adsorbente, que es una medida de su vida útil [Keller, 1995].

Se denomina cinética de adsorción a la velocidad de acercamiento de las moléculas de la solución hasta la superficie interna del adsorbente para lograr el equilibrio [Cooney, 1998].

El desarrollo de los modelos matemáticos, los cuales describen la cinética de adsorción, se derivan de las expresiones de velocidad de transferencia de masa y de balances de masa para un reactor dado, y se basan en las siguientes suposiciones:

- La adsorción ocurre bajo condiciones de temperatura constante y es un proceso completamente reversible.
- La difusión es el proceso que explica el mecanismo de transferencia de masa dentro del material adsorbente.
- Es mucho más rápida la velocidad de unión del sorbato hacia la superficie del material adsorbente que la velocidad de difusión.
- El material adsorbente es esférico e isotrópico.
- El volumen de la solución que se encuentra cercano a una partícula de adsorbente está completamente mezclado.

### 3.6.2 Isotermas

Las isotermas de adsorción relacionan la cantidad adsorbida por unidad de adsorbente con la concentración del sorbato en el equilibrio a una temperatura constante. Las isotermas permiten determinar la “adsorbabilidad” de los compuestos y la capacidad de adsorción del adsorbente.

La gráfica que representa el elemento adsorbido,  $q_e$ , en función de la concentración de la disolución,  $C_e$ , se puede representar por:

$$q = K C_e$$

donde

$q_e$ : es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente sólido

$C_e$  es la concentración del soluto que permanece en solución en el equilibrio.

$K$  = constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición.

Normalmente la cantidad de material adsorbido por peso unitario de adsorbente aumenta al aumentar la concentración, pero no en una proporción directa [Weber, 1985]. La Figura 3-2 representa algunas formas posibles de isotermas. Los modelos de separación favorables y desfavorables indican la dependencia curvilínea de la cantidad de adsorbato concentrada en la superficie sólida con la cantidad que permanece en la solución

Pueden ocurrir varios tipos de relaciones isotérmicas de adsorción. La relación más común entre  $q_e$  y  $C_e$  se obtiene para los sistemas en los cuales la adsorción da lugar a la deposición de una capa simple aparente de moléculas de soluto sobre la superficie del sólido.

Cuando la isoterma no es lineal, se puede describir la distribución entre el adsorbato y la disolución mediante modelos matemáticos entre los más usados están el de Langmuir y el de Freundlich.

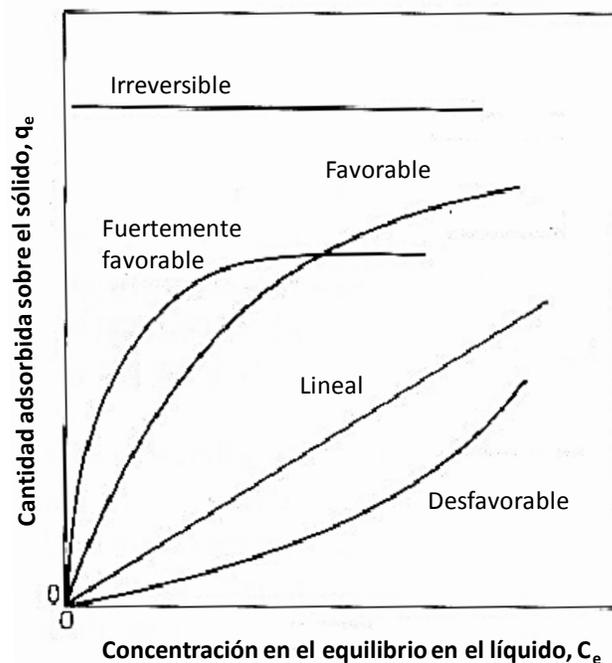


Figura 3-2 Formas de isoterma favorables, lineales y desfavorables. Adaptado de Cooney, 1999

### 3.6.2.1 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es una isoterma empírica, la cual se aplica normalmente para describir la adsorción del carbón de compuestos orgánicos de una solución líquida en sistemas de soluto simple. Se desarrolló sobre bases empíricas y supone una adsorción física, la falta de asociación de moléculas después de su adsorción y que la superficie del adsorbente es heterogénea. Puede ser descrita como sigue:

$$\frac{x}{m} = q = KC_e^{1/n}$$

La forma logarítmica o lineal es:

$$\log q = \log K + (1/n) \log C_e$$

Donde:

- $q$  Es la capacidad de adsorción del adsorbente al equilibrio (mg/g).  
 $C_e$  Es la concentración del material adsorbible libre al equilibrio (mg/L).  
 $K$  Relaciona la “adsorbabilidad” del contaminante y es la constante de capacidad de adsorción (mg/g).  
 $1/n$  El cociente  $1/n$  refleja la facilidad o dificultad que tiene el carbón para remover un compuesto de una solución.

Cuando  $x/m$  o  $q$ , que representa la concentración en la fase líquida, es confrontada con  $C_e$ , que representa la concentración en la fase sólida, y graficada en escala logarítmica, la curva dibujada es generalmente lineal obteniéndose así una adsorción isotérmica. La pendiente de la línea va a ser  $1/n$  y, una vez que el valor de  $1/n$  es conocido, el valor de  $K$  puede ser determinado.

Uno de los aspectos más importantes de la isoterma de Freundlich con relación a la factibilidad de usar un medio adsorbente, es el valor de  $n$  y el valor de  $q$  cuando  $C_e=C_o$ . El valor de  $n$  es el mismo, cualesquiera que sean las unidades usadas para expresar la concentración en el equilibrio, sin embargo, la constante  $K$  cambia según las unidades empleadas para la concentración al equilibrio.

### 3.6.2.2 *Isoterma de Langmuir*

Otra isoterma, la cual representa frecuentemente el equilibrio de adsorción, es la de Langmuir. Se representa de la forma siguiente:

$$q = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e}$$

Y este modelo se puede representar de manera lineal en dos formas:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m C_e} \quad \text{Forma I} \qquad \frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{Forma II}$$

Las ecuaciones anteriores son las formas lineales de la isoterma de Langmuir, donde:

- $q$  Es la masa de soluto adsorbido en el equilibrio por peso unitario de adsorbente (mg/g).  
 $C_e$  Es la concentración del material adsorbible libre en el equilibrio (mg/L).

$q_m$  Capacidad máxima de adsorción (mg/g).

$b$  Constante= relación entre las velocidades de adsorción y desorción.

$q_m$  y  $b$  Son calculadas por regresión lineal.

La isoterma de Langmuir se derivó suponiendo que: 1) Hay un área limitada para la adsorción, 2) El soluto adsorbido sobre la superficie del adsorbente es sólo una capa monomolecular, 3) La adsorción es reversible y se alcanza una condición de equilibrio.

Cuando el adsorbente es colocado en solución, el soluto es adsorbido; la desorción también ocurre, pero la velocidad de adsorción es más grande que la velocidad de desorción. Finalmente, la condición de equilibrio es lograda cuando la velocidad de adsorción se iguala a la velocidad de desorción.

### **3.7 Pruebas rápidas para el escalamiento de columnas de adsorción en minicolumnas (PRECAM ó RSSCT “Rapid Small Scale Column Testing”)**

Para evaluar los fenómenos de adsorción pueden realizarse las llamadas pruebas rápidas para el escalamiento de columnas de adsorción en minicolumnas PRECAM ó RSSCT (por sus siglas en inglés, Rapid Small Scale Column Tests) que son realizadas en el laboratorio en flujo continuo.

Las tres principales ventajas que resultan de la ejecución de este tipo de pruebas, sobre otras de tipo experimental son:

- 1) Una prueba tipo PRECAM puede ser concretada en menor tiempo que un estudio piloto.
- 2) A diferencia de los modelos matemáticos, no es necesario realizar los estudios de isotermas o de cinética para obtener una predicción del comportamiento de la columna de tamaño real.
- 3) Se requiere un volumen de agua muy pequeño para llevar a cabo la prueba.

Usando semejanzas con las columnas de tamaño real, se han utilizado modelos matemáticos para escalar adsorbentes de tamaño real a partir de pequeñas columnas, seleccionando el tamaño de partícula adecuado, la carga hidráulica y el tiempo de contacto de lecho de vacío TCLV ó EBCT (por sus siglas en inglés) del adsorbente a pequeña escala [AWWA, 1989].

La aplicación de las ecuaciones de escalamiento de las pruebas tipo PRECAM requiere que sean equivalentes los parámetros adimensionales de transferencia de masa de los dos tipos de columnas. Los parámetros adimensionales de interés incluyen el parámetro de distribución del soluto ( $D_g$ ), la difusión en la superficie de los módulos ( $E_d$ ), el número de Stanton ( $S_t$ ) y el número de Reynolds ( $R_e$ ). Estableciendo los parámetros adimensionales de la PRECAM iguales a los de la columna real, se pueden determinar las relaciones entre las variables importantes de diseño. El parámetro de distribución del soluto ( $D_g$ ) describe la capacidad de adsorción relativa de un compuesto químico al equilibrio con respecto a la concentración del influente y se define por la siguiente ecuación [AWWA, 1989]:

$$D_g = \frac{\rho_a q_e (1 - \epsilon)}{\epsilon C_o}$$

Donde:

- $\rho_a$  Densidad aparente del medio adsorbente ( $\text{g/cm}^3$ )
- $q_e$  Carga de contaminantes al equilibrio de Freundlich o Langmuir sobre el adsorbente ( $\text{mg/g}$ )
- $\epsilon$  Porosidad del lecho empacado
- $C_o$  Concentración del compuesto químico en el influente ( $\text{mg/L}$ )

La difusión en la superficie de los módulos ( $E_d$ ) es una relación de la transferencia de masa en el medio adsorbente a la velocidad de paso por la columna. Cuando la difusión controla la velocidad de adsorción,  $E_d$ , relaciona la longitud de la zona de transferencia de masa con la longitud total de la columna [AWWA, 1989].

$$E_d = \frac{D_s D_g \tau}{R^2}$$

Donde:

- $D_s$  Coeficiente de difusión de superficie ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
- $D_g$  Parámetro de distribución del soluto
- $T$  Tiempo de contacto de lecho empacado (min)
- $R$  Radio de la columna (cm)

El número de Stanton ( $S_t$ ) es una relación de la transferencia de masa de la película líquida con respecto a la velocidad de paso por la columna. El número de Stanton está definido por la siguiente ecuación [AWWA, 1989]:

$$S_t = \frac{k_f \tau (1 - \epsilon)}{\epsilon R}$$

Donde:

- $k_f$  Coeficiente de transferencia de la película líquida ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
- $T$  Tiempo de contacto de lecho empacado (min)
- $\epsilon$  Porosidad del lecho empacado
- $R$  Radio de la columna (cm)

El número de Reynolds ( $R_e$ ) describe el régimen de flujo que existe en la columna como una relación de las fuerzas de inercia con las de viscosidad y se define por la siguiente ecuación [AWWA, 1989]:

$$R_e = \frac{2Rv_s}{\nu}$$

Donde:

- $v_s$  Velocidad (cm/s)
- $R$  Radio de la columna (cm)
- $\nu$  Viscosidad cinemática ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

Para igualar la difusión debida a la transferencia de masa entre partículas, la difusión en la superficie de los módulos,  $E_d$ , de la columna a pequeña escala, se iguala a la de la columna de tamaño real. Esto produce una relación entre los valores del TCLV de la dos columnas como se muestra a continuación. Esta relación incorpora la posible dependencia de la difusión entre partículas en el tamaño de partícula del medio adsorbente con la variable X [AWWA, 1989].

$$\frac{TCLV_{SC}}{TCLV_{LC}} = \left( \frac{R_{SC}}{R_{LC}} \right)^{2-X} = \frac{t_{SC}}{t_{LC}}$$

Donde:

- $TCLV_{SC}$  Tiempo de contacto de lecho vacío de la columna de tamaño real
- $TCLV_{LC}$  Tiempo de contacto de lecho vacío de la columna a pequeña escala
- $R_{SC}, R_{LC}$  Radio del medio adsorbente de las columnas pequeña y tamaño real (cm)
- $t_{sc}, t_{Lc}$  Tiempo transcurrido para llevar a cabo la prueba para las columnas pequeña y de tamaño real (min)

$X=0$ , cuando no hay dependencia de la difusión entre partículas con el tamaño de la partícula; 1, para dependencia lineal de la difusión entre partículas con el tamaño de la partícula.

Las relaciones que existen entre la carga hidráulica con cada columna están determinadas por las ecuaciones de los números de Stanton y Reynolds para los dos tipos de columna. La ecuación que relaciona la carga hidráulica para cada columna se muestra a continuación [AWWA, 1989]:

$$\frac{V_{SC}}{V_{LC}} = \frac{R_{SC}}{R_{LC}}$$

Donde:

$V_{sc}$ ,  $V_{LC}$  Carga hidráulica de las columnas pequeña y tamaño real (L/min cm<sup>2</sup>)

$R_{SC}$ ,  $R_{LC}$  Radio de partícula del medio adsorbente, de las columnas pequeña y de tamaño real (cm)

Si se aplica esta relación para diseñar una prueba tipo PRECAM usando la relación de difusión proporcional ( $X=1$ ), una columna igual en longitud a la columna de tamaño real debe funcionar, pero ésta producirá una caída de presión inaceptable. La solución propuesta para este problema fue desarrollada por Crittenden con la siguiente ecuación [AWWA, 1989]:

$$\frac{V_{SC}}{V_{LC}} = \frac{R_{SC}}{R_{LC}} \left( \frac{Re_{SC,min}}{Re_{LC}} \right)$$

Donde:

$V_{sc}$ ,  $V_{LC}$  Carga hidráulica de las columnas pequeña y tamaño real (L/min cm<sup>2</sup>)

$R_{SC}$ ,  $R_{LC}$  Radio de partícula del medio adsorbente, de las columnas pequeñas y tamaño real (cm)

$Re_{SC,min}$  Re mínimo aplicado a la pequeña columna

$Re_{LC}$  Re aplicado a la columna de tamaño real

En la ecuación anterior, el Re de la columna pequeña decrece, así que la longitud de la columna también decrece. Dado que la resistencia al transporte en la película líquida es generalmente una fracción del mecanismo total de difusión en la zona de transferencia de masa, la reducción del Re no presentará ningún problema.

Basada en el procedimiento de la ecuación, la única información que se necesita para diseñar la prueba tipo PRECAM es el TCLV de la columna real, el radio partícula del medio adsorbente y la carga hidráulica. Otros parámetros operacionales incluyen el gasto aplicado a la columna pequeña ( $Q_{SC}$ ), la masa de medio adsorbente utilizada durante la prueba tipo PRECAM y la longitud de la columna, que pueden determinarse a partir de las siguientes ecuaciones [AWWA, 1989]:

$$Q_{SC} = A * V_{SC}$$

Donde:

$Q_{SC}$  Velocidad de flujo de la columna pequeña (mL/min)

A Sección transversal de la columna pequeña (cm<sup>2</sup>)

$V_{SC}$  Carga hidráulica de la columna pequeña (cm/min)

Y

$$M_{SC} = EBCT_{SC}(Q_{SC})\rho_b$$

Donde:

$M_{SC}$  Masa del medio adsorbente de la columna pequeña (g)

$TCLV_{SC}$  Tiempo de contacto del lecho vacío de la columna pequeña (min)

$Q_{SC}$  Flujo de la columna pequeña (mL/min)

$\rho_b$  Densidad del medio adsorbente de la columna de tamaño real (g/cm<sup>3</sup>)

$$L_{SC} = V_{SC}(EBCT)$$

Donde:

$L_{SC}$  Longitud de la columna pequeña (cm)

$V_{SC}$  Carga hidráulica de la columna pequeña (cm/min)

$TCLV_{SC}$  Tiempo de contacto del lecho vacío de la columna pequeña (min)

El tiempo y el volumen de agua que se requieren para el agotamiento de la prueba tipo PRECAM se pueden estimar si se conocen los parámetros de los compuestos simples de las pruebas de isotermas [AWWA, 1989]:

$$t_{SC} = \epsilon (D_g + 1) EBCT_{SC}$$

Donde:

$t_{SC}$  Tiempo de agotamiento de la columna pequeña (min)

$\varepsilon$  Porosidad

$D_g$  Parámetro de distribución del soluto

$TCLV_{sc}$  Tiempo de contacto del lecho vacío de la columna pequeña (min)

$Y$

$$Vol_{sc} = Q_{sc}(t_{sc})$$

Donde:

$Vol_{sc}$  Volumen de agua para agotar la columna pequeña (mL)

$Q_{sc}$  Flujo de la columna pequeña (mL/min)

$t_{sc}$  Tiempo de agotamiento de la columna pequeña (min)

## CAPITULO 4 METODOLOGÍA

### 4.1 Características del agua a tratar

La Tabla 4-1 presenta la caracterización del agua utilizada para cada una de las pruebas realizadas en el presente trabajo, la cual proviene del efluente de la planta potabilizadora “La Herradura” de la Junta Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de la Ciudad de Celaya, Guanajuato. En esta planta se le da tratamiento a agua extraída de un pozo para remover el arsénico que contiene. El proceso al que se le somete es coagulación con cloruro férrico seguido de microfiltración. El efluente de la planta cumple perfectamente el límite permisible de 0.025 mg/L de arsénico que establece la NOM 127 SSA1- 1994 modificada en el año 2000. Sin embargo el proceso ahí aplicado no remueve fluoruros.

Tabla 4-1 Caracterización del agua utilizada

Parámetro	Valor
pH	7.49
Temperatura (°C)	25
Conductividad ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	908
SDT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	632
Turbiedad (UTN)	0.22
Color aparente (UC)	0
Aluminio ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.001
Dureza Total ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ )	129.88
Dureza Calcio ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ )	95.66
Cloruros ( $\text{mg L}^{-1}$ )	12.32
Fluoruros ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3.09
Manganeso ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.066
Nitratos ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.3

Parámetro	Valor
Nitritos (mg L <sup>-1</sup> )	0.016
Sulfatos (mg L <sup>-1</sup> )	62.87
Fosfatos (mg L <sup>-1</sup> )	0.28
Sílice (mg L <sup>-1</sup> )	84.86

## 4.2 Adsorción

### 4.2.1 Selección de medios adsorbentes

Para la selección de los medios adsorbentes se realizó una búsqueda bibliográfica, analizando las características, propiedades y disponibilidad de los medios a utilizar. Con base en esto se decidió utilizar el Carbón de hueso fabricado por APELSA Guadalajara S.A. de C.V. el cual es conocido comercialmente como Fija Flúor; así como dos alúminas activadas la primera de ellas de origen comercial conocida como Actiguard comercializada por Materias Químicas de México S.A. de C.V. y la segunda alúmina es preparada con pseudoboehmita fabricada en la Universidad de Guanajuato; finalmente el último medio adsorbente seleccionado fue el Adsorbisia de la compañía DOW manufacturado con base en dióxido de titanio (ver Figura 4-1).

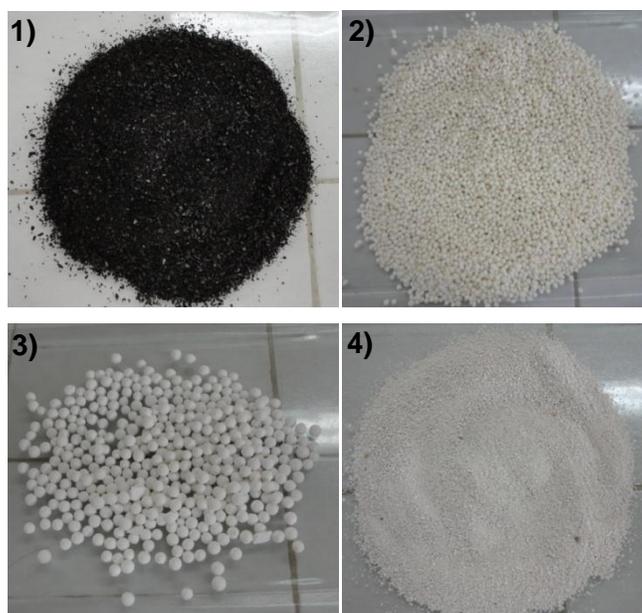


Figura 4-1 Medios adsorbentes 1) Carbón de hueso, 2) Alúmina actiguard, 3) Alúmina pseudoboehmita, 4) Dióxido de titanio

#### **4.2.2 Caracterización de los medios adsorbentes**

La caracterización de los diferentes medios adsorbentes como es: el análisis químico elemental, su área superficial (BET y Langmuir), área superficial externa (t-plot), área acumulativa de poros, distribución del área de poro, volumen de poro, tamaño de poro, superficie y morfología; fueron analizados por el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT).

Para los análisis de área superficial y porosidad las muestras fueron preparadas y analizadas en un equipo de fisisorción marca Micromeritics modelo ASAP 2020. El procedimiento consiste en previamente desgasificar las muestras a una presión de 10 mm Hg/s hasta alcanzar los 500  $\mu$ mHg, posteriormente se programó una rampa de temperatura de 10°C/min, de temperatura ambiente a 100°C, donde se mantuvo por 600 minutos. Posteriormente, las muestras fueron analizadas para lo cual se dosificó nitrógeno grado Ultra Alta Pureza (99.999%) a temperatura constante (-197.5°C) a treinta y dos presiones parciales diferentes (0.01 a 0.99), con el fin de calcular la adsorción de nitrógeno a dichas presiones parciales y posteriormente se realizó la curva de desorción de nitrógeno a 23 presiones parciales diferentes (0.98 a 0.1).

#### **4.2.3 Determinación granulométrica de los medios adsorbentes**

Se determinó la distribución del tamaño de partícula de los medios adsorbentes mediante tamizado; así como el tamaño efectivo, el coeficiente de uniformidad y el tamaño equivalente. Esta determinación se basa en la separación que experimenta una mezcla de granos de diferente tamaño al atravesar una serie de tamices con mallas de distintas aberturas después de someterlos a una fuerte vibración.

Definiciones:

##### **Tamaño efectivo**

Es el valor correspondiente al percentil 10 ( $D_{10}$ ) de una curva acumulada de pesos de material granular contra tamaño de abertura de malla.

## **Coeficiente de uniformidad**

Caracteriza la homogeneidad del material adsorbente. Es el valor correspondiente al cociente del percentil 60 entre el percentil 10 ( $D_{60}/D_{10}$ ) de una curva acumulada de pesos de material granular contra tamaño de abertura de malla.

Se siguió el procedimiento descrito en el Sistema de aseguramiento de calidad (ISO 9000/NOM-CC) del Manual de control de calidad analítico del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, el cual es descrito a continuación:

### *Preparación*

1. Seleccione la serie de tamices de manera que proporcione la información requerida por las especificaciones del material a ser analizado. Verificando que se encuentren completamente limpios.
2. Pese cada una de las mallas que utilizará en la prueba, incluyendo la charola receptora.
3. Ordene los tamices en forma decreciente de acuerdo a su abertura.

### *Tamizado*

4. Coloque las mallas en el agitador mecánico.
5. Deposite la muestra de material en el tamiz superior.
6. Agite los tamices en un vibrador mecánico durante un lapso de 10 minutos (ver Figura 4-2).
7. Pese cada una de las mallas con el material retenido en ellas. La suma de los pesos retenidos debe ser igual al peso total de la muestra inicial.

### *Cálculos*

8. Obtenga el porcentaje de material retenido en cada malla respecto al total y vaya llenando el “Formato para registro de datos de análisis granulométrico” con éste y los siguientes datos.
9. Obtenga el porcentaje del peso del material que pasó en cada una de las mallas
10. Grafique en escala logarítmica el porcentaje del peso del material acumulado que pasó en cada una de las mallas, contra la abertura de las mismas.

11. De la gráfica obtenga el percentil 10, tamaño efectivo (D10) y el percentil 60 (D60).
12. Obtenga el tamaño equivalente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$D_{eq} = \frac{100}{\sum \frac{v_i}{d_i}}$$



Figura 4-2 Agitador de tamices

#### 4.2.4 Acondicionamiento de los adsorbentes

Se decidió utilizar un tamaño de partícula de 0.6-0.71 mm debido a que en la mayoría de los adsorbentes este tamaño de partícula presentó un mayor porcentaje en peso (con base en los resultados obtenidos en el procedimiento presentado en la Sección 4.2.3, por lo que fue necesario separar para cada uno de los adsorbentes este tamaño de partícula utilizando para ello el agitador de tamices. Una vez obtenida la fracción a utilizar se lavaron los adsorbentes con agua desionizada y posteriormente se secaron durante 24 horas a una temperatura de 100 °C. Una vez seco cada uno de los materiales se guardó en frascos de plástico bien tapados.

### 4.3 Determinación de la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes

#### 4.3.1 Descripción del equipo utilizado

Para realizar las pruebas de adsorción con los diferentes medios adsorbentes (carbón de hueso, alúmina Actiguard, alúmina pseudoboehmita y dióxido de titanio) se utilizó un equipo de agitación magnética con capacidad para seis plazas, es decir permite realizar simultáneamente pruebas en 6 vasos de precipitados de 2 L, utilizando en cada uno diferentes masas de adsorbente. El equipo cuenta también con un baño de agua a temperatura constante con recirculación, Figura 4-3.



Figura 4-3 Equipo utilizado en las isotermas de adsorción

#### 4.3.2 Procedimiento empleado en las pruebas de adsorción

1. Se realizaba la caracterización a la muestra de agua a tratar, determinando los siguientes parámetros fisicoquímicos: pH, conductividad, fluoruros, sulfatos, cloruros, sílice, dureza total, dureza de calcio, nitratos, color y turbiedad. En el caso de las pruebas realizadas con carbón de hueso se determinó la concentración de fosfatos. Y para las pruebas de adsorción realizadas con las alúminas se determinó la concentración de aluminio.
2. Se preparaba el baño recirculante a temperatura constante de 30°C.
3. Posteriormente se llenaban los 6 vasos de precipitados con 2 L del agua problema, los cuales eran aforados con una probeta.
4. Los vasos eran introducidos al baño recirculante, y se monitoreaba la temperatura del líquido dentro del vaso.

5. En el momento en que la temperatura del agua dentro del vaso alcanzaba los 30°C, se daba inicio a la agitación magnética (cerca a las 300 rpm), para posteriormente adicionar 6 diferentes cantidades de adsorbente en cada uno de los vasos de precipitados de acuerdo a la Tabla 4-2, Tabla 4-3, Tabla 4-4, Tabla 4-5.
6. El pH era monitoreado periódicamente y era ajustado de acuerdo a la Tabla 4-2, Tabla 4-3, Tabla 4-4, Tabla 4-5 (dando un margen de error de  $\pm 0.05$ ), en el caso de ser necesario el ajuste este era realizado mediante la adición de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 1 N o en su caso con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) 1N. Llevando el registro de la cantidad de ácido o base que se adicionaba en cada uno de los vasos. Los vasos eran mantenidos tapados con parafilm para evitar la pérdida de agua por evaporación.
7. Se tomaba muestra de agua de cada uno de los vasos para determinar la concentración residual de fluoruros, para diferentes tiempos de contacto hasta encontrar la concentración en el equilibrio (cuando la concentración de fluoruros ya no cambia con el tiempo). Por lo que la toma de muestras se realizó de la siguiente manera: 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 27 horas. Se recomendó no exceder el 5% de volumen acumulado extraído con respecto a los 2 L de agua (volumen inicial). El volumen de muestra tomado para cada uno de los tiempos anteriormente citados fue de 8 mL, el cual era filtrado a través de una membrana de 0.2  $\mu\text{m}$  de tal forma de separar cualquier partícula de adsorbente del agua y posteriormente se analizaba la concentración de fluoruros.
8. Aunado a que el pH era monitoreado constantemente, éste y la conductividad eran medidos en cada uno de los vasos, durante los tiempos de muestreo. Se tuvo el cuidado de lavar con agua desionizada y secar los electrodos antes de introducirlos al siguiente vaso.
9. Al finalizar las 27 horas de operación se detenía el sistema y se filtraba 1 L de agua de cada uno de los vasos a través de un poro de 0.2  $\mu\text{m}$  para posteriormente analizar los parámetros citados en el punto 1 de esta sección.
10. Los pasos anteriormente citados fueron repetidos para cada uno de los valores de pH de estudio de los diferentes materiales adsorbentes.

Tabla 4-2 Condiciones de operación para las pruebas de adsorción con carbón de hueso

Vaso	Masa (g/L)	Pba. 1 pH <sub>1</sub>	Pba. 2 pH <sub>2</sub>	Pba. 3 pH <sub>3</sub>
1	0.5	5.5	6.5	7
2	1	5.5	6.5	7
3	1.5	5.5	6.5	7
4	2	5.5	6.5	7
5	2.5	5.5	6.5	7
6	3	5.5	6.5	7



Tabla 4-3 Condiciones de operación para las pruebas de adsorción con alúmina Actiguard

Vaso	Masa (g/L)	Pba. 1 pH <sub>1</sub>	Pba. 2 pH <sub>2</sub>	Pba. 3 pH <sub>3</sub>
1	0.2	6	--	--
2	0.5	6	6.5	7
3	1	6	6.5	7
4	1.5	--	6.5	7
5	2	6	6.5	7
6	2.5	6	6.5	7
7	3	6	6.5	7



Tabla 4-4 Condiciones de operación para las pruebas de adsorción con alúmina pseudoboehmita

Vaso	Masa (g/L)	Pba. 1 pH <sub>1</sub>	Pba. 2 pH <sub>2</sub>	Pba. 3 pH <sub>3</sub>
1	0.1	6	6.5	7
2	0.2	6	6.5	7
3	0.5	6	6.5	7
4	1	6	6.5	7
5	2	6	6.5	7
6	3	6	6.5	7



**Tabla 4-5 Condiciones de operación para las pruebas de adsorción con dióxido de titanio**

Vaso	Masa (g/L)	Pba. 1 pH <sub>1</sub>	Pba. 2 pH <sub>2</sub>
1	0.1	6.5	7
2	0.2	6.5	7
3	0.5	6.5	7
4	1	6.5	7
5	2	6.5	7
6	3	6.5	7



#### 4.4 Pruebas de adsorción en columna

Para el tratamiento del agua mediante un sistema en continuo, se utilizó una columna de acrílico de una altura de 84.2 cm y de un diámetro interior de 2.0 cm, la altura del lecho de material adsorbente fue de 40 cm, en este caso como material adsorbente se decidió utilizar carbón de hueso trabajando el pH del agua en 6.5, debido a que el carbón de hueso fue el adsorbente que mostró la mejor capacidad de adsorción, además de que condiciones ligeramente ácidas del agua favorecen la remoción de fluoruros. El sistema fue operado con un tiempo de residencia hidráulico (TRH) de 5 min, a flujo descendente de 25.13 mL/min, lo cual genera una tasa hidráulica de 4.79 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h. La columna era alimentada mediante una bomba peristáltica. La Tabla 4-6 presenta el equipo y los cálculos utilizados para la columna de adsorción.

Tabla 4-6 Prueba de adsorción en columna

	<p><b>Cálculos</b></p> <p><math>h = 0.40 \text{ m}; TRH = 5 \text{ min}</math></p> <p><math>D_{int} = 0.02 \text{ m}; r = 0.01 \text{ m}</math></p> <p><math>A = \pi r^2 \therefore A = \pi(0.01 \text{ m})^2 = 3.1416 \times 10^{-4} \text{ m}^2</math></p> <p><math>V = Ah \therefore V = (3.1416 \times 10^{-4} \text{ m}^2)(0.40 \text{ m})</math></p> <p><math>V = 1.25664 \times 10^{-4} \text{ m}^3</math></p> <p><math>TRH = V/Q \therefore Q = V/TRH</math></p> <p><math>Q = 1.25664 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / 5 \text{ min} = 2.513 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{min}</math></p> <p><math>Q = 25.13 \text{ mL/min}</math></p> <p><math>Tasa = \frac{Q}{A} = \frac{2.513 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{min}}{3.1416 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 4.79 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{ h}</math></p>
---	---

#### 4.5 Pruebas de coagulación química

En estudios realizados por Almazán (2010), se determinó que entre cloruro férrico y sulfato de aluminio, este último es el mejor coagulante para la remoción de fluoruros. Esto se debe a que el catión coagulante es aluminio y este elemento tiene afinidad por los fluoruros. También encontró que la mejor dosis de coagulante para tratar agua con una concentración inicial de  $3.30 \text{ mg/L}$  de  $F^-$  es  $30 \text{ mg Al}^{3+}/\text{L}$ , obteniendo un residual de  $1.32 \text{ mg/L}$  de  $F^-$  (cumpliendo con el límite marcado por la NOM-127-SSA1-1994). Las condiciones de operación de las pruebas fueron: gradiente de mezcla rápida de  $630 \text{ s}^{-1}$  durante 15 segundos, para los gradientes de floculación se aplicaron tres etapas de mezclado con los siguientes gradientes de velocidades ( $60, 40$  y  $20 \text{ s}^{-1}$ ) cada etapa con un tiempo de duración de 7 min. En el estudio también se observó que el pH del agua al cual se realicen las pruebas es un factor importante tanto para la remoción de fluoruros, así como para minimizar la concentración de aluminio residual en el agua tratada, el intervalo de pH adecuado es de 6.5 a 7.0.

Con base en estos resultados se decidió probar 3 coagulantes a base de aluminio a un valor de pH de 7.0:

1. PAX-XL19 (Polihidroxiclорuro de aluminio)
2. PAX-XL1975 (Policloruro de aluminio)

### 3. SAL (Sulfato de aluminio)

Para ello se utilizó un equipo de prueba de jarras, marca Phipps & Bird Co, que puede observarse en la Figura 4-4. Las dosis utilizadas para los tres coagulantes fueron las siguientes: 20, 24, 26, 28, 30 y 32 mg/L Al<sup>+3</sup>. Para los coagulantes 1 y 2, no se requería el ajuste de pH, ya que la naturaleza química de los coagulantes mantenía el agua en condiciones neutras. En el caso del Sulfato de Aluminio (SAL) el ajuste de pH a 7, se llevaba a cabo con soluciones de NaOH 1N, una vez comenzada la primer etapa de floculación.

Los gradientes de velocidad utilizados durante las pruebas y el tiempo de sedimentación son señalados en la Tabla 4-7.

Una vez transcurrido el tiempo de sedimentación se tomaba una muestra del agua clarificada, se filtraba por una membrana de 0.1 µm para cuantificar la concentración de los siguientes elementos disueltos: cloruros (coagulantes 1 y 2), sulfatos (coagulante 3), fluoruros conductividad y turbiedad, Es importante anotar que previo a la cuantificación de fluoruros la muestra se sometió a destilación para remover las interferencias que se producen por los agentes complejantes del aluminio con el fluoruro.

**Tabla 4-7. Gradientes y tiempos utilizados para las pruebas de jarras**

	Gradiente (s <sup>-1</sup> )	Velocidades de agitación (rpm)	Tiempo
<b>Mezcla rápida</b>	630	292	15 seg
<b>1ª cámara de floculación</b>	60	58	7 min
<b>2ª cámara de floculación</b>	40	44	7 min
<b>3ª cámara de floculación</b>	20	28	7 min
<b>Sedimentación</b>	0	0	30 min

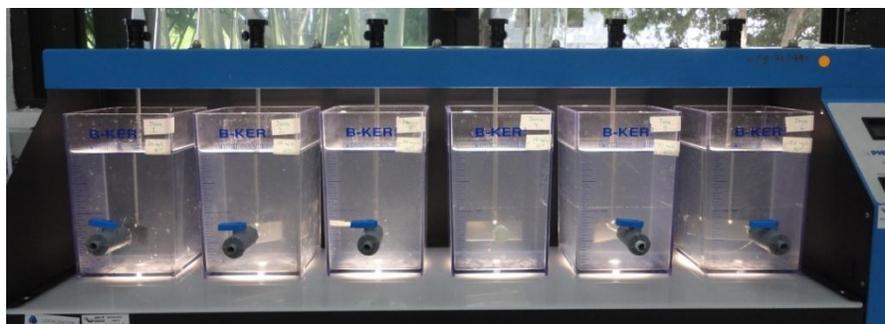


Figura 4-4. Equipo de jarras utilizado para las pruebas de coagulación química

## 4.6 Métodos analíticos

A continuación se describe brevemente los métodos analíticos utilizados en el estudio

### 4.6.1 Análisis de flúor

La concentración de fluoruro en solución acuosa se determinó por dos métodos: el electrométrico utilizando electrodo selectivo de fluoruros y el de SPADNS.

#### 4.6.1.1 Análisis de flúor por el método electrométrico de ión selectivo

Es un método electrométrico que emplea un electrodo selectivo al ión fluoruro en solución y puede medir en el intervalo de concentraciones desde 0.02 ppm hasta soluciones saturadas. No puede medir ión fluoruro ligado o formando complejos. Para evitar la interferencia de acomplejamiento del ion fluoruro, se adiciona una solución de alta fuerza iónica (Solución TISAB), la cual contiene un quelato que deshace los posibles complejos del fluoruro. Además, la solución TISAB también disminuye la variación en la fuerza iónica de la solución, por lo que también se le conoce como solución ajustadora de fuerza iónica.

Este equipo tiene que ser calibrado al menos 2 veces durante el día. La curva de calibración se preparó utilizando una solución patrón Orionion plus de 100 ppm de la cual se prepararon

concentraciones de fluoruro de 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3 mg L<sup>-1</sup>. Las soluciones TISAB II se adicionaban a la muestra y a las soluciones estándar en una relación 1:1 antes de ser medidos.

#### **4.6.1.2 Análisis de flúor por el método SPADNS**

La lectura de la concentración de fluoruros mediante SPADNS es por el método 190 de HACH. El método puede medir en un intervalo de (0 - 2 mg L<sup>-1</sup>). Se empleó un espectrofotómetro de la marca HACH, Modelo DR/2800.

#### **4.6.2 Análisis de fosfatos**

La concentración de fosfatos se determina mediante el método 490 para intervalo de (0 - 2.50 mg L<sup>-1</sup>) en un espectrofotómetro de la marca HACH, Modelo DR/2800.

#### **4.6.3 Análisis de sulfatos**

La concentración de sulfatos se determina mediante el método 680 para intervalo de (0 - 70 mg L<sup>-1</sup>) en un espectrofotómetro de la marca HACH, Modelo DR/2800.

#### **4.6.4 Análisis de sílice**

La concentración de sílice se determina mediante el método 656 para intervalo de (0 - 100 mg L<sup>-1</sup>) en un espectrofotómetro de la marca HACH, Modelo DR/2800.

#### **4.6.5 Análisis de cloruros**

La concentración de cloruros se determina mediante el método 70 para intervalo de (0 - 20 mg L<sup>-1</sup>) en un espectrofotómetro de la marca HACH, Modelo DR/2800.

#### **4.6.6 Análisis de aluminio**

La concentración de aluminio se determina mediante el método 10 para intervalo de (0-0.8 mg L<sup>-1</sup>) en un espectrofotómetro de la marca HACH, Modelo DR/2800.

#### **4.6.7 Análisis de nitratos**

La concentración de nitratos se determina mediante el método 35 para intervalo de (0 - 30 mg L<sup>-1</sup>) en un espectrofotómetro de la marca HACH, Modelo DR/2800.

#### **4.6.8 Análisis de dureza total**

La concentración de dureza total se determina mediante el método 8213 para intervalo de (10 - 4000 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>) utilizando un Titulador Digital, Modelo 16900.

#### **4.6.9 Análisis de dureza de calcio**

La concentración de dureza de calcio se determina mediante el método 8204 para intervalo de (10 - 4000 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>) utilizando un Titulador Digital, Modelo 16900.

#### **4.6.10 Medición de pH y conductividad**

Para la medición de la conductividad se utiliza un equipo multiparámetro marca 5 star y un conductímetro Orion modelo 130, en el caso del pH se utiliza un potenciómetro ORION modelo 420A+.

El potenciómetro es calibrado utilizando el procedimiento CAPT-08 y el conductímetro utilizando el procedimiento CAPT-09 ambos del manual de control de calidad del laboratorio de Potabilización del IMTA.

## CAPITULO 5 RESULTADOS Y SU EVALUACIÓN

### 5.1 Caracterización de los medios adsorbentes

A continuación se presentan los resultados de caracterización de cada uno de los materiales adsorbentes utilizados en este estudio.

#### 5.1.1 Composición química

En la Tabla 5-1 se presenta la composición química de cada uno de los adsorbentes utilizados. Estos datos fueron obtenidos mediante análisis por Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP/OES).

Tanto los dos tipos de alúmina como el Adsorbisia son materiales muy puros que en su gran mayoría están compuestos por trióxido de aluminio y por dióxido de titanio respectivamente. Por su parte el carbón de hueso se compone principalmente por los siguientes elementos fósforo, calcio, carbón, magnesio y potasio. De acuerdo a lo que varios autores reportan, el carbón de hueso se compone principalmente de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), carbón y calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Si se considera que todo el contenido de fósforo reportado en la Tabla 5-1 proviene de la hidroxiapatita entonces el 69.4% del carbón de hueso corresponde a este compuesto. Este porcentaje es menor al 84.8% reportado por Leyva-Ramos *et al.*, 2011 y del mencionado en la página electrónica de APELSA (80 a 85.5%). El contenido de hidroxiapatita en el carbón de hueso es un factor importante del que depende su capacidad de adsorción [Leyva-Ramos *et al.*, 2011].

Tabla 5-1 Análisis químico de los adsorbentes

Adsorbente	Elemento/Compuesto							
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	CaO (%)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{K}_2\text{O}$ (%)	MgO (%)	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{TiO}_2$ (%)
Alúmina pseudoboehmita	99.58	0.11	0.001	0.09	0.00	0.03	0.01	---
Alúmina Actiguard	99.85	0.01	0.002	0.04	0.01	0.00	0.01	---
Dióxido de titanio	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	99.93

Elemento					
Adsorbente	C (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)	Mg(%)
Carbón de hueso	9.48	12.84	0.02	10.851	0.451

### 5.1.2 Área superficial y porosidad

De los adsorbentes utilizados la alúmina Actiguard y el Adsorbisia son los que presentan mayor área superficial. El material con menor área superficial es el carbón de hueso.

Los cuatro materiales se clasifican como mesoporosos ya que el diámetro promedio de sus poros está en el intervalo de 1 a 25 nm.

Tabla 5-2 Análisis de área superficial y porosidad de los adsorbentes

	Carbón de hueso	Alúmina Actiguard	Alúmina pseudoboehmita	Dióxido de titanio
Área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller)	97.70 m <sup>2</sup> /g	310.96 m <sup>2</sup> /g	212.61 m <sup>2</sup> /g	229.69 m <sup>2</sup> /g
Area superficial (Langmuir)	135.03 m <sup>2</sup> /g	431.53 m <sup>2</sup> /g	294.26 m <sup>2</sup> /g	320.05 m <sup>2</sup> /g
Área de microporo (t-plot)	11.42m <sup>2</sup> /g	5.58m <sup>2</sup> /g	21.48m <sup>2</sup> /g	0.00m <sup>2</sup> /g
Área superficial externa (t-Plot)	86.28m <sup>2</sup> /g	305.37m <sup>2</sup> /g	191.12m <sup>2</sup> /g	243.77m <sup>2</sup> /g
Área superficial acumulativa por el Método BJH (Barrett, Joyner y Halenda)	100.87m <sup>2</sup> /g	263.70m <sup>2</sup> /g	238.97m <sup>2</sup> /g	225.09m <sup>2</sup> /g

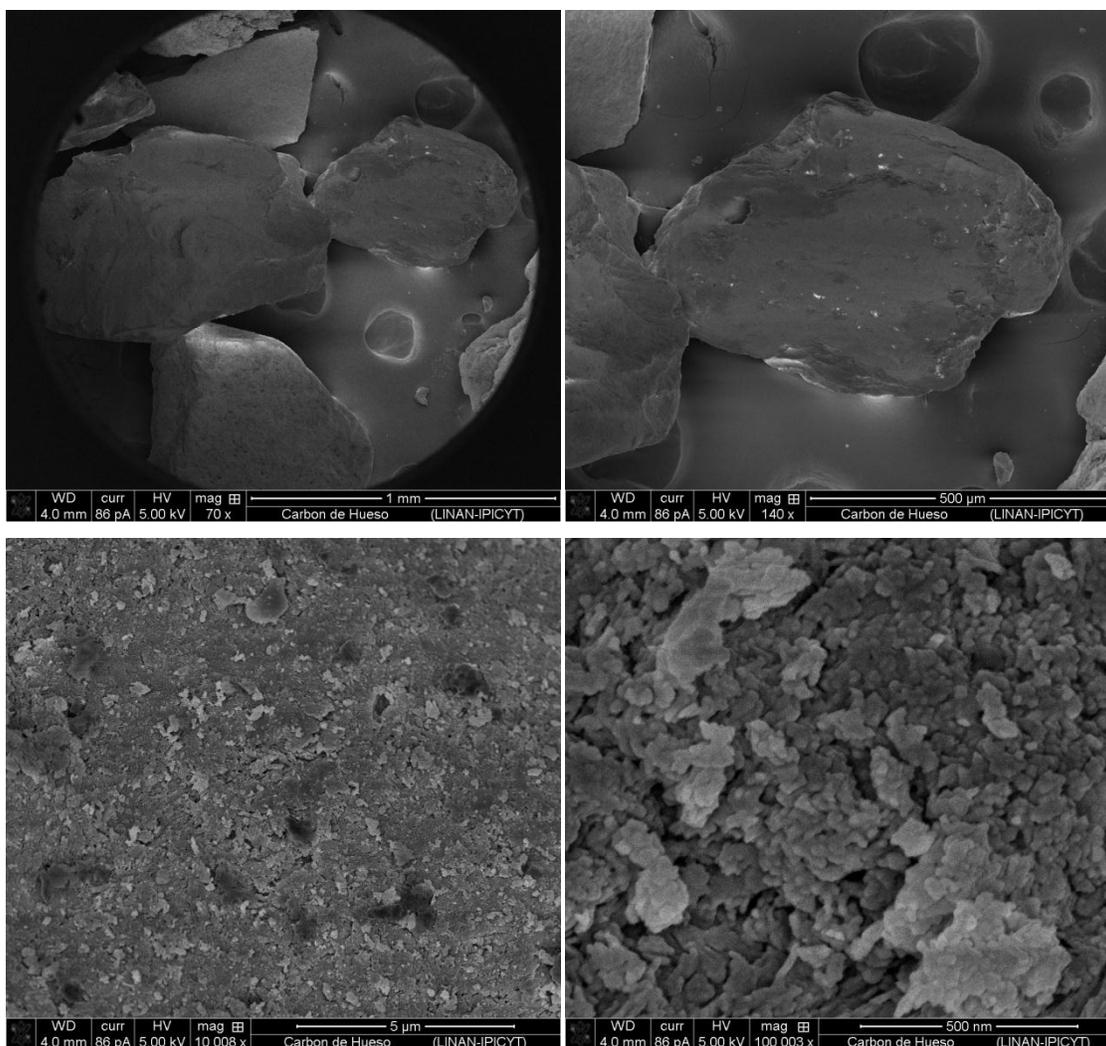
	Carbón de hueso	Alúmina Actiguard	Alúmina pseudoboehmita	Dióxido de titanio
<b>Volumen de microporo (t-plot)</b>	0.004 cm <sup>3</sup> /g	0.00 cm <sup>3</sup> /g	0.008 cm <sup>3</sup> /g	0.00 cm <sup>3</sup> /g
<b>Volumen de poro acumulativo (Método BJH)</b>	0.292 cm <sup>3</sup> /g	0.30 cm <sup>3</sup> /g	0.48 cm <sup>3</sup> /g	0.39 cm <sup>3</sup> /g
<b>Ancho de poro promedio (BET)</b>	116.18 Å	41.00Å	89.73Å	60.88Å
<b>Diámetro de poro promedio (Adsorción BJH)</b>	116.00Å	46.11Å	79.87Å	69.73Å
<b>Diámetro de poro promedio (Desorción BJH)</b>	104.50Å	43.79Å	66.48Å	66.39Å
<b>Volumen de microporo por el método Density Functional Theory (DFT)</b>	0.007 cm <sup>3</sup> /g	0.04 cm <sup>3</sup> /g	0.016 cm <sup>3</sup> /g	0.016 cm <sup>3</sup> /g
<b>Volumen total de poros (Método DFT)</b>	0.247 cm <sup>3</sup> /g	0.272 cm <sup>3</sup> /g	0.45 cm <sup>3</sup> /g	0.17 cm <sup>3</sup> /g
<b>Área total de macroporos (Método DFT)</b>	14.87 m <sup>2</sup> /g	12.60 m <sup>2</sup> /g	3.24 m <sup>2</sup> /g	74.98 m <sup>2</sup> /g
<b>Área total (Método DFT)</b>	106.19 m <sup>2</sup> /g	297.17 m <sup>2</sup> /g	390.52 m <sup>2</sup> /g	262.74 m <sup>2</sup> /g

	Carbón de hueso	Alúmina Actiguard	Alúmina pseudoboehmita	Dióxido de titanio
<b>Mediana del ancho de poro (Método de Horvath- Kawazoe)</b>	221.77 Å	40.45Å	119.28Å	155.21Å
<b>Área superficial de microporo (Método Dubinin- Astakhov)</b>	73.06 m <sup>2</sup> /g	206.14 m <sup>2</sup> /g	194.24 m <sup>2</sup> /g	144.89 m <sup>2</sup> /g
<b>Área superficial acumulativa (Método MP)</b>	97.53 m <sup>2</sup> /g	223.49 m <sup>2</sup> /g	301.68 m <sup>2</sup> /g	21.42 m <sup>2</sup> /g

1 Å = 0.1 nm

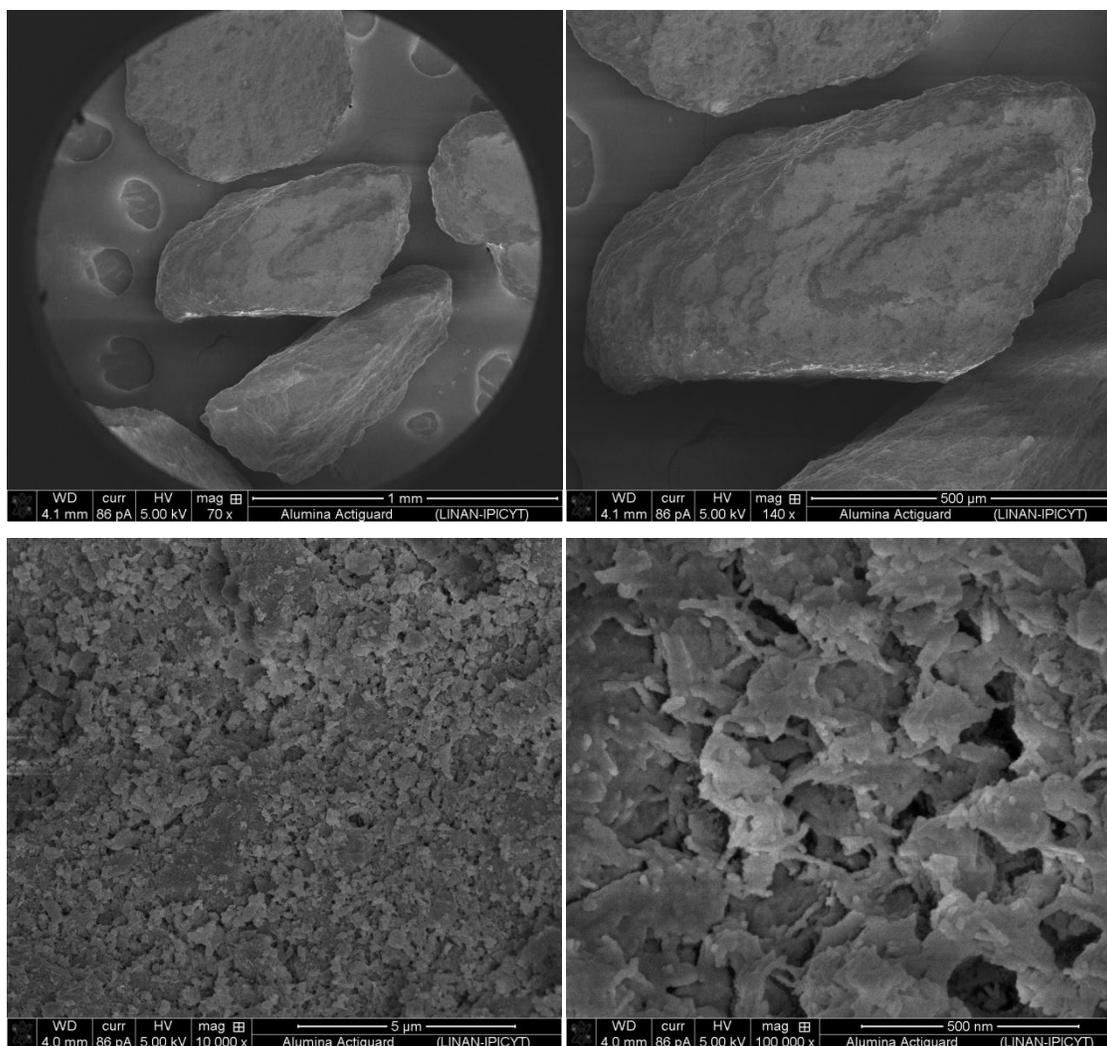
### 5.1.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), se estudió la distribución de la superficie, la morfología y el tamaño de partículas del carbón de hueso. Las fotografías de la Figura 5-1 muestran partículas fracturadas, de tamaños irregulares y porosas.



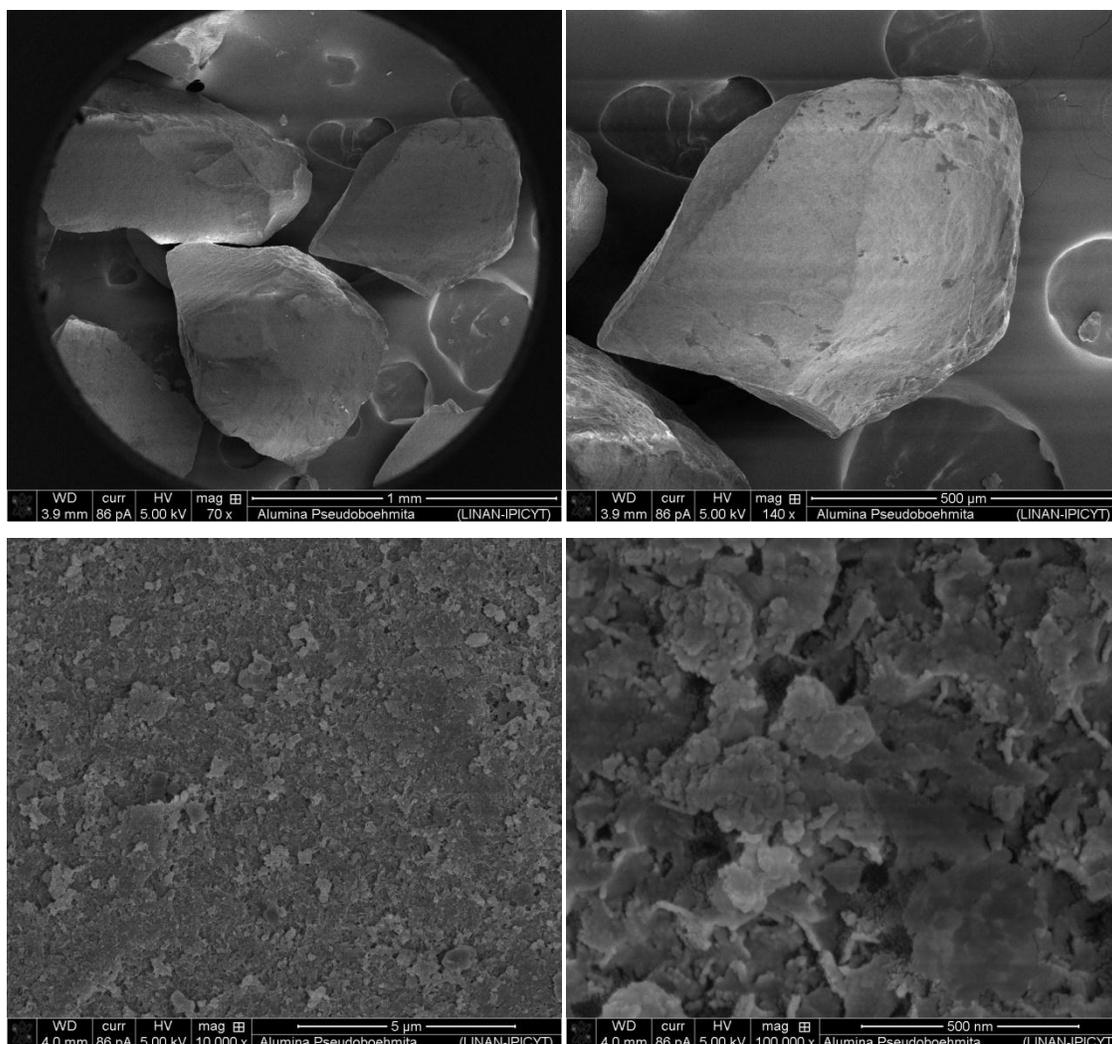
**Figura 5-1 Microfotografía de la superficie del carbón de hueso**

De igual manera que con el carbón de hueso, se tomaron imágenes SEM para la alúmina Actiguard, en donde se observa (Figura 5-2) que la superficie tiene una textura porosa, rugosa y fragmentada, lo que nos indica una alta capacidad de adsorción.



**Figura 5-2 Microfotografía de superficie de la alúmina actiguard**

Las microfotografías de la alúmina pseudoboehmita son mostradas en la Figura 5-3, en donde se observan aglomerados de forma irregular, con una estructura más compacta y menos porosa que la alúmina actiguard.



**Figura 5-3 Microfotografía de superficie de la alúmina pseudoboehmita**

La Figura 5-4, muestra las imágenes tomadas del microscopio electrónico de barrido para el dióxido de titanio, en este caso se observan partículas con un aspecto esponjoso, con una estructura irregular en la morfología de la superficie del material. Presentándose como un grano de forma esférica, bastante pequeño, menores a 500 nm y con aglomeraciones de varios tamaños.

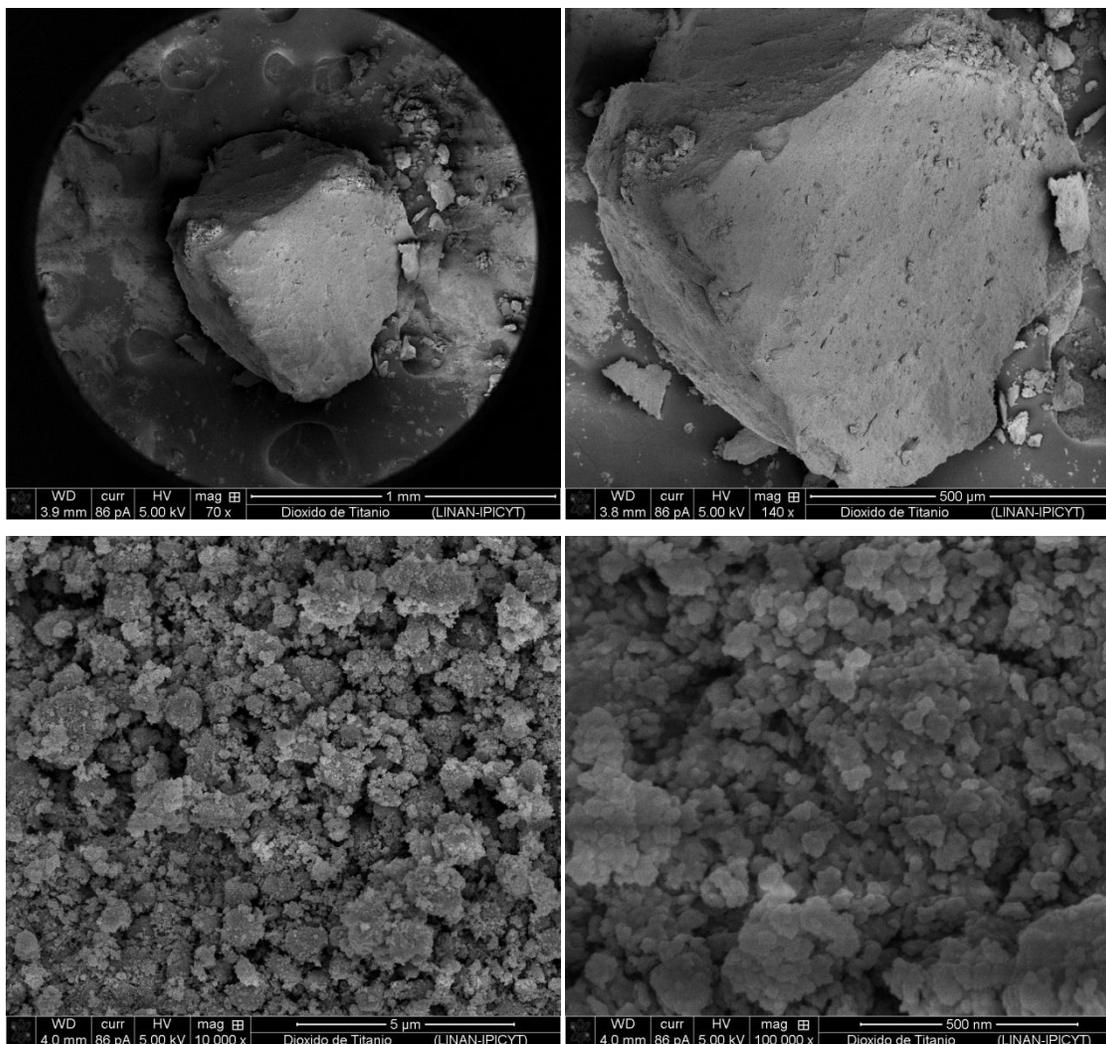


Figura 5-4 Microfotografía de superficie del dióxido de titanio

#### 5.1.4 Granulometría de los medios adsorbentes

A continuación se presentan los resultados de los análisis granulométricos de los materiales adsorbentes tal como se recibieron en el laboratorio de potabilización del IMTA.

### 5.1.4.1 Granulometría del carbón de hueso

Tabla 5-3 Granulometría del carbón de hueso

Malla	Abertura (mm)	Diámetro di (mm)	Peso malla (g)	Malla + material (g)	Peso retenido (g)	% retenido parcial, pi	% en peso que pasa	pi/di
16-18	1.18-1	1.09	428.6	513.5	84.9	42.47	57.53	39.10
18-20	1-0.85	0.92	426.1	456.4	30.3	15.16	42.37	16.44
20-25	0.85-0.71	0.78	415.8	446	30.2	15.11	27.26	19.45
25-30	0.71-0.6	0.65	404.4	429.2	24.8	12.41	14.86	19.01
30-35	0.6-0.5	0.55	389.2	409	19.8	9.90	4.95	18.08
35-40	0.5-0.425	0.46	387.4	393.1	5.7	2.85	2.10	6.19
40-45	0.425-0.355	0.39	375.3	377.6	2.3	1.15	0.95	2.96
Charola	--	--	463.1	465	1.9	0.95	0.00	
<b>Total</b>					199.9	100		121.23

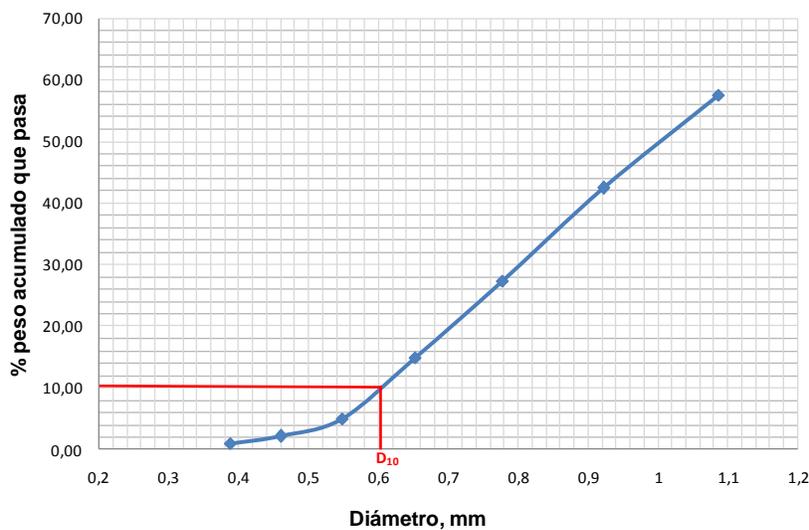


Figura 5-5 Distribución de tamaño de partícula del carbón de hueso

Con base a la Figura 5-5 se obtiene:

$$D_{10} = 0.60 \text{ mm}$$

$D_{60}$  = 1.11 mm (se realizó una aproximación debido a que sólo se obtuvo el 57.53% del peso acumulado que pasó).

Por lo tanto, el tamaño efectivo es  $D_{10}$  = 0.60 mm

El coeficiente de uniformidad:

$$CU = \frac{D_{60}}{D_{10}} = \frac{1.11}{0.60} = 1.85$$

El diámetro equivalente en mm:

$$D_{eq} = \frac{100}{\sum \frac{p_i}{d_i}} = \frac{100}{121.23} = 0.82$$

Un valor del coeficiente de uniformidad de uno o cercano a uno nos indica una distribución uniforme del tamaño de las partículas. En este caso el coeficiente de uniformidad fue un valor mayor a uno, lo cual puede deberse a que el 42.47% en peso de la muestra fue retenido en las primeras mallas de 16-18.

#### 5.1.4.2 Granulometría de la Alúmina actiguard

Tabla 5-4 Granulometría de la alúmina actiguard

Malla	Abertura (mm)	Diámetro di (mm)	Peso malla (g)	Malla + material (g)	Peso retenido (g)	% retenido parcial, pi	% en peso que pasa	pi/di
25-30	0.71-0.6	0.65	404.4	432.1	27.7	13.84	86.16	21.20
30-35	0.6-0.5	0.55	389.2	458.7	69.5	34.72	51.45	63.38
35-40	0.5-0.425	0.46	387.3	429.1	41.8	20.88	30.57	45.29
40-45	0.425-0.355	0.39	375.3	409.6	34.3	17.13	13.44	44.11
45-50	0.355-0.3	0.33	378.2	396	17.8	8.89	4.55	27.24
50-60	0.3-0.25	0.27	370.1	374.7	4.6	2.30	2.25	8.39
60-70	0.25-0.212	0.23	364.3	366.5	2.2	1.10	1.15	4.77
Charola	--	--	462.9	465.2	2.3	1.15	0	
<b>Total</b>					200.2	100		214.39

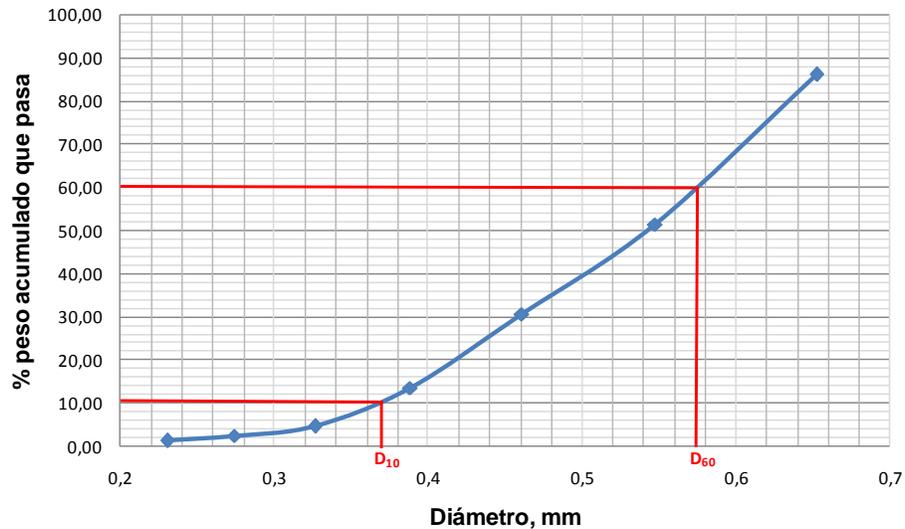


Figura 5-6 Distribución de tamaños de partícula, alúmina Actiguard

En base a la Figura 5-6 se obtiene:

$$D_{10} = 0.37 \text{ mm}$$

$$D_{60} = 0.573 \text{ mm}$$

Por lo tanto, el tamaño efectivo es  $D_{10} = 0.37 \text{ mm}$

El coeficiente de uniformidad:

$$CU = \frac{D_{60}}{D_{10}} = \frac{0.573}{0.37} = 1.55$$

El tamaño equivalente en mm:

$$D_{eq} = \frac{100}{\sum \frac{p_i}{d_i}} = \frac{100}{214.39} = 0.47$$

La mayor parte de la muestra tiene diámetros de partícula entre 0.39 y 0.7 mm

### 5.1.4.3 Granulometría del Dióxido de titanio

Tabla 5-5 Granulometría del dióxido de titanio

Malla	Abertura (mm)	Diámetro di (mm)	Peso malla (g)	Malla + material (g)	Peso retenido (g)	% retenido parcial, pi	% en peso que pasa	pi/di
25-30	0.71-0.6	0.65	404.3	469.6	65.3	32.68	67.32	50.07
30-35	0.6-0.5	0.55	389.2	415.5	26.3	13.16	54.15	24.03
35-40	0.5-0.425	0.46	387.3	408.8	21.5	10.76	43.39	23.34
40-45	0.425-0.355	0.39	375.3	402.6	27.3	13.66	29.73	35.18
45-50	0.355-0.3	0.33	378.2	397.1	18.9	9.46	20.27	28.99
50-60	0.3-0.25	0.27	370.1	384.3	14.2	7.11	13.16	25.95
60-70	0.25-0.212	0.23	364.3	375.8	11.5	5.76	7.41	25.00
Charola	--	--	463	477.8	14.8	7.41	0	
<b>Total</b>					<b>199.8</b>	<b>100</b>		<b>212.57</b>

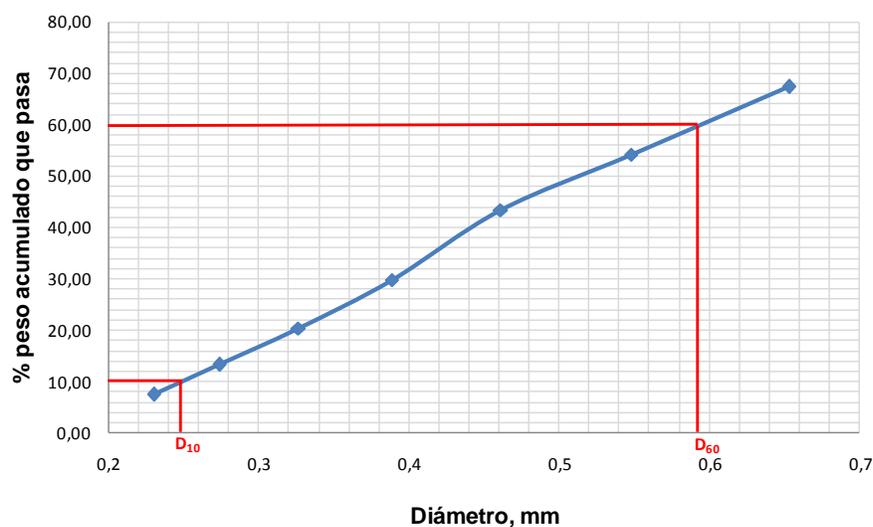


Figura 5-7 Distribución de tamaños de partícula, dióxido de titanio

Con base a la Figura 5-7 se obtiene:

$$D_{10} = 0.248 \text{ mm}$$

$$D_{60} = 0.593 \text{ mm}$$

Por lo tanto, el tamaño efectivo es  $D_{10}=0.248$  mm

El coeficiente de uniformidad:

$$CU = \frac{D_{60}}{D_{10}} = \frac{0.593}{0.248} = 2.39$$

El tamaño equivalente:

$$D_{eq} = \frac{100}{\sum \frac{p_i}{d_i}} = \frac{100}{212.57} = 0.47$$

En el caso del dióxido de titanio el coeficiente de uniformidad fue de 2.32, muy superior de uno, presentando por lo tanto una amplia distribución de tamaños de las partículas. Es decir la muestra es poco uniforme.

Los resultados presentados en esta sección permitieron seleccionar un tamaño de partícula para realizar las pruebas de adsorción. En todas las muestras se presenta la fracción de 0.5 a 0.7 mm por lo que se eligió ésta para las pruebas subsecuentes.

Por lo que respecta a la alúmina pseudoboehmita ésta viene en forma de pequeñas esferas de algunos milímetros de diámetro. Las esferas fueron molidas y trituradas para obtener el tamaño requerido.

## 5.2 Pruebas de Adsorción

### 5.2.1 Carbón de hueso

A continuación se presentan las concentraciones residuales de flúor obtenidas de la prueba de carbón de hueso a pH 5.5 (ver Tabla 5-6).

Tabla 5-6 Prueba del carbón de hueso a pH 5.5

Tiempo para lograr el equilibrio (h)	Masa del carbón de hueso				
	0.5 g/L	1 g/L	1.5 g/L	2.5 g/L	3 g/L
	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L
0	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97
0.5	2.54	1.86	1.65	1.62	1.21
1	2.07	1.56	1.22	1.08	0.663
2	1.92	1.11	0.638	0.572	0.219
3	1.76	0.828	0.39	0.324	0.192
4	1.53	0.605	0.255	0.139	0.125
5	1.32	0.487	0.21	0.103	0.0856
6	1.14	0.314	0.178	0.0801	0.0487
7	1.02	0.23	0.126	0.0654	0.036
8	0.798	0.113	0.123	0.0676	0.0399
9	0.518	0.0787	0.13	0.0645	0.043
10	0.212	0.0563	0.063	0.0302	0.0076
27	0.32	0.0817	0.0683	0.0671	0.0173

La Figura 5-8, muestra el comportamiento de adsorción de F<sup>-</sup> en carbón de hueso a masas de 0.5 a 3 g/L trabajando con un pH de 5.5. Se observa que se alcanzó el equilibrio para la mayoría de las masas a las 10 h de operación, puesto que la concentración de F<sup>-</sup> medida a las 27 h no presentó un cambio significativo.

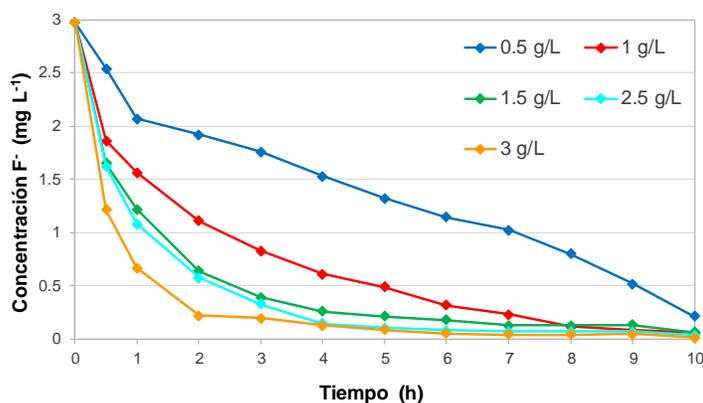
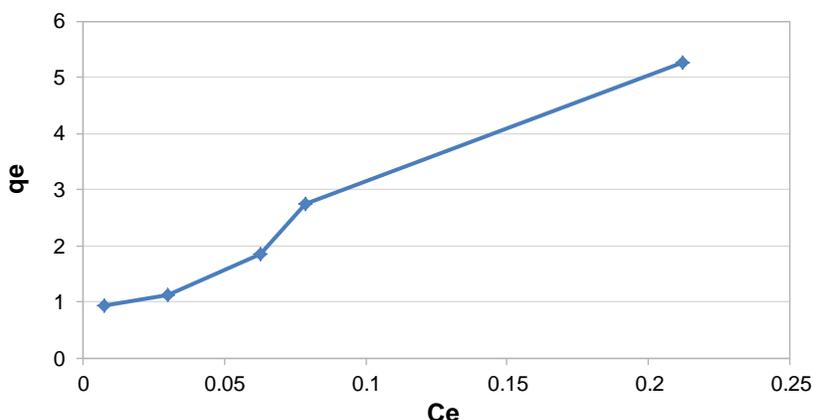


Figura 5-8 Prueba del carbón de hueso a pH 5.5

Los datos de la concentración de fluoruros en equilibrio para cada una de las masas son útiles para obtener la isoterma de adsorción de fluoruros en el carbón de hueso, Figura 5-9.



**Figura 5-9 Isoterma de adsorción del carbón de hueso a pH 5.5**

Los datos obtenidos fueron tratados para explorar si siguen uno de los dos modelos matemáticos más usados para describir el comportamiento de un sistema de adsorción, el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich. La Tabla 5-7 presenta los cálculos realizados para la obtención de dichos modelos. Donde  $C_e$  (mg/L) representa la concentración de fluoruro al equilibrio;  $C_o$  (mg/L) es la concentración inicial de fluoruro;  $V$  (L) es el volumen de solución;  $X$  (mg) la masa de fluoruro removida y  $q_e$  (mg/g) la masa de fluoruro adsorbida por masa de adsorbente.

**Tabla 5-7 Cálculos para la obtención de Isotermas del carbón de hueso a pH 5.5**

Ce	Co-Ce	V	X masa F removida	masa carbón en 2L	$q_e=x/m$	log $q_e$	log Ce	1/Ce	1/ $q_e$	Ce	Ce/ $q_e$
mg/L	mg/L	L	mg (Co-Ce)*V	g	mg/g						
0.21	2.76	1.90	5.25	1.00	5.25	0.72	-0.67	4.72	0.19	0.21	0.04
0.08	2.89	1.90	5.51	2.00	2.75	0.44	-1.10	12.71	0.36	0.08	0.03
0.06	2.91	1.90	5.53	3.00	1.84	0.27	-1.20	15.87	0.54	0.06	0.03
0.03	2.94	1.90	5.60	5.00	1.12	0.05	-1.52	33.11	0.89	0.03	0.03
0.01	2.96	1.90	5.64	6.00	0.94	-0.03	-2.12	131.58	1.06	0.01	0.01

En la Figura 5-10, se muestra el ajuste para cada uno de los modelos linealizados, con su respectiva ecuación. En este caso el mejor modelo para el ajuste de los datos fue el modelo de Freundlich, ya que al graficar los datos según las ecuaciones linealizadas y obtener el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de una línea recta se obtuvo una  $R^2$  de 0.87 en comparación con la  $R^2$  obtenida en los dos modelos de Langmuir de 0.68 y 0.61. De acuerdo a Cooney (1999) el Modelo II de Langmuir debería tener un mejor ajuste en comparación con el Modelo I, en este caso no sucedió.

Siendo las constantes para el modelo de Freundlich de  $K_F=9.68$  y  $n_F=1.90$  por lo que la ecuación queda de la siguiente manera:

$$q = \frac{x}{m} = 9.68 C e^{1/1.90}$$

Donde:

$$q_e = \text{capacidad de adsorción} = \frac{\text{mg de } F^- \text{ adsorbido}}{\text{g de adsorbente}}$$

$C_e$  = Concentración de  $F^-$  en el equilibrio.

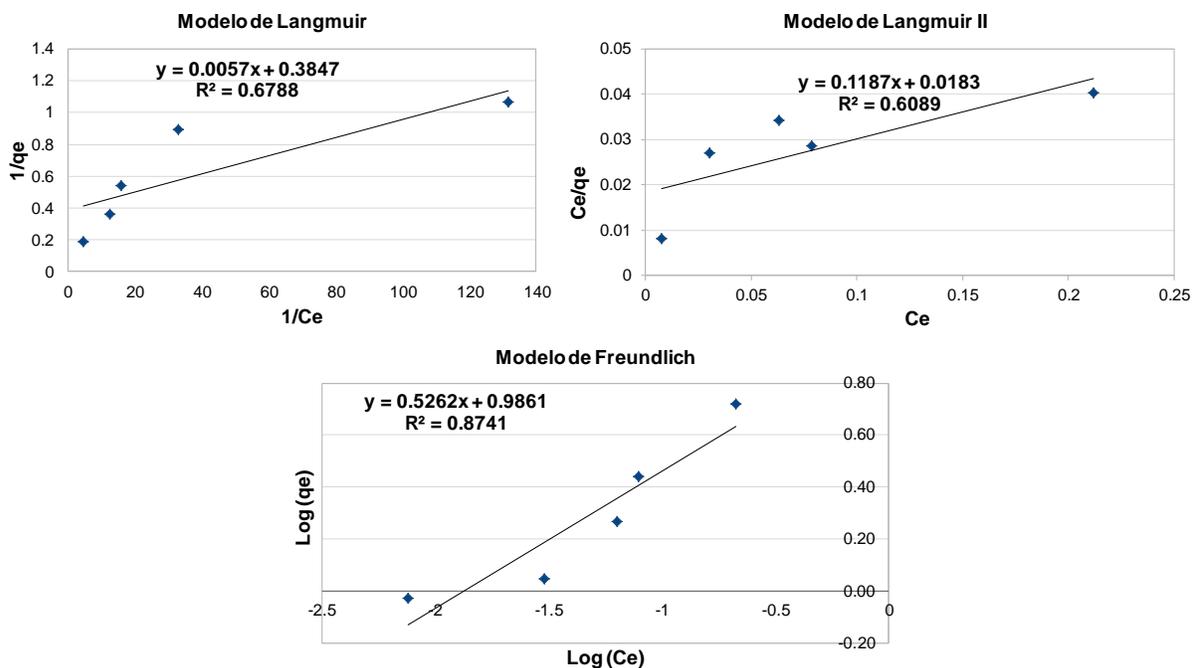


Figura 5-10 Modelos linealizados de las isoterma de adsorción para el carbón de hueso a pH 5.5

La Figura 5-11 presenta gráficas de las concentraciones finales en la solución de fluoruros, sílice, fosfatos, sulfatos, cloruros, dureza total y dureza de calcio en función de la masa de adsorbente utilizada. Se observa que la concentración de sílice, sulfatos y cloruros (aniones comunes en aguas subterráneas) permanecen prácticamente sin cambio con respecto a la concentración inicial y no importando la cantidad de adsorbente usado, lo que indica que estos aniones no representan competencia con los fluoruros por los sitios de adsorción en el carbón de hueso. Por otro lado, se incrementa la concentración de los fosfatos, de la dureza de calcio y por consecuencia de la dureza total, esto pudo deberse a la disolución del carbón de hueso debido a que el sistema se trabajó en un pH ácido, es conveniente recordar que el carbón de hueso está constituido en un 10.85% por Ca y en un 12.84% por P, ver Tabla 5-1. Llama la atención la aparente relación entre el aumento de fosfatos y la disminución de fluoruros en la solución. Abe *et al.*, 2004 basados en resultados similares establecen que el fosfato disuelto aumenta en relación al fluoruro removido y concluyen que el fosfato en el carbón de hueso se intercambia por un ión fluoruro haciendo que el fosfato de calcio en el adsorbente cambie a fluoruro de calcio. Sin embargo en el presente estudio no se tiene evidencia de esto ya que tanto el calcio como el fósforo aumentan en la solución conforme la masa de adsorbente se incrementa.

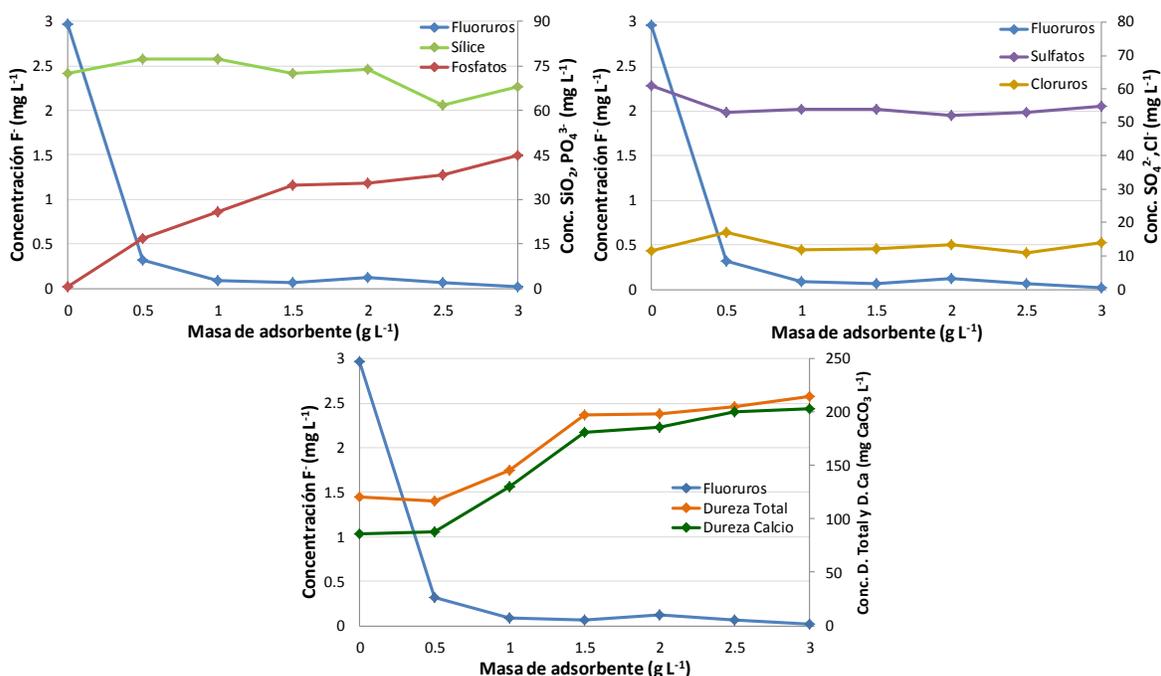


Figura 5-11 Concentraciones residuales de sílice, fosfatos, sulfatos, cloruros, dureza total y de calcio para el carbón de hueso a pH 5.5

Posteriormente se realizaron pruebas de adsorción con un pH de 6.5, en este caso los resultados que se obtuvieron fueron los siguientes:

Tabla 5-8 Prueba del carbón de hueso a pH 6.5

Tiempo para lograr el equilibrio (h)	Masa del carbón de hueso					
	0.5 g/L	1 g/L	1.5 g/L	2 g/L	2.5 g/L	3 g/L
	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L
0	3	3	3	3	3	3
0.5	2.25	1.96	1.74	1.38	1.34	1.3
1	2.18	1.29	1.07	1.19	1.04	0.76
2	2.14	1.18	1.06	0.82	0.73	0.71
3	1.65	0.93	0.81	0.53	0.55	0.35
4	1.5	0.78	0.57	0.43	0.4	0.22
5	1.37	0.67	0.51	0.37	0.26	0.15
6	1.32	0.43	0.38	0.36	0.21	0.071
7	1.28	0.31	0.32	0.35	0.21	0.05
8	1.17	0.25	0.26	0.32	0.22	0.049
9	1.02	0.23	0.22	0.35	0.18	0.15
10	1.03	0.52	0.44	0.33	0.15	0.51
27	0.75	0.17	0.065	0.044	0.038	0.012

La Figura 5-12, muestra el comportamiento de adsorción de F<sup>-</sup>, para el carbón de hueso a masas de 0.5 a 3 g/L trabajando con un pH de 6.5 durante diferentes tiempos de contacto. En este caso las masas de 1, 1.5 y 3 g/L, presentaron desorción a las 10 h de operación.

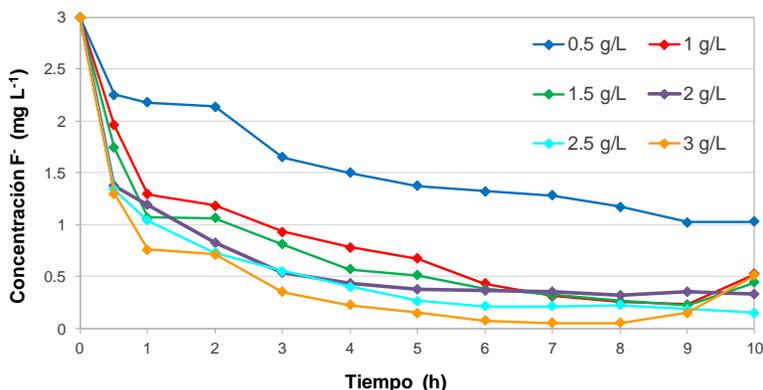


Figura 5-12 Prueba del carbón de hueso a pH 6.5

La isoterma de adsorción para un pH 6.5 es presentada en la Figura 5-13, en donde se observa que presenta una forma convexa que la clasifica como favorable para la adsorción, de acuerdo a lo reportado por Cooney (1999).

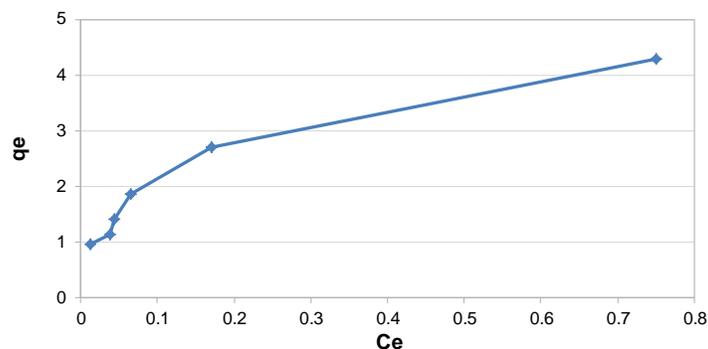


Figura 5-13 Isoterma de adsorción del carbón de hueso a pH 6.5

De igual manera que en el caso anterior se realizaron los cálculos para saber a qué modelo se ajustan los resultados obtenidos (ver Tabla 5-9).

Tabla 5-9 Cálculos para la obtención de Isotermas del carbón de hueso a pH 6.5

Ce mg/L	Co- Ce mg/L	V L	X masa F- removida mg (Co-Ce)*V	masa carbón en 2L g	qe=x/m mg/g	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce	Ce/qe
0.75	2.25	1.90	4.28	1.00	4.28	0.63	-0.12	1.33	0.23	0.75	0.18
0.17	2.83	1.90	5.39	2.00	2.69	0.43	-0.77	5.88	0.37	0.17	0.06
0.07	2.94	1.90	5.59	3.00	1.86	0.27	-1.19	15.38	0.54	0.07	0.03
0.04	2.96	1.90	5.63	4.00	1.41	0.15	-1.36	22.73	0.71	0.04	0.03
0.04	2.96	1.90	5.64	5.00	1.13	0.05	-1.42	26.32	0.89	0.04	0.03
0.01	2.99	1.90	5.69	6.00	0.95	-0.02	-1.92	83.33	1.05	0.01	0.01

En este caso se logró obtener un coeficiente de correlación para el primer y segundo modelo de Langmuir de 0.75 y 0.989 respectivamente, para el modelo de Freundlich se logró una  $R^2$  de 0.960 (ver Figura 5-14). Dada la gran diferencia de  $R^2$  obtenida en los dos modelos de Langmuir y debido a

que ambas regresiones provienen de los mismos datos experimentales se concluye que estos datos no se ajustan al modelo de Langmuir. Así se decidió optar por el modelo de Freundlich, por lo que la  $K_F$  es de 4.93 con una  $n_F$  de 2.56, quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$q = \frac{x}{m} = 4.93 C e^{1/2.56}$$

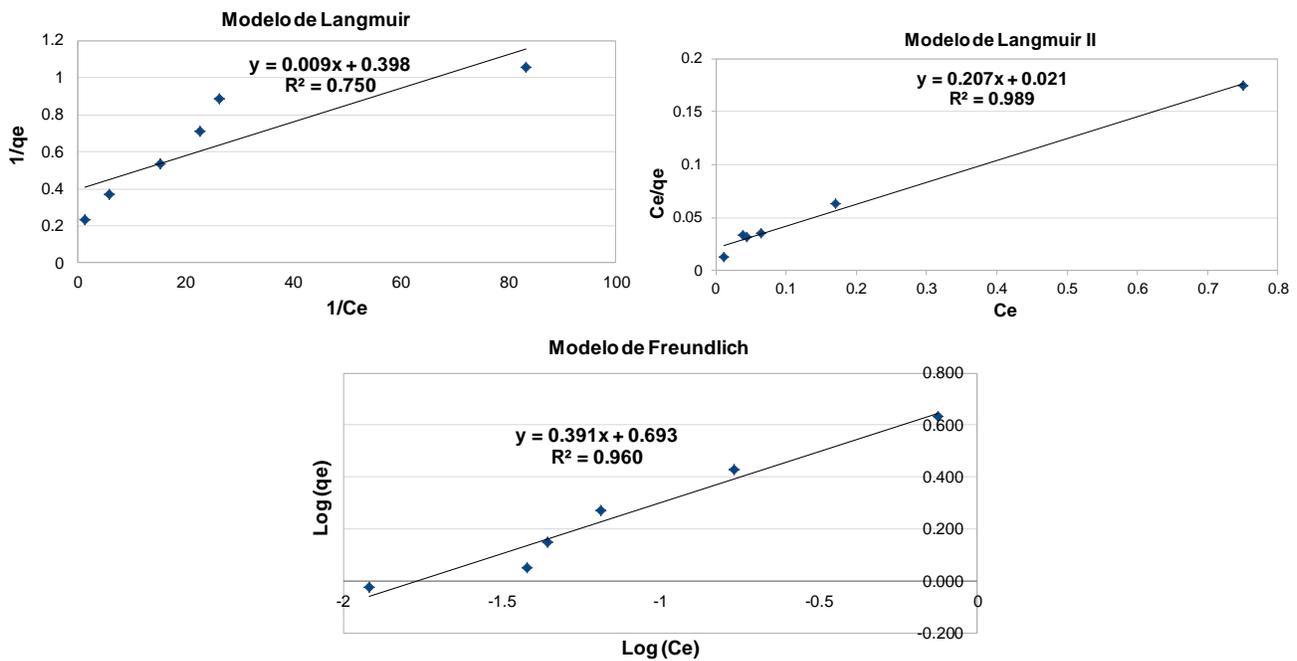


Figura 5-14 Isothermas de adsorción para el carbón de hueso a pH 6.5

La Figura 5-15 presenta la concentración en solución de otros iones al final del tratamiento con respecto a la cantidad de adsorbente. Las concentraciones de la sílice y de los cloruros no muestran un cambio significativo para cualquier cantidad de adsorbente usado, lo que implica que no hay adsorción de esos iones en el carbón de hueso. Por su parte los sulfatos disminuyeron un promedio de 10 unidades de su concentración inicial, sin embargo esta disminución es constante para todas las masas usadas. En el caso de los fosfatos y el calcio (dureza de calcio) nuevamente existió una disolución del material, en este caso menor a la prueba anterior (pH 5.5) debido al pH más neutro para esta prueba en el cual se trabajó.

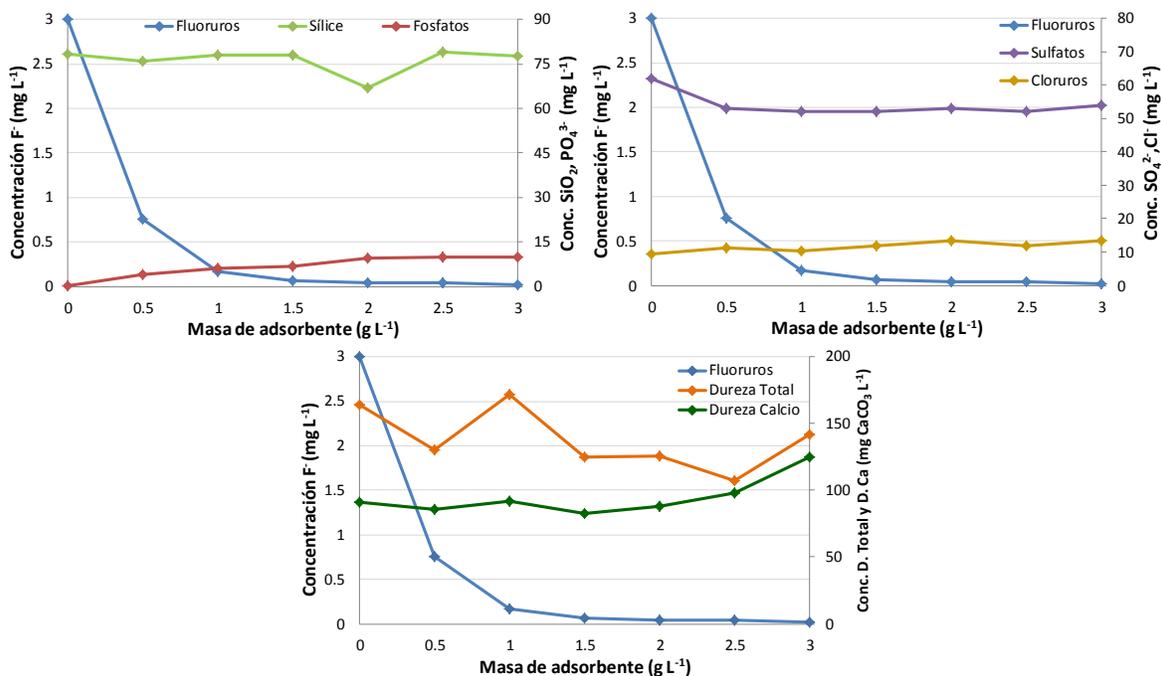


Figura 5-15 Concentraciones residuales de sílice, fosfatos, sulfatos, cloruros, dureza total y de calcio para el carbón de hueso a pH 6.5

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de adsorción con carbón de hueso trabajando en un pH 7.0, con masas de carbón de hueso de 0.5 g/L a 3 g/L, los resultados de esta prueba son presentados en la Tabla 5-10.

Tabla 5-10 Prueba del carbón de hueso a pH 7.0

	Masa del carbón de hueso					
	0.5 g/L	1 g/L	1.5 g/L	2 g/L	2.5 g/L	3 g/L
<b>Tiempo para lograr el equilibrio (h)</b>	<b>F<sup>-</sup>, mg/L</b>					
<b>0</b>	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
<b>0.5</b>		1.6	1.1	1.3	1.3	1
<b>1</b>	1.7	1.3	1	0.98	1.1	0.76
<b>2</b>	1.6	1.2	0.86	0.73	0.6	0.46
<b>3</b>	1.4	0.9	0.56	0.51	0.56	0.33

Tiempo para lograr el equilibrio (h)	Masa del carbón de hueso					
	0.5 g/L	1 g/L	1.5 g/L	2 g/L	2.5 g/L	3 g/L
	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L
4	1.3	0.85	0.55	0.47	0.46	0.31
5	1.1	0.56	0.29	0.31	0.26	0.31
6	0.92	0.49	0.27	0.29	0.26	0.2
7	0.9	0.42	0.15	0.29	0.26	0.13
8	0.79	0.4	0.17	0.24	0.21	0.11
9	0.8	0.35	0.12	0.25	0.22	0.11
10	0.64	0.25	0.09	0.23	0.19	0.085
27	0.68	0.18	0.073	0.25	0.1	0.04

La Figura 5-16, muestra el comportamiento de adsorción de F<sup>-</sup> con respecto al tiempo de contacto para el carbón de hueso a masas de 0.5 a 3 g/L trabajando con un pH de 7.0.

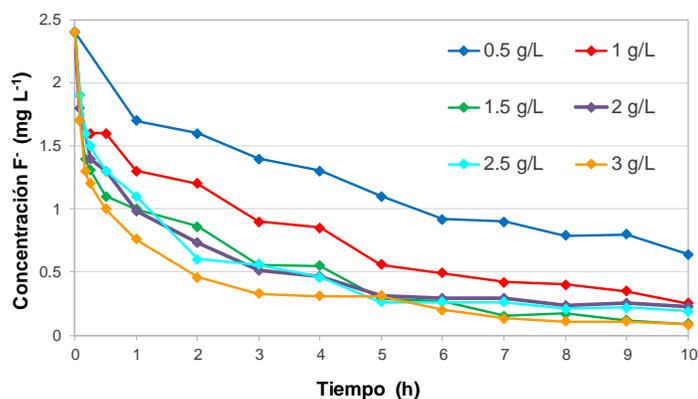


Figura 5-16 Prueba del carbón de hueso a pH 7.0

Con los datos de concentraciones en equilibrio para cada una de las masas de adsorbente se obtuvo la isoterma de adsorción, Figura 5-17. En la gráfica puede observarse que la mínima concentración en equilibrio,  $C_e$ , fue de 0.04 mg/L de flúor que corresponde a una capacidad de adsorción,  $q = 0.75$  mg F<sup>-</sup>/g de sorbente.

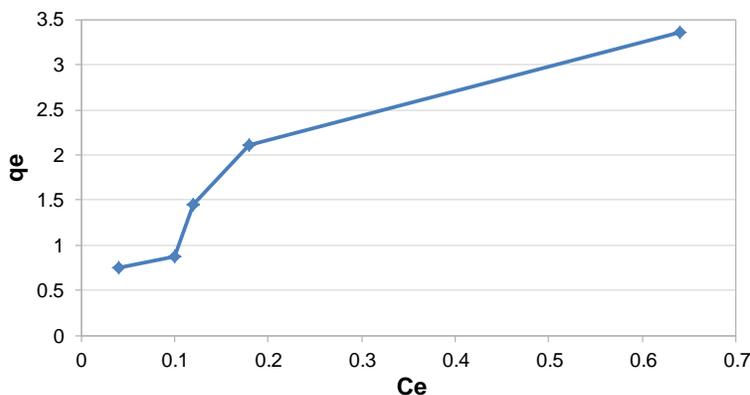


Figura 5-17 Isoterma de adsorción del carbón de hueso a pH 7.0

En la Tabla 5-11 se presentan los cálculos realizados para la obtención de los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich. En la Figura 5-18 se muestra que el modelo que mejor se ajustó fue el de Freundlich con una correlación del 0.894 respecto a los modelos de Langmuir de 0.784 y 0.865.

Tabla 5-11 Cálculos para la obtención de Isotermas del carbón de hueso a pH 7.0

Ce	Co-Ce	V	X masa F-removida	masa carbón en 2L	qe=x/m	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce	Ce/qe
mg/L	mg/L	L	mg (Co-Ce)*V	g	mg/g						
0.64	1.76	1.90	3.35	1.00	3.35	0.53	-0.19	1.56	0.30	0.64	0.19
0.18	2.22	1.90	4.23	2.00	2.11	0.32	-0.74	5.56	0.47	0.18	0.09
0.12	2.28	1.90	4.34	3.00	1.45	0.16	-0.92	8.33	0.69	0.12	0.08
0.10	2.30	1.90	4.38	5.00	0.88	-0.06	-1.00	10.00	1.14	0.10	0.11
0.04	2.36	1.90	4.49	6.00	0.75	-0.13	-1.40	25.00	1.34	0.04	0.05

Siendo las constantes para el modelo de Freundlich de  $K_F=4.56$  y  $n_F=1.73$  por lo que la ecuación queda de la siguiente manera:

$$q = \frac{x}{m} = 4.56 C_e^{1/1.73}$$

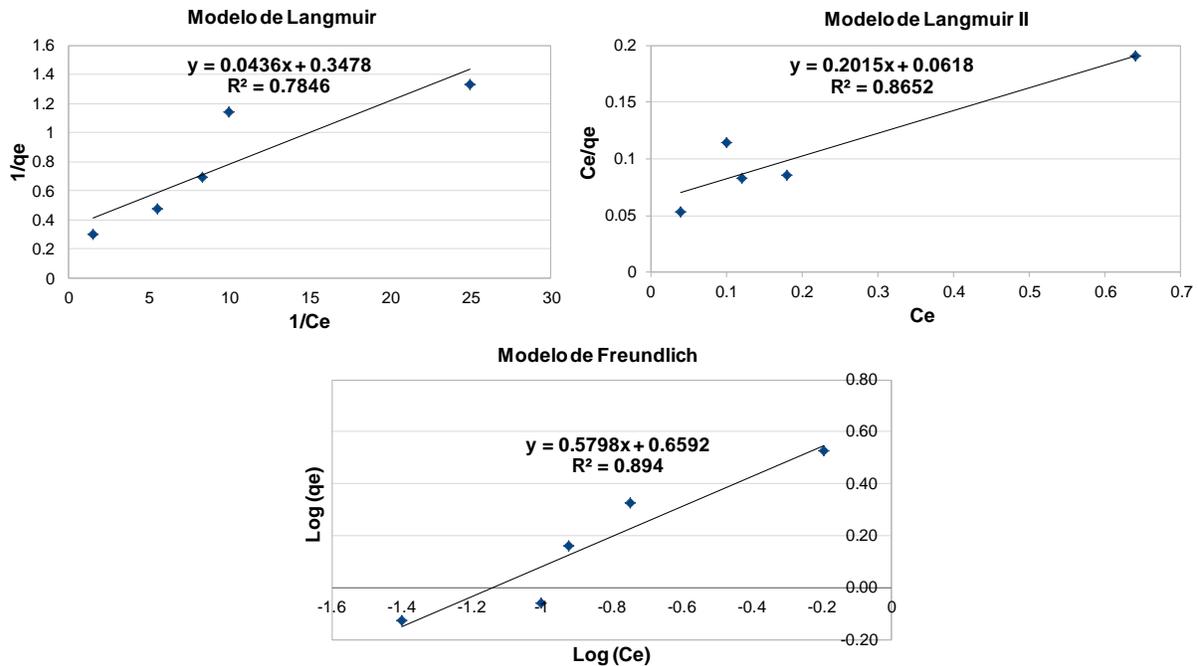


Figura 5-18 Isotermas de adsorción para el carbón de hueso a pH 7.0

La concentración de otros iones en la solución al concluir la prueba son presentados en la Figura 5-19. Al trabajar en un pH neutro de 7.0 se observa una menor concentración de fosfatos es decir una menor disolución del material adsorbente. En este caso se observa una disminución de la dureza de calcio, puede ser que el ión calcio se adsorba al material o que exista precipitación del mismo, los datos que se tienen no son suficientes para concluir al respecto. Los cloruros, sulfatos y la sílice no presentan una competencia por los fluoruros a este pH.

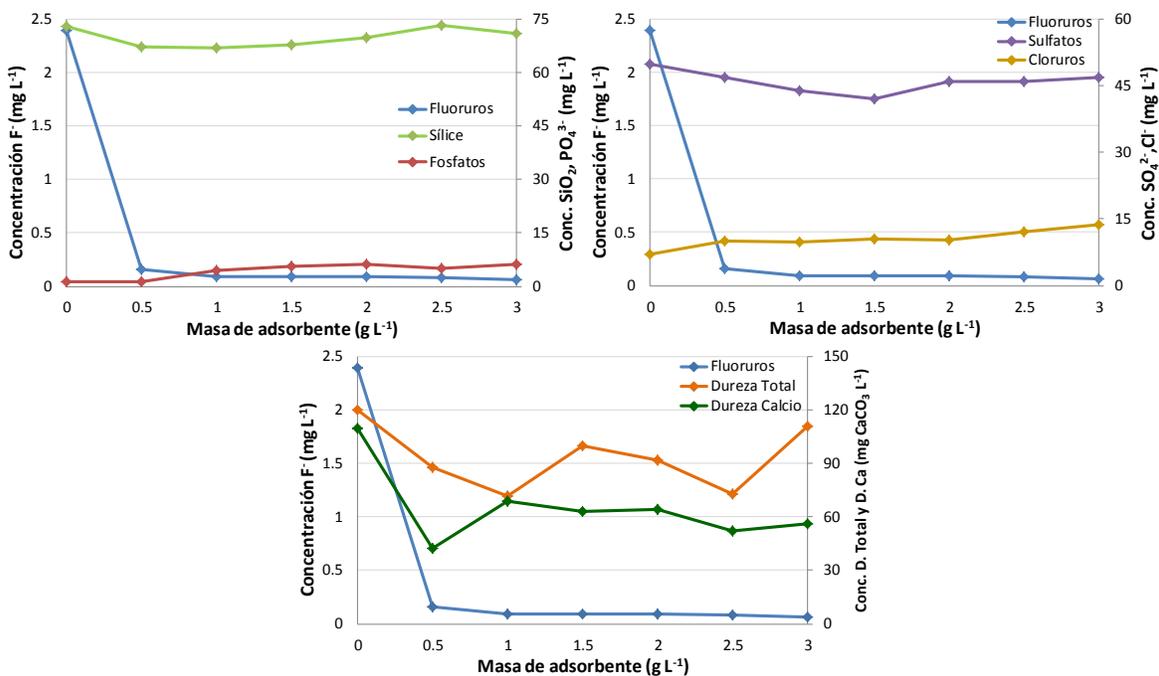


Figura 5-19 Concentraciones residuales de sílice, fosfatos, sulfatos, cloruros, dureza total y de calcio para el carbón de hueso a pH 7.0

La Figura 5-20 presenta las cinéticas de adsorción del carbón de hueso con los tres pH utilizados para las masas de 0.5 g/L a 3 g/L. Al trabajar con la menor masa de 0.5 g/L se observa un mayor efecto del pH en la remoción del fluoruro. Este efecto va disminuyendo al trabajar con una mayor masa 2.5 y 3 g/L, en las cuales ya no se presenta tan significativamente el efecto del pH en la adsorción del fluoruro con carbón de hueso.

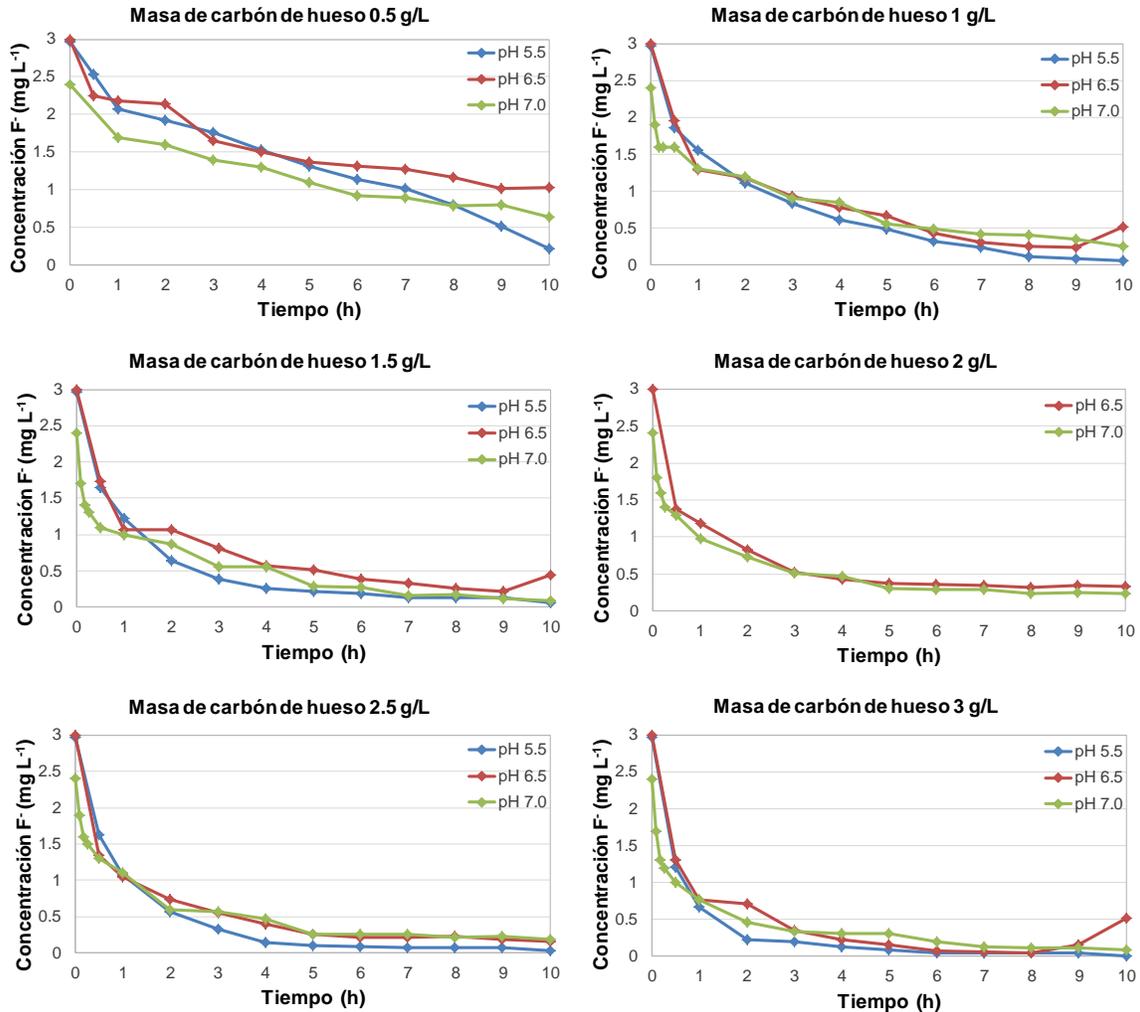


Figura 5-20 Cinéticas de adsorción del carbón de hueso

Las constantes que representan las capacidades de adsorción ( $K_F$ ) y las energías de adsorción ( $n_F$ ), así como el porcentaje de desviación media absoluta (%D) para los modelos de Freundlich y Langmuir son presentados en la Tabla 5-12. El porcentaje de desviación media absoluta se define de la siguiente manera:

$$\%D = \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{pred}}{q_{exp}} \right| \times 100\%$$

Donde N es el número de datos experimentales,  $q_{exp}$  (mg/g) es la masa de fluoruro adsorbida (datos experimentales),  $q_{pred}$  (mg/g) es la masa de fluoruro adsorbida predicha por el modelo de isoterma.

Como se muestra en la Tabla 5-12, en general los datos experimentales se ajustaron mejor a la isoterma de Freundlich, obteniendo capacidades de adsorción muy similares a las reportadas por Amit Bhatnagar (2011) y por Medellín (2007).

También se muestran las capacidades de adsorción para el segundo modelo de Langmuir, en donde para valores de pH de 5.5 y 7.0 se alcanzan capacidades de adsorción ( $q_m$ ) similares a las obtenidas por Freundlich.

**Tabla 5-12 Constantes de las Isotermas de Freundlich y Langmuir**

Material	pH	Freundlich		Coeficiente de correlación	Porcentaje de desviación promedio
		K (mg/g)	n		
Carbón de hueso	5.5	9.68	1.90	0.87	21.36
	6.5	4.93	2.56	0.96	8.87
	7	4.56	1.73	0.89	15.13

Material	pH	LANGMUIR MODELO II		Coeficiente de correlación	Porcentaje de desviación promedio
		$q_m$ (mg/g)	b1 (L/mg)		
Carbón de hueso	5.5	8.47	6.56	0.61	25.50
	6.5*	-	-	-	-
	7.0	4.98	3.30	0.87	15.81

## 5.2.2 Alúmina Actiguard

En la Tabla 5-13 y Figura 5-21 se presentan las concentraciones de fluoruros determinadas a diferentes tiempos de contacto, para cada una de las cinco masas de adsorbente trabajando el sistema con un pH controlado de 6.0.

Tabla 5-13 Prueba de la alúmina actiguard a pH 6.0

	Masa de alúmina actiguard				
	0.2 g/L	0.5 g/L	1g/L	2 g/L	3 g/L
Tiempo de contacto (h)	F, mg/L	F, mg/L	F, mg/L	F, mg/L	F, mg/L
<b>0</b>	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08
<b>0.5</b>	2.66	2.14	1.78	1.6	1.34
<b>1</b>	2.52	2.1	1.48	1.08	0.88
<b>2</b>	2.38	2.06	1.34	0.96	0.88
<b>3</b>	2.28	1.9	1.3	0.92	0.76
<b>4</b>	1.98	1.82	1.24	0.88	0.72
<b>5</b>	1.96	1.74	1.25	0.84	0.7
<b>6</b>	1.66	1.64	1.16	0.84	0.74
<b>7</b>	1.68	1.6	1.08	0.94	0.72
<b>8</b>	1.68	1.4	1.06	0.92	0.72
<b>9</b>	1.36	1.26	1.2	1.02	0.68
<b>10</b>	1.34	1.24	1.16	1.04	0.92
<b>27</b>	1.3	1.06	0.74	0.4	0.34

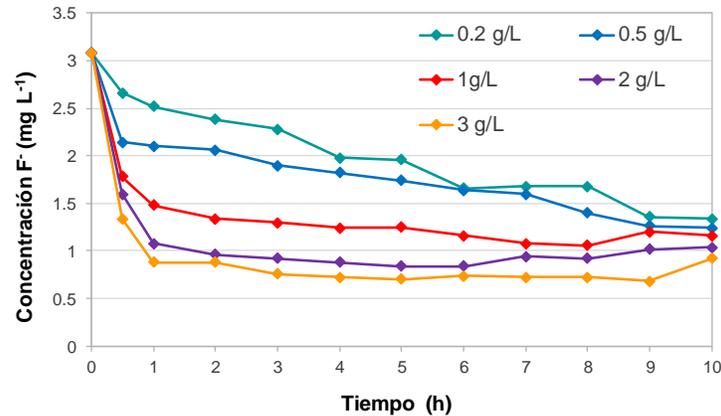


Figura 5-21 Prueba de la alúmina actiguard a pH 6.0

Los datos de la concentración de fluoruros en equilibrio en cada uno de los vasos son útiles para obtener la isoterma de adsorción de fluoruros en la alúmina actiguard, Figura 5-22.

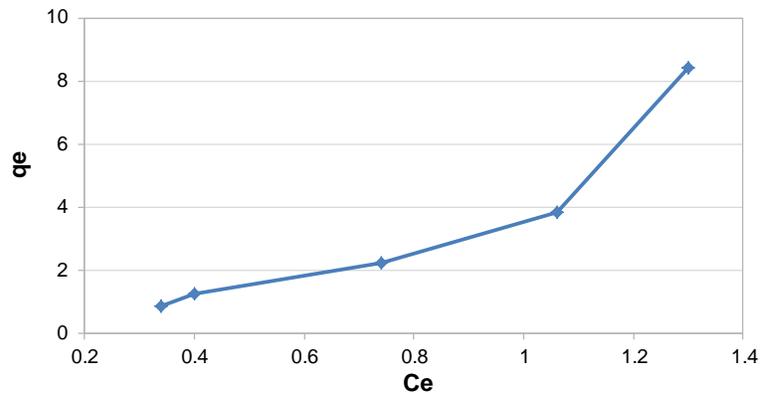


Figura 5-22 Isoterma de adsorción de la alúmina actiguard a pH 6.0

Los datos obtenidos fueron tratados para explorar si siguen uno de los dos modelos matemáticos más usados para describir el comportamiento de un sistema de adsorción, el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich. La Tabla 5-14 presenta los cálculos realizados para la obtención de dichos modelos. Donde  $C_e$  (mg/L) representa la concentración de fluoruro al equilibrio;  $C_0$  (mg/L) es la concentración inicial de fluoruro;  $V$  (L) es el volumen;  $X$  (mg) la masa de fluoruro removida;  $q_e$  (mg/g) la masa de fluoruro adsorbida por masa de adsorbente.

Tabla 5-14 Cálculos para la obtención de Isotermas de la alúmina actiguard a pH 6.0

Ce	Co-Ce	V	X masa F-removida	masa carbón en 2L	qe=x/m	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce	Ce/qe
mg/L	mg/L	L	mg (Co-Ce)*V	g	mg/g						
1.30	1.78	1.89	3.36	0.40	8.40	0.92	0.11	0.77	0.12	1.30	0.15
1.06	2.02	1.89	3.81	1.00	3.81	0.58	0.03	0.94	0.26	1.06	0.28
0.74	2.34	1.89	4.42	2.00	2.21	0.34	-0.13	1.35	0.45	0.74	0.33
0.40	2.68	1.89	5.06	4.00	1.26	0.10	-0.40	2.50	0.79	0.40	0.32
0.34	2.74	1.89	5.17	6.00	0.86	-0.06	-0.47	2.94	1.16	0.34	0.39

Al graficar los datos según las ecuaciones linealizadas y obtener el coeficiente de correlación para una línea recta se observó que los datos ajustan mejor al primer modelo de Langmuir con una correlación de 0.969 sin embargo el segundo modelo de Langmuir presentó una menor correlación de 0.783, ya que ambas correlaciones provienen de los mismos datos experimentales y se obtienen coeficientes de correlación muy diferentes entre ellos, se decidió optar por el modelo de Freundlich el cual presentó un valor de  $R^2 = 0.942$ , ver Figura 5-23.

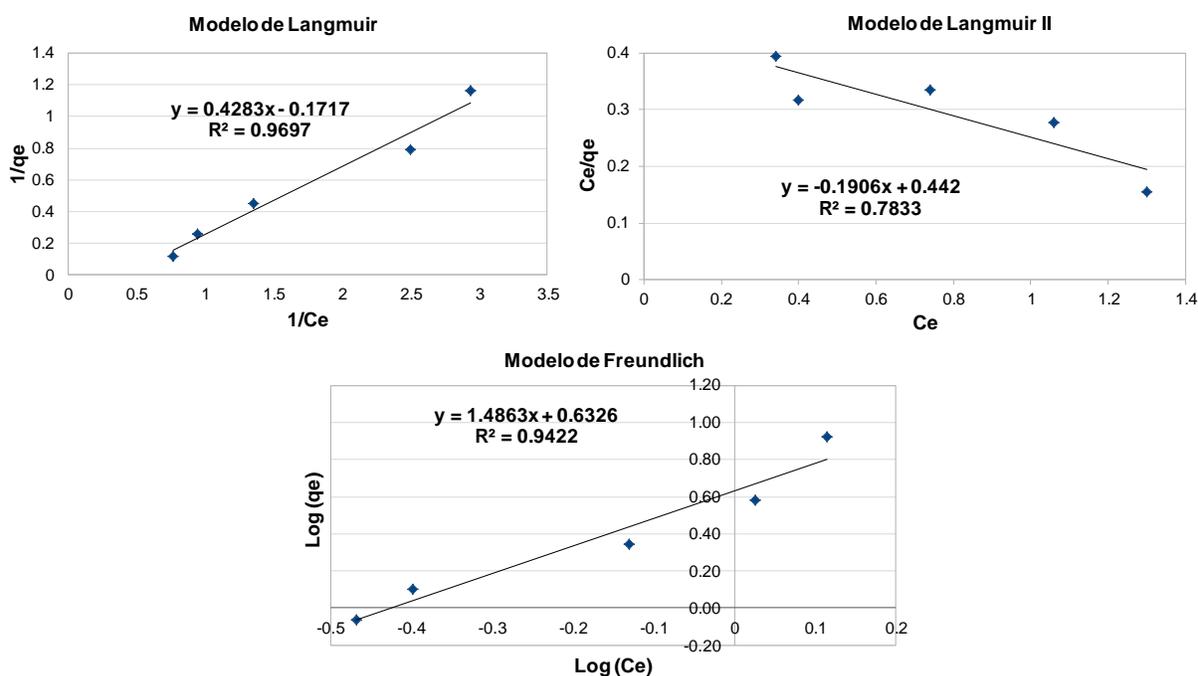


Figura 5-23 Isotermas de adsorción para la alúmina actiguard a pH 6.0

Las constantes del modelo para Freundlich son  $K_F = 4.29$  y  $n_F = 0.67$  por lo que la ecuación queda de la siguiente manera.

$$q = \frac{x}{m} = 4.29 C e^{1/0.67}$$

Donde:

$$q_e = \text{capacidad de adsorción} = \frac{\text{mg de } F^- \text{ adsorbido}}{\text{g de adsorbente}}$$

$C_e$  = Concentración de  $F^-$  en el equilibrio.

En la Figura 5-24 se presenta el comportamiento de otras especies químicas en la solución en función de la cantidad de adsorbente. En la primera gráfica puede observarse que la sílice se remueve hasta en varias decenas de mg/L conforme aumenta la cantidad de adsorbente. Como es sabido dentro de la especies aniónicas que compiten fuertemente con los fluoruros por los sitios de adsorción se encuentra el sílice, lo que pudo confirmarse en el presente estudio.

La presencia de aluminio en el agua tratada es debida a la disolución del adsorbente, de acuerdo a la Tabla 5-1 la alúmina actiguard presenta un 99.85% de  $Al_2O_3$ , la concentración en el agua tratada fue de 0.01 mg/L cumpliendo con la NOM-127-SSA1-1994, la cual especifica una concentración de este elemento de 0.20 mg/L en agua para consumo humano.

La concentración de nitratos se incrementó debido a la adición continua de  $HNO_3$  para mantener el pH del agua en 6.0, incumpliendo con lo estipulado por la normatividad mexicana. De ser necesaria la acidificación del agua para este proceso se recomienda elegir otro ácido cuyos cationes disueltos en el agua tratada no sobrepasen el límite permisible por la normatividad mexicana en materia de calidad del agua para uso y consumo humano. Por otra parte ni la dureza total ni la de calcio cambian su concentración en el agua tratada.

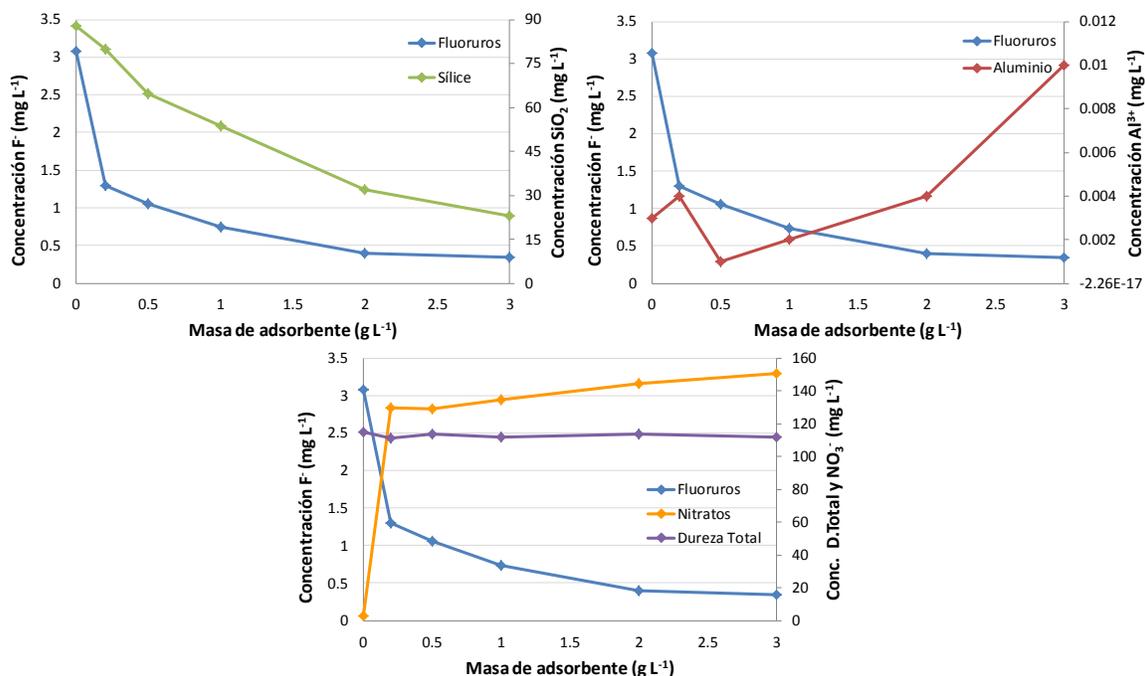


Figura 5-24 Concentraciones residuales de sílice, aluminio, nitratos y dureza total para la alúmina actiguard a pH 6.0

En la Tabla 5-15 y Figura 5-25 se presentan las concentraciones de fluoruros determinadas a diferentes tiempos de contacto, para cada una de las seis masas de adsorbente trabajando el sistema en un pH de 6.5.

Tabla 5-15 Prueba de la alúmina actiguard a pH 6.5

	Masa de alúmina actiguard					
	0.5 g/L	1 g/L	1.5 g/L	2 g/L	2.5 g/L	3 g/L
Tiempo de contacto (h)	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L
0	3.02	3.02	3.02	3.02	3.02	3.02
0.5	2.44	1.8	1.64	1.54	1.52	1.26
1	2.18	1.6	1.44	1.34	1.16	0.88
2	2.02	1.42	1.1	1.04	0.8	0.56
3	1.74	1.32	1.04	1.04	0.78	0.54
4	1.6	1.28	1.02	0.82	0.78	0.56

Tiempo de contacto (h)	Masa de alúmina actiguard					
	0.5 g/L	1 g/L	1.5 g/L	2 g/L	2.5 g/L	3 g/L
	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L
5	1.7	1.2	1.04	0.84	0.78	0.56
6	1.72	1.24	0.9	0.8	0.64	0.58
8	1.4	1.12	0.92	0.72	0.6	0.56
9	1.48	0.98	0.9	0.7	0.6	0.5
10	1.44	0.94	0.85	0.78	0.66	0.44
27	1.46	0.9	0.81	0.7	0.66	0.4

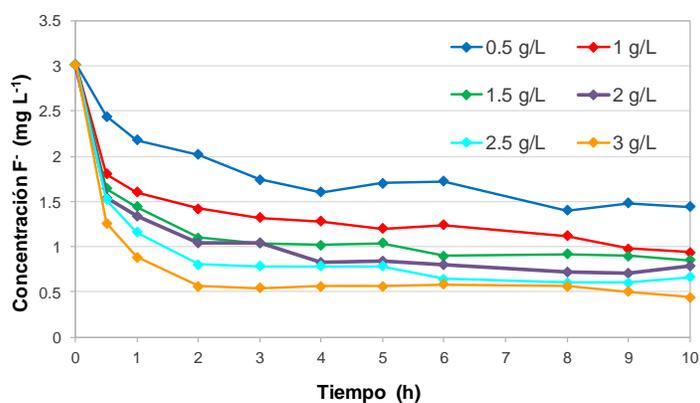


Figura 5-25 Prueba de la alúmina actiguard a pH 6.5

En la Figura 5-26 se presenta la isoterma de adsorción obtenida. La mínima concentración en equilibrio fue de 0.40 mg/L de fluoruros que corresponde a una capacidad de adsorción,  $q = 0.82$  mg F<sup>-</sup>/g.

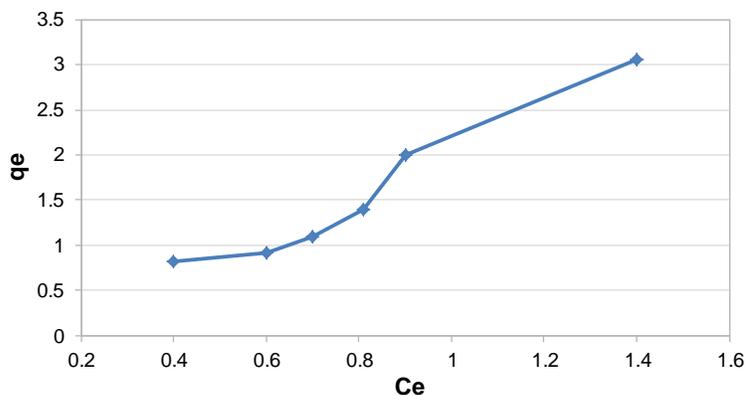


Figura 5-26 Isoterma de adsorción de la alúmina actiguard a pH 6.5

Al igual que en las secciones anteriores los datos obtenidos fueron tratados para explorar si siguen el modelo de Langmuir o el modelo de Freundlich (ver Tabla 5-16).

Tabla 5-16 Cálculos para la obtención de Isotermas de la alúmina actiguard a pH 6.5

Ce	Co-Ce	V	X masa F-removida	masa carbón en 2L	qe=x/m	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce	Ce/qe
mg/L	mg/L	L	mg (Co-Ce)*V	g	mg/g						
1.40	1.62	1.89	3.06	1.00	3.06	0.49	0.15	0.71	0.33	1.40	0.46
0.90	2.12	1.89	4.00	2.00	2.00	0.30	-0.05	1.11	0.50	0.90	0.45
0.81	2.21	1.89	4.17	3.00	1.39	0.14	-0.09	1.23	0.72	0.81	0.58
0.70	2.32	1.89	4.38	4.00	1.10	0.04	-0.15	1.43	0.91	0.70	0.64
0.60	2.42	1.89	4.57	5.00	0.91	-0.04	-0.22	1.67	1.09	0.60	0.66
0.40	2.62	1.89	4.95	6.00	0.82	-0.08	-0.40	2.50	1.21	0.40	0.49

En este caso los datos ajustan mejor al modelo de Freundlich con un valor de correlación de 0.898, ver Figura 5-27. Las constantes del modelo son  $K_F = 1.93$  y  $n_F = 0.88$  por lo que la ecuación queda de la siguiente manera.

$$q = \frac{x}{m} = 1.93 C_e^{1/0.88}$$

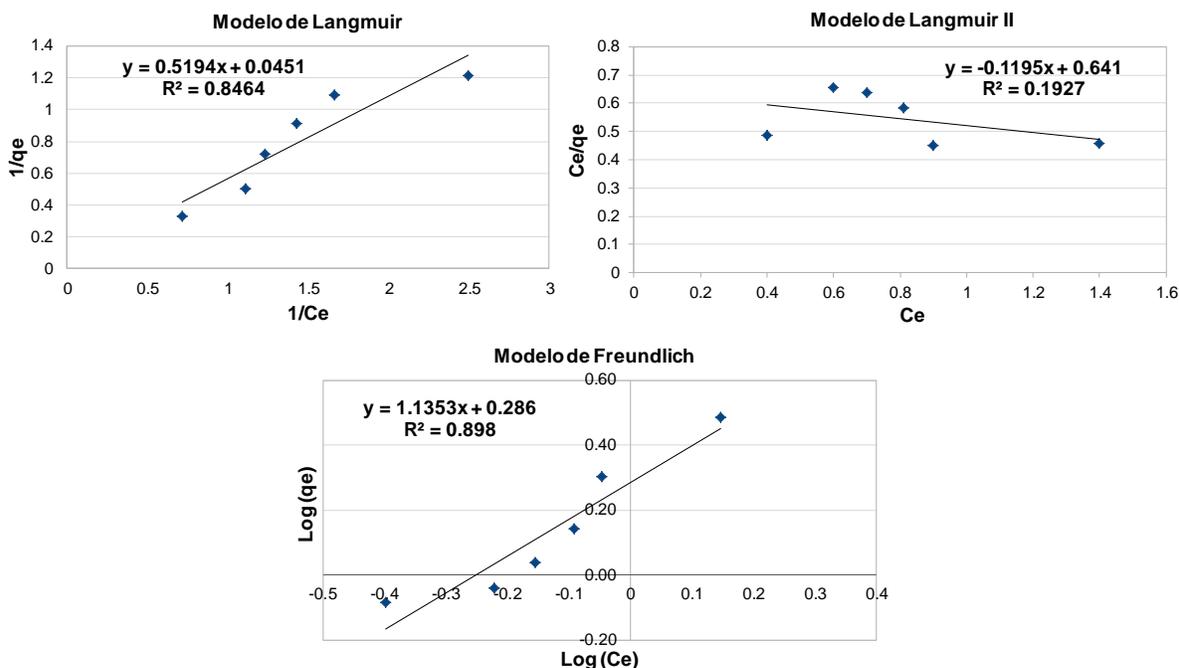


Figura 5-27 Isotermas de adsorción para la alúmina actiguada a pH 6.5

En la Figura 5-28 (primera gráfica) puede observarse que trabajando a un valor de pH = 6.5 aumenta la competencia que presenta la sílice con los fluoruros por los sitios activos de adsorción en la alúmina activada. Por otro lado la concentración residual de nitratos se incrementó debido a la adición continua de  $\text{HNO}_3$  para mantener el pH del agua en 6.5, incumpliendo con lo estipulado por la NOM-127-SSA1-1994 (10 mg/L de nitratos). Por otro lado, se observa que la concentración de la dureza total disminuyó de 186 a valores cercanos a 120 mg/L como  $\text{CaCO}_3$ , no hay suficientes datos como para explicar este fenómeno.

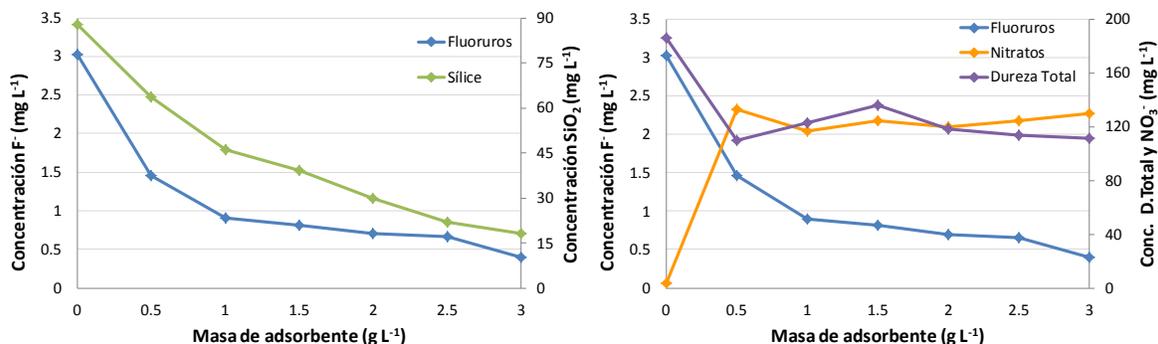


Figura 5-28 Concentraciones residuales de sílice, nitratos y dureza total para la alúmina actiguard a pH 6.5

En la Tabla 5-17 y Figura 5-29 se presenta la evolución de la concentración de fluoruros con respecto al tiempo de contacto, para cada una de las seis masas de adsorbente trabajando el sistema en un pH de 7.0.

Tabla 5-17 Prueba de la alúmina actiguard a pH 7.0

Tiempo de contacto (h)	Masa de alúmina actiguard					
	0.5 g/L	1 g/L	1.5 g/L	2 g/L	2.5 g/L	3 g/L
	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L
0	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
0.5	2.7	2.54	2.14	2.12	1.92	1.96
1	2.58	2.22	1.94	1.78	1.6	1.64
2	2.22	2.1	1.78	1.62	1.58	1.42
3	2.36	1.98	1.68	1.54	1.46	1.28
4	2.3	1.92	1.64	1.5	1.32	1.22
5	2.1	1.88	1.6	1.52	1.26	1.24
6	2.14	1.76	1.54	1.38	1.16	1.12
7	2.16	1.72	1.5	1.28	1.26	1.18
8	1.98	1.74	1.54	1.3	1.28	1.03
9	2.02	1.76	1.5	1.35	1.24	1.08
10	2	1.46	1.45	1.32	1.08	1.04
27	1.84	1.7	1.38	1.26	1.06	0.99

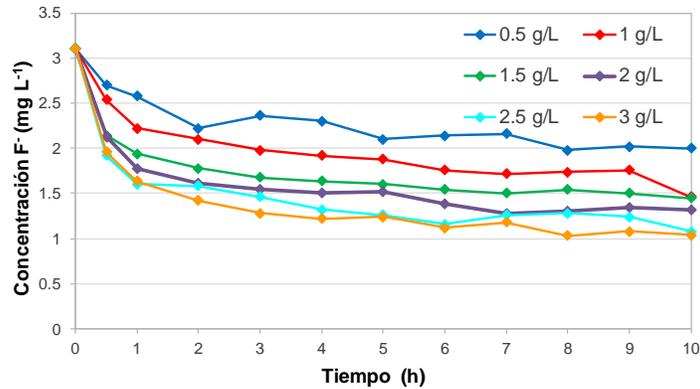


Figura 5-29 Prueba de la alúmina actiguard a pH 7.0

Con los datos de concentraciones en equilibrio para cada una de las masas de adsorbente se obtuvo la isoterma de adsorción, los datos se muestran en la Figura 5-30, mientras que la Tabla 5-18 se muestran los cálculos para obtener los modelos linealizados de Freundlich y Langmuir.

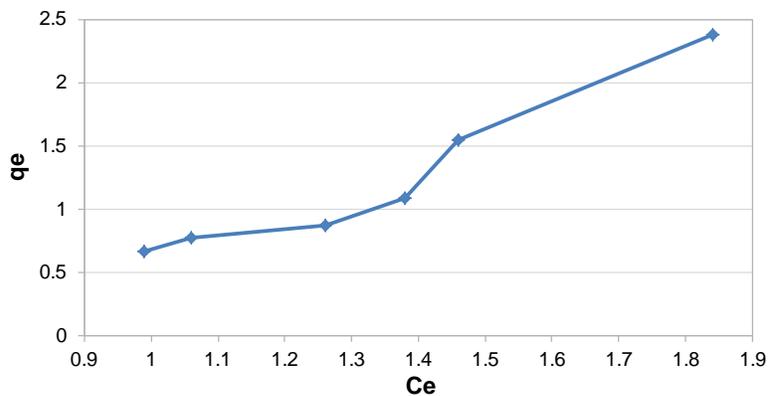


Figura 5-30 Isoterma de adsorción, alúmina actiguard a pH 7.0

Tabla 5-18 Cálculos para la obtención de Isotermas de la alúmina actiguard a pH 7.0

Ce	Co-Ce	V	X masa F-removida	masa carbón en 2L	qe=x/m	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce	Ce/qe
mg/L	mg/L	L	mg (Co-Ce)*V	g	mg/g						
1.84	1.26	1.89	2.38	1.00	2.38	0.38	0.26	0.54	0.42	1.84	0.77
1.46	1.64	1.89	3.10	2.00	1.55	0.19	0.16	0.68	0.65	1.46	0.94
1.38	1.72	1.89	3.25	3.00	1.08	0.03	0.14	0.72	0.92	1.38	1.27
1.26	1.84	1.89	3.47	4.00	0.87	-0.06	0.10	0.79	1.15	1.26	1.45
1.06	2.04	1.89	3.85	5.00	0.77	-0.11	0.03	0.94	1.30	1.06	1.38
0.99	2.11	1.89	3.98	6.00	0.66	-0.18	0.00	1.01	1.51	0.99	1.49

Al graficar los datos de acuerdo a las ecuaciones linealizadas y obtener el coeficiente de correlación de una línea recta se observó que los datos ajustan mejor al primer modelo de Langmuir con una  $R^2$  de 0.95, sin embargo el segundo modelo de Langmuir presentó una  $R^2$  de 0.832. Con base en que las correlaciones provienen de los mismos datos experimentales y sin embargo se obtienen valores de  $R^2$  muy diferentes en ambos modelos se optó por el modelo de Freundlich el cual presentó un valor de  $R^2 = 0.939$ , ver Figura 5-31.

Las constantes del modelo para Freundlich son  $K_F = 0.638$  y  $n_F = 0.486$  por lo que la ecuación queda de la siguiente manera.

$$q = \frac{x}{m} = 0.638 C_e^{1/0.486}$$

Donde:

$$q_e = \text{capacidad de adsorción} = \frac{\text{mg de } F^- \text{ adsorbido}}{\text{g de adsorbente}}$$

$C_e$  = Concentración de  $F^-$  en el equilibrio.

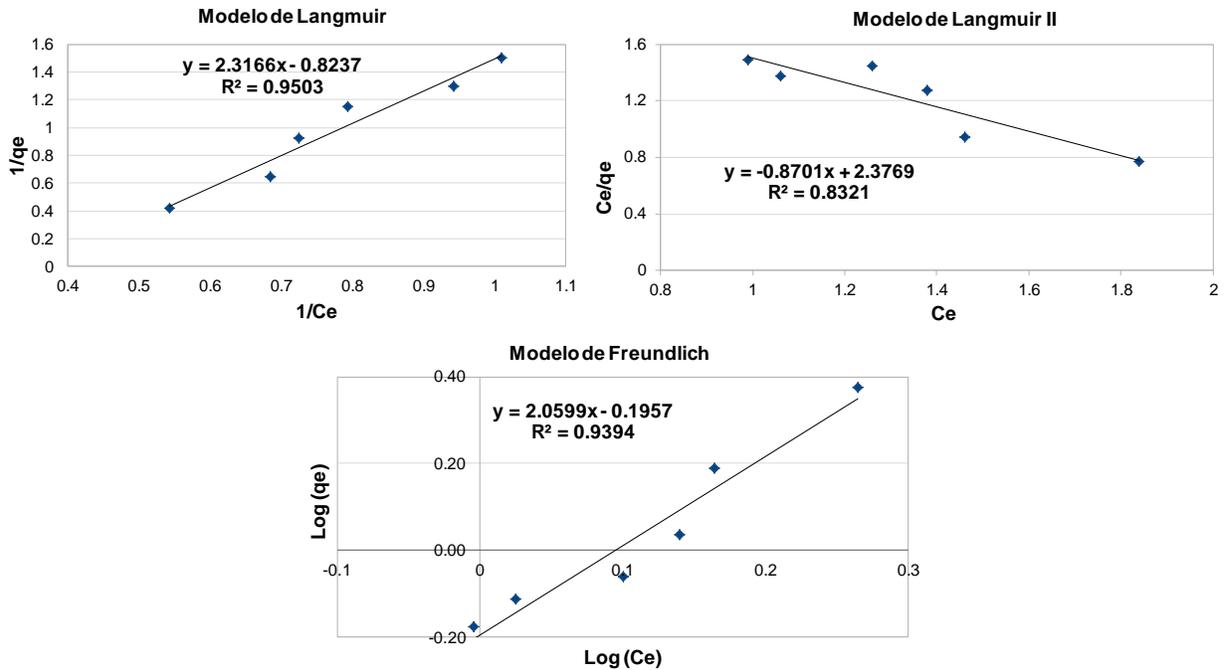


Figura 5-31 Isothermas de adsorción para la alúmina actiguard a pH 7.0

Al trabajar el sistema con agua a un pH de 7.0, es decir en una condición neutra, aumenta considerablemente la competencia de la sílice por los sitios activos de adsorción en la alúmina por lo que disminuye la remoción de los fluoruros, ver Figura 5-32 y Figura 5-28. En estas condiciones de pH el aluminio disuelto en el agua también disminuye. Cabe señalar que para mantener el pH del agua en un valor de 7 fue necesaria la adición de  $\text{HNO}_3$  debido a que la alúmina tiende a incrementar el pH, lo que favorecería la adsorción por los silicatos. En esta prueba vuelve a presentarse una disminución de la dureza de calcio.

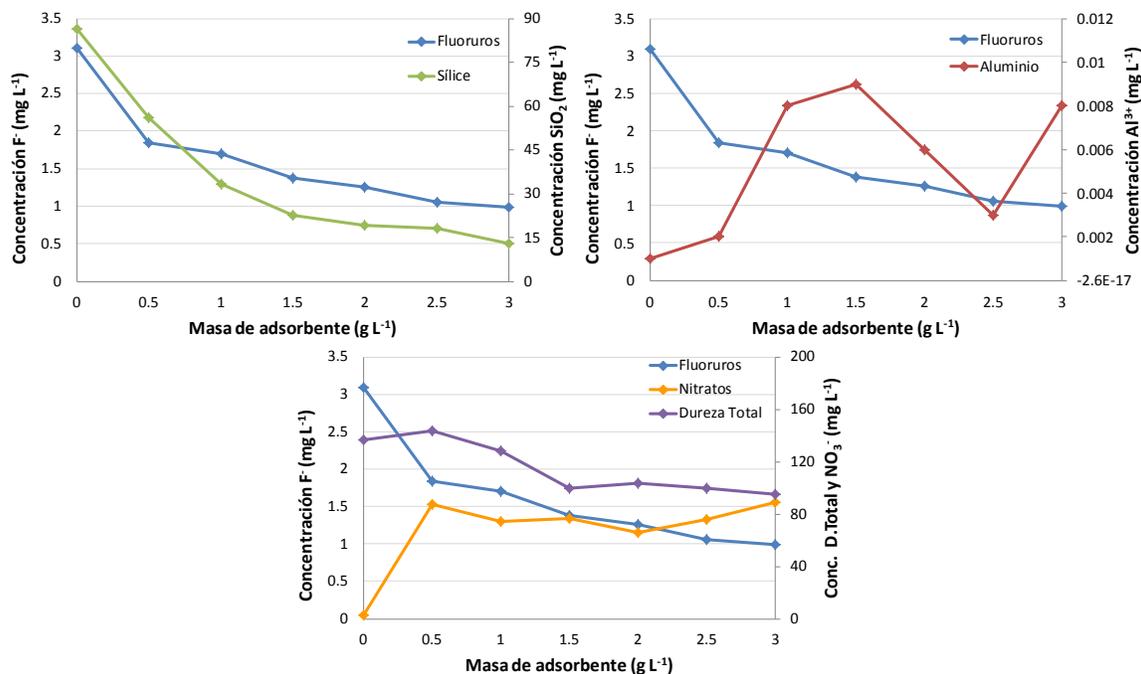


Figura 5-32 Concentraciones residuales de sílice, aluminio, nitratos y dureza total para la alúmina actiguard a pH 7.0

La Figura 5-33 presenta las cinéticas de adsorción de la alúmina actiguard con los tres valores de pH utilizados para las masas de 0.5 g/L a 3 g/L. En ella puede observarse que en condiciones más ácidas (valores de pH de 6.0 y 6.5) se presenta una mayor remoción de fluoruros respecto a cuándo se trabaja a pH = 7.0.

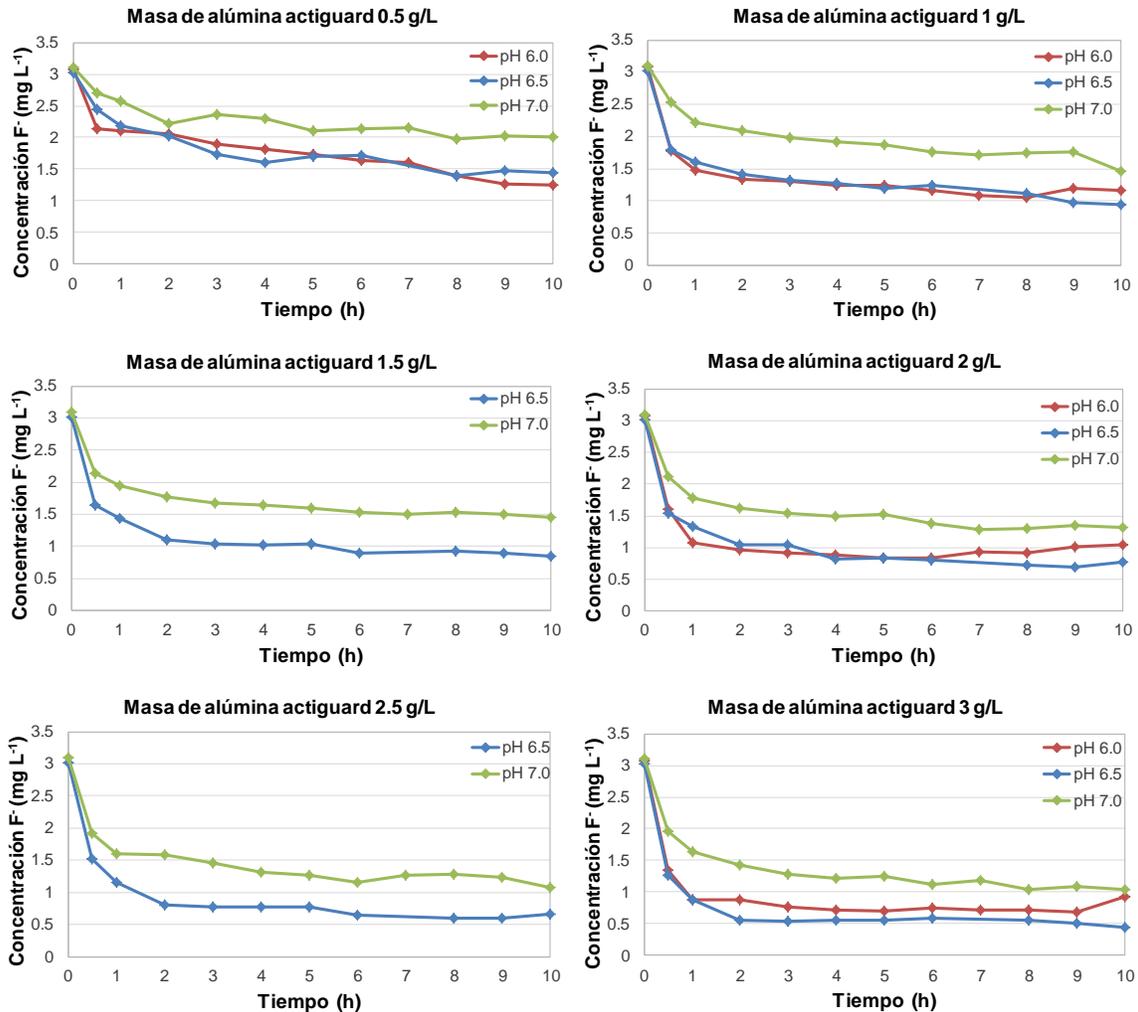


Figura 5-33 Cinéticas de adsorción de la alúmina actiguard

Las constantes que representan las capacidades de adsorción ( $K_F$ ) y las energías de adsorción ( $n_F$ ), así como el porcentaje de desviación media absoluta (%D) para el modelo de Freundlich es presentado en la Tabla 5-19. El porcentaje de desviación media absoluta se define de la siguiente manera:

$$\%D = \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{pred}}{q_{exp}} \right| \times 100\%$$

Donde N es el número de datos experimentales,  $q_{\text{exp}}$  (mg/g) es la masa de fluoruro adsorbida experimentalmente,  $q_{\text{pred}}$  (mg/g) es la masa de fluoruro adsorbida predicha por el modelo de isoterma.

Como se muestra en la Tabla 5-19, se logra una mayor capacidad de adsorción al trabajar el sistema en un pH ácido (pH 6.0). A medida que se incrementa el valor de pH del agua existe mayor competencia de otras especies aniónicas por los sitios de adsorción en el adsorbente y por lo tanto disminuye la capacidad de adsorción de los fluoruros.

**Tabla 5-19 Constantes de las Isotermas de Freundlich**

Material	pH	Freundlich		Coeficiente de correlación	Porcentaje de desviación promedio
		K (mg/g)	n	R <sup>2</sup>	%D
Alúmina Actiguard	6	4.29	0.67	0.94	16.94
	6.5	1.93	0.88	0.90	15.39
	7	0.64	0.49	0.94	6.81

### 5.2.3 Alúmina pseudoboehmita

A continuación se presentan las concentraciones residuales de flúor obtenidas de la prueba de alúmina pseudoboehmita a pH de 6.0 (ver Tabla 5-20).

**Tabla 5-20 Prueba de la alúmina pseudoboehmita a pH 6.0**

Tiempo de contacto (h)	Masa de alúmina pseudoboehmita					
	0.1 g/L	0.2 g/L	0.5 g/L	1 g/L	2 g/L	3 g/L
	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L
0	3.34	3.34	3.34	3.34	3.34	3.34
0.5	3.16	3.14	2.88	2.58	1.96	1.56
1	3.04	2.94	2.68	2.24	1.54	1.18

Tiempo de contacto (h)	Masa de alúmina pseudoboehmita					
	0.1 g/L	0.2 g/L	0.5 g/L	1 g/L	2 g/L	3 g/L
	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L
2	3.06	2.68	2.52	1.96	1.32	0.94
3	2.86	2.68	2.12	1.58	0.96	0.64
4	2.7	2.64	2.08	1.52	0.98	0.66
5	2.62	2.48	1.94	1.34	0.86	0.46
6	2.58	2.38	1.78	1.3	0.8	0.44
7	2.42	2.34	1.64	1.18	0.68	0.54
8	2.46	2.2	1.7	1.16	0.74	0.52
9	2.48	2.22	1.78	1.14	0.76	0.58
10	2.42	2.12	1.88	1.32	0.86	0.64
27	2.1	2.04	1.64	1.2	0.72	0.64

La Figura 5-34, muestra el comportamiento de adsorción de fluoruro, para la alúmina pseudoboehmita a masas de 0.1-3 g/L trabajando el sistema en un pH de 6.0. Podemos observar que se alcanzó el equilibrio para la mayoría de las masas a las 7 h de operación, posteriormente no se presenta un cambio significativo en la concentración residual de flúor para las masas de adsorbente utilizadas en este experimento.

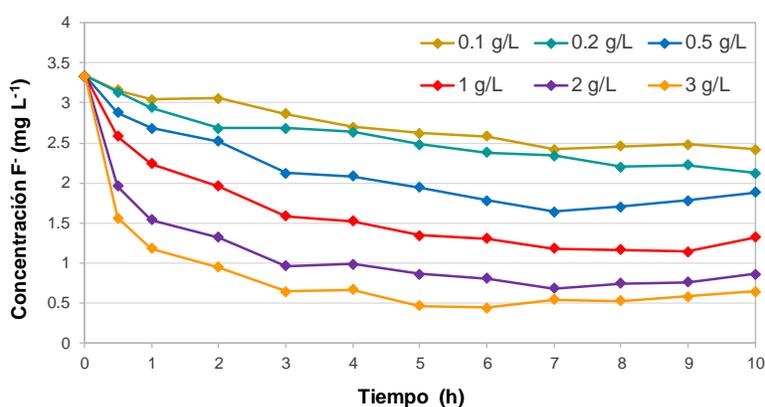


Figura 5-34 Prueba de la alúmina pseudoboehmita a pH 6.0

La isoterma de adsorción para remoción de fluoruros a pH = 6 se presenta en la Figura 5-35. La forma convexa de la curva indica un proceso de adsorción no favorable (Cooney, 1999).

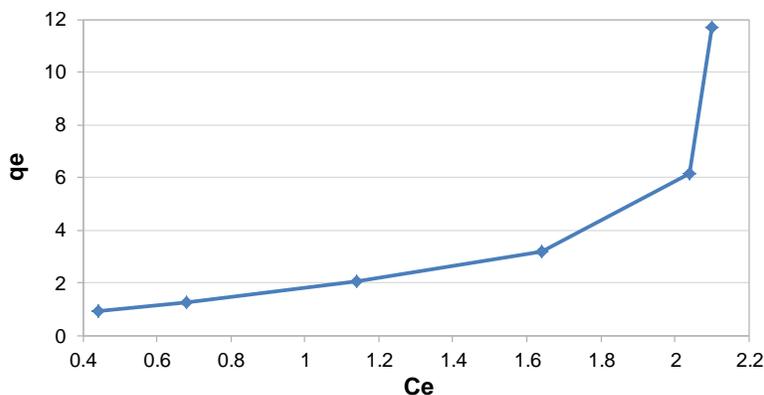


Figura 5-35 Isoterma de adsorción de la alúmina pseudobohemita a pH 6.0

La Tabla 5-21 presenta los cálculos realizados para la obtención de los modelos de Langmuir y de Freundlich, donde  $C_e$  (mg/L) representa la concentración de fluoruro al equilibrio;  $C_o$  (mg/L) es la concentración inicial de fluoruro;  $V$  (L) es el volumen;  $X$  (mg) la masa de fluoruro removida;  $q_e$  (mg/g) la masa de fluoruro adsorbida por masa de adsorbente.

Tabla 5-21 Cálculos para la obtención de Isotermas de la alúmina pseudobohemita a pH 6.0

Ce	Co-Ce	V	X masa F-removida	masa carbón en 2L	$q_e=x/m$	log $q_e$	log Ce	1/Ce	1/ $q_e$	Ce	Ce/ $q_e$
mg/L	mg/L	L	mg (Co-Ce)*V	g	mg/g						
2.10	1.24	1.89	2.34	0.20	11.71	1.07	0.32	0.48	0.09	2.10	0.18
2.04	1.30	1.89	2.45	0.40	6.14	0.79	0.31	0.49	0.16	2.04	0.33
1.64	1.70	1.89	3.21	1.00	3.21	0.51	0.21	0.61	0.31	1.64	0.51
1.14	2.20	1.89	4.15	2.00	2.08	0.32	0.06	0.88	0.48	1.14	0.55
0.68	2.66	1.89	5.02	4.00	1.26	0.10	-0.17	1.47	0.80	0.68	0.54
0.44	2.90	1.89	5.48	6.00	0.91	-0.04	-0.36	2.27	1.10	0.44	0.48

En la Figura 5-36, se muestra el ajuste para cada uno de los modelos con su respectiva ecuación. En este caso el mejor modelo para el ajuste de los datos fue el primer modelo de Langmuir, ya que al graficar los datos según las ecuaciones linealizadas y obtener el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de una línea recta se obtuvo una  $R^2$  de 0.961 y para el segundo de modelo de Langmuir se obtuvo una

correlación del 0.543. De acuerdo a Cooney (1999) el Modelo II de Langmuir debería tener un mejor ajuste en comparación con el Modelo I, en este caso no sucedió. Dada la gran diferencia de  $R^2$  obtenidas en ambos modelos de Langmuir no obstante que se utilizan los mismos datos experimentales para los cálculos, se considera que este modelo no aplica para este caso. Por lo anterior se prefiere el modelo de Freundlich, la constante  $K_F$  es de 2.32 con una  $n_F$  de 0.71, quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$q = \frac{x}{m} = 2.32 C_e^{1/0.71}$$

Donde:

$$q_e = \frac{\text{mg de } F^- \text{ adsorbido}}{\text{g de adsorbente}}$$

$C_e$  = Concentración de  $F^-$  en el equilibrio.

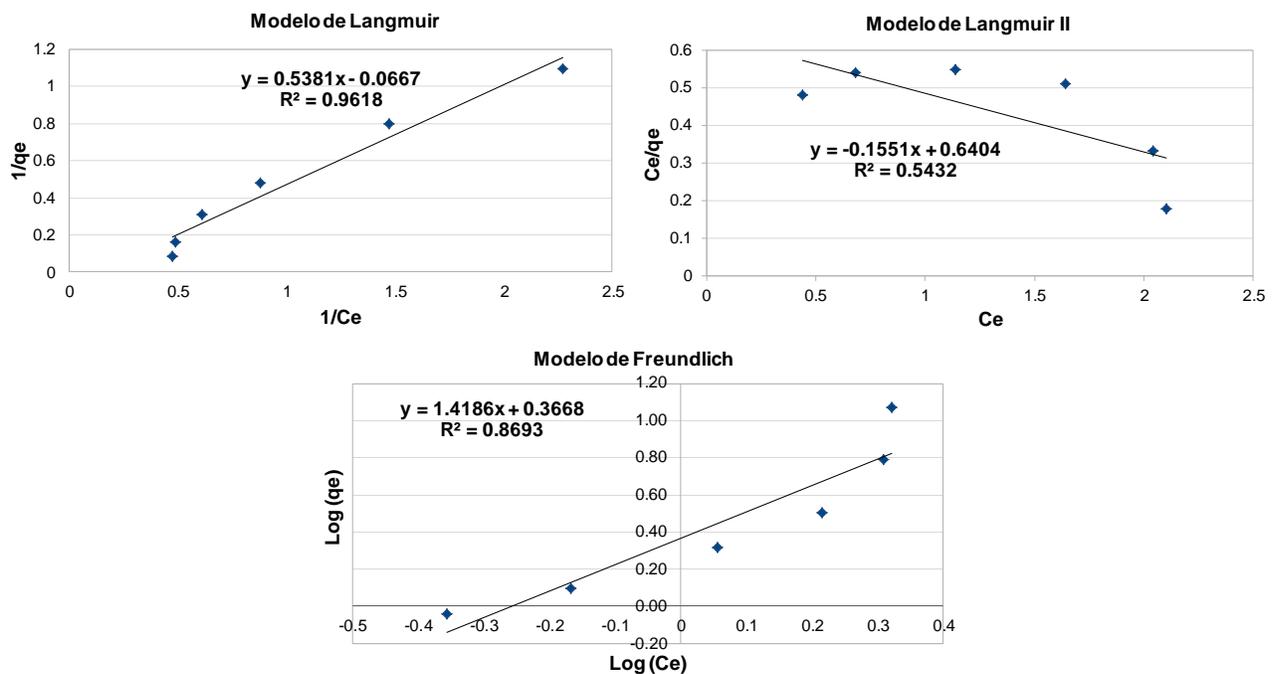


Figura 5-36 Isotermas de adsorción para la alúmina pseudoboehmita a pH 6.0

La Figura 5-37 presenta las concentraciones residuales de algunas especies químicas en el agua, al final de la prueba, en función de la cantidad de adsorbente empleado. Al ser el adsorbente una alúmina y trabajar a pH ácido por debajo del punto de carga cero, se comportará como un intercambiador aniónico por lo que el fluoruro competirá por los sitios activos con otras especies aniónicas, en especial con la sílice. La concentración de sulfatos también se reduce pero de una manera menos importante por lo que la competencia de los sulfatos por los sitios de adsorción es más baja.

Debido a que el sistema se operó en un pH ácido existió una disolución del material, de acuerdo a la Tabla 5-1 la alúmina pseudoboehmita presenta un 99.58% de  $Al_2O_3$ , el agua tratada obtuvo una concentración residual máxima de aluminio de 0.035 mg/L cumpliendo con la normatividad mexicana, la cual establece una concentración permisible de aluminio en agua potable de 0.20 mg/L.

La concentración residual de nitratos se incrementó debido a la adición continua de  $HNO_3$  para mantener el pH del agua en 6.0, incumpliendo con lo estipulado por la normatividad mexicana, por lo anterior es conveniente usar otro tipo de ácido para el ajuste de pH.

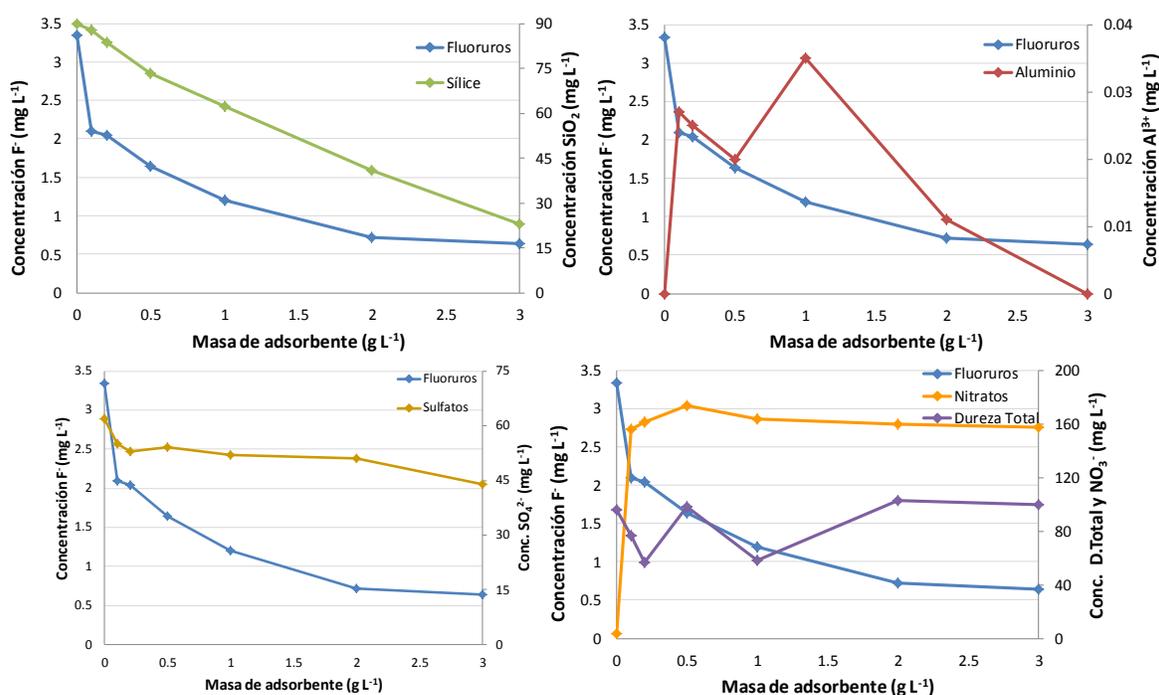


Figura 5-37 Concentraciones residuales de sílice, aluminio, sulfatos, nitratos y dureza total para la alúmina pseudoboehmita a pH 6.0

En seguida se presentan los resultados de adsorción obtenidos con agua con un pH ajustado a un valor de 6.5.

Tabla 5-22 Prueba de la alúmina pseudoboehmita a pH 6.5

Tiempo de contacto (h)	Masa de alúmina pseudoboehmita					
	0.1 g/L	0.2 g/L	0.5 g/L	1 g/L	2 g/L	3 g/L
	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L
0	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56
0.5	3.48	3.42	3.46	3.26	2.84	2.44
1	3.4	3.24	3.44	2.94	2.4	1.86
2	3.42	3.22	3.12	2.56	2.04	1.48
3	3.4	3.38	3.06	2.42	1.76	1.32
4	3.46	3.33	3.08	2.44	1.78	1.24
5	3.4	3.27	3.04	2.5	1.72	1.26
6	3.46	3.24	3.04	2.18	1.64	1.18
7	3.42	3.26	2.76	2.12	1.36	1
8	3.46	3.36	2.74	2.13	1.42	0.96
9	3.42	3.2	2.78	1.92	1.36	1.06
10	3.12	2.7	2.5	1.96	1.5	1.02
27	3.18	2.94	2.12	1.66	1.22	0.98

La Figura 5-38, muestra el comportamiento de adsorción de F<sup>-</sup>, para la alúmina pseudoboehmita a masas de 0.1 a 3 g/L trabajando con un pH de 6.5 durante diferentes tiempos de contacto.

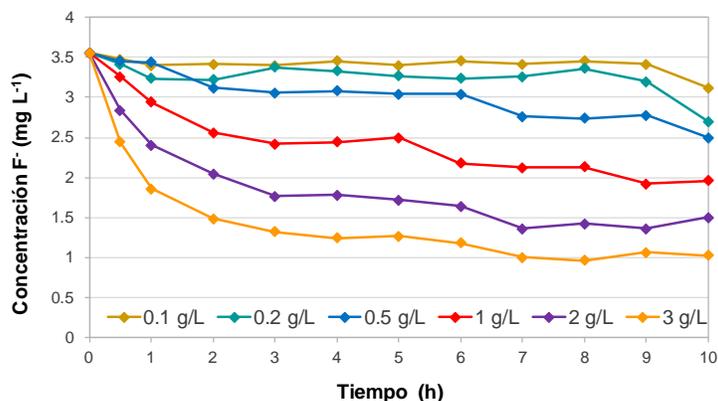


Figura 5-38 Prueba de la alúmina pseudoboehmita a pH 6.5

La curva de la capacidad de adsorción del sorbente en función de la concentración de equilibrio para un pH 6.5 es presentada en la Figura 5-39, en donde se observa que se presenta una isoterma casi lineal.

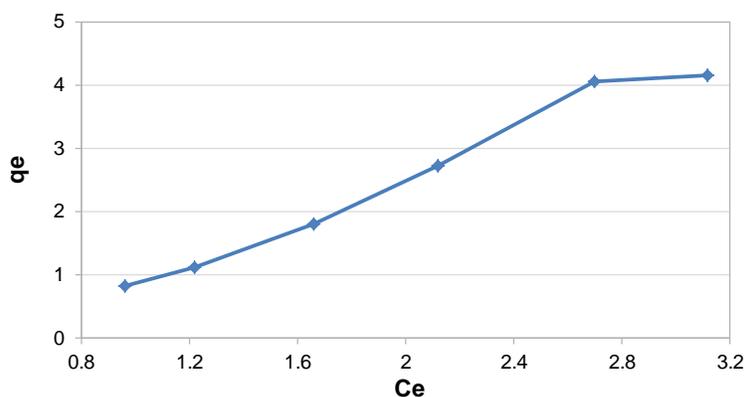


Figura 5-39 Isoterma de adsorción de la alúmina pseudoboehmita a pH 6.5

De igual manera que en el caso anterior se realizaron los cálculos para saber a qué modelo se ajustan los resultados obtenidos (ver Tabla 5-23).

Tabla 5-23 Cálculos para la obtención de Isotermas de la alúmina pseudoboehmita a pH 6.5

Ce	Co-Ce	V	X masa F-removida	masa carbón en 2L	qe=x/m	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce	Ce/qe
mg/L	mg/L	L	mg (Co-Ce)*V	g	mg/g						
3.12	0.44	1.89	0.83	0.20	4.15	0.62	0.49	0.32	0.24	3.12	0.75
2.70	0.86	1.89	1.62	0.40	4.06	0.61	0.43	0.37	0.25	2.70	0.67
2.12	1.44	1.89	2.72	1.00	2.72	0.43	0.33	0.47	0.37	2.12	0.78
1.66	1.90	1.89	3.59	2.00	1.79	0.25	0.22	0.60	0.56	1.66	0.93
1.22	2.34	1.89	4.42	4.00	1.10	0.04	0.09	0.82	0.91	1.22	1.10
0.96	2.60	1.89	4.91	6.00	0.82	-0.09	-0.02	1.04	1.22	0.96	1.17

En este caso se logró obtener un coeficiente de correlación para el primer y segundo modelo de Langmuir de 0.993 y 0.857 respectivamente, para el modelo de Freundlich se logró una  $R^2$  de 0.990 (ver Figura 5-40). Se decidió optar por el modelo de Freundlich, por lo que la  $K_F$  es de 0.859 con una  $n_F$  de 0.679, quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$q = \frac{x}{m} = 0.859 C_e^{1/0.679}$$

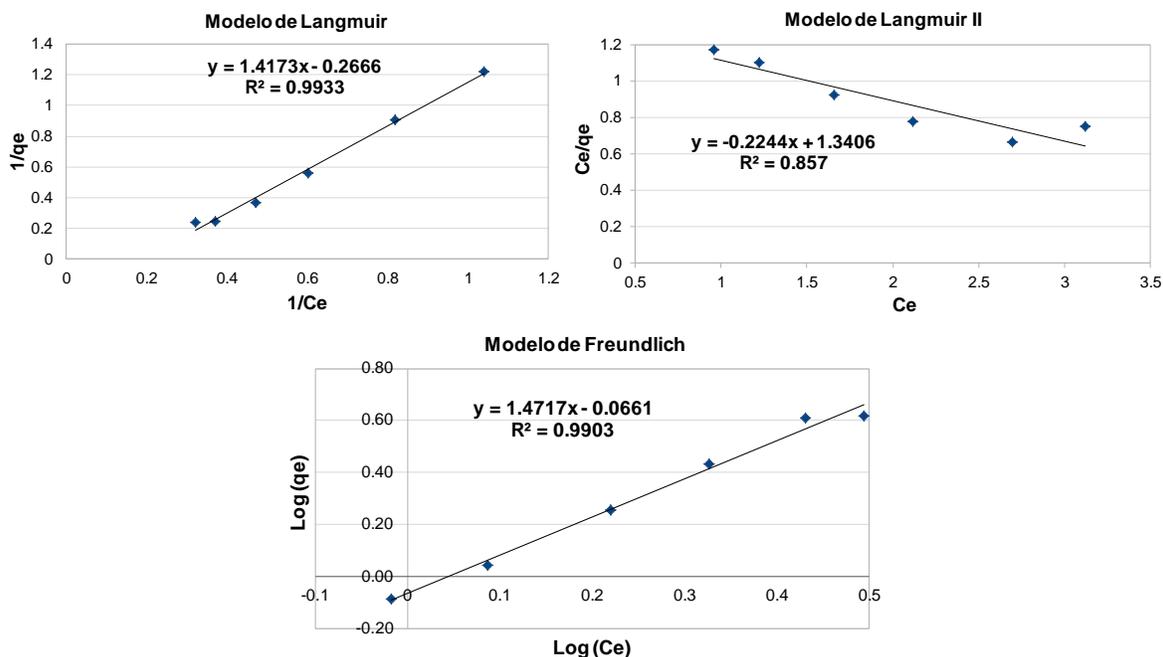


Figura 5-40 Isotermas de adsorción para la alúmina pseudoboehmita a pH 6.5

La competencia de otras especies aniónicas es presentada en la Figura 5-41 para la alúmina pseudoboehmita a pH de 6.5. En este caso la sílice compite fuertemente con los iones fluoruros por los sitios activos de adsorción. Nuevamente existe una disolución del material, mostrándose en el incremento de la concentración residual de aluminio. En el caso de los sulfatos estos no compiten con los iones fluoruros a este pH.

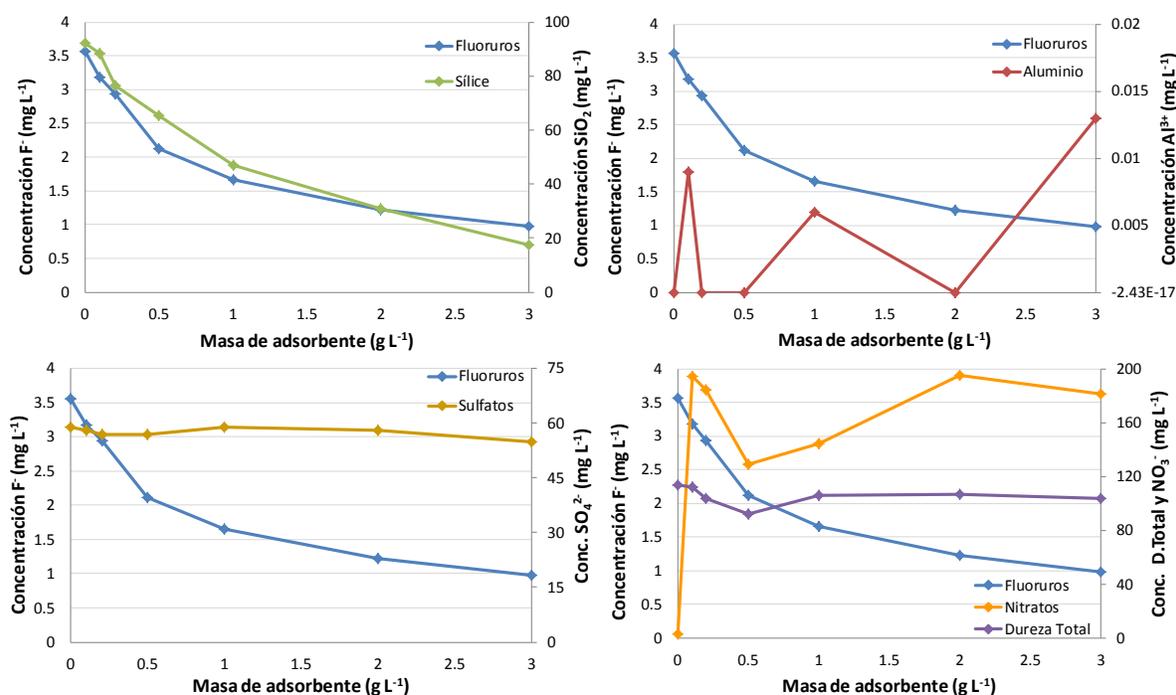


Figura 5-41 Concentraciones residuales de sílice, aluminio, sulfatos, nitratos y dureza total para la alúmina pseudoboehmita a pH 6.5

También se realizaron pruebas de adsorción para la alúmina pseudoboehmita trabajando en un pH neutro de 7.0 con masas de alúmina de 0.1 g/L a 3 g/L, los resultados de esta prueba son presentados en la Tabla 5-24 y Figura 5-42.

Tabla 5-24 Prueba de la alúmina pseudoboehmita a pH 7.0

Tiempo de contacto (h)	Masa de alúmina pseudoboehmita					
	0.1 g/L	0.2 g/L	0.5 g/L	1 g/L	2 g/L	3 g/L
	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L
0	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28
0.5	2.86	2.9	2.78	2.64	2.34	2.16
1	2.88	2.78	2.74	2.58	2.3	1.84
2	2.98	2.92	2.7	2.34	1.98	1.58
3	2.96	2.9	2.66	2.32	1.96	1.42
4	2.88	2.82	2.5	2.3	1.88	1.22
5	2.88	2.76	2.42	2.1	1.6	1.1
6	2.72	2.6	2.38	1.96	1.62	1.12
7	2.74	2.68	2.29	2	1.54	1.04
8	2.78	2.68	2.26	2	1.54	1.1
9	2.72	2.62	2.36	2.04	1.52	1.06
10	2.6	2.6	2.3	2	1.38	1.02
27	2.7	2.62	2.34	2.04	1.36	0.96

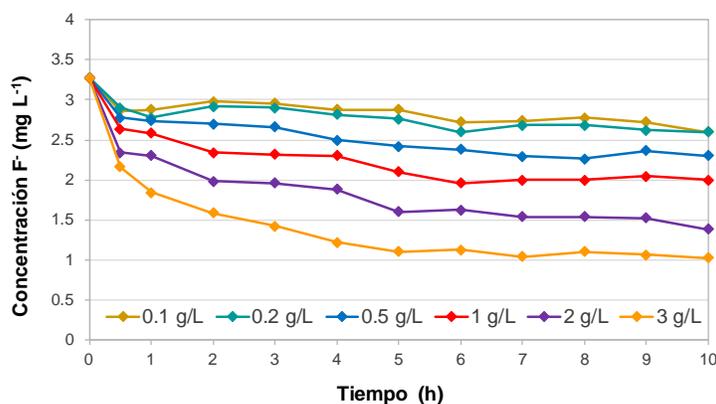


Figura 5-42 Prueba de la alúmina pseudoboehmita a pH 7.0

Con los datos de concentraciones en equilibrio para cada una de las masas de adsorbente se obtuvo la isoterma de adsorción, los datos se muestran en la Figura 5-43, la cual presenta una isoterma desfavorable de acuerdo a lo reportado por Cooney (1999).

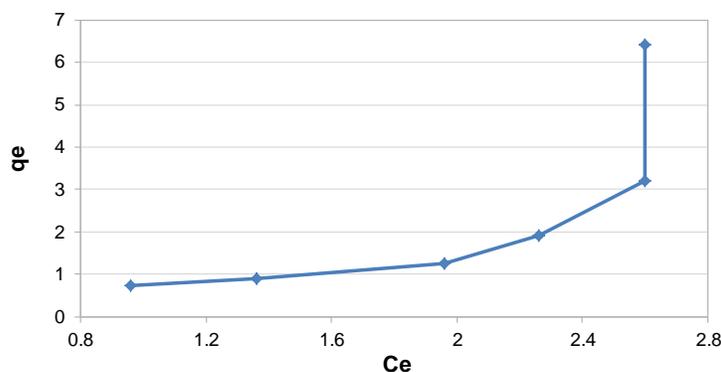


Figura 5-43 Isoterma de adsorción de la alúmina pseudobohemita a pH 7.0

En la Tabla 5-25 se presentan los cálculos realizados para la obtención de los modelos de las isothermas de Langmuir y Freundlich. Mientras que en la Figura 5-44 se muestran los modelos con sus coeficientes de correlación, como en casos anteriores presentados en este trabajo los coeficientes de correlación de los dos modelos linealizados de Langmuir son muy diferentes, 0.879 y 0.499; por lo que se considera que este modelo no predice bien los datos de este sistema. Por lo anterior se optó por el modelo de Freundlich el cual obtuvo una correlación del 0.751, valor que se considera bajo por lo que el modelo tampoco describe adecuadamente el sistema real.

Sin embargo con propósitos comparativos se obtuvieron las constantes  $K_F = 0.603$  y  $n_F = 0.561$  por lo que la ecuación queda de la siguiente manera:

$$q = \frac{x}{m} = 0.603 Ce^{1/0.561}$$

Tabla 5-25 Cálculos para la obtención de Isothermas de la alúmina pseudobohemita a pH 7.0

Ce	Co-Ce	V	X masa F-removida	masa carbón en 2L	qe=x/m	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce	Ce/qe
mg/L	mg/L	L	mg (Co-Ce)*V	g	mg/g						
2.60	0.68	1.89	1.28	0.20	6.42	0.81	0.41	0.38	0.16	2.60	0.41
2.60	0.68	1.89	1.28	0.40	3.21	0.51	0.41	0.38	0.31	2.60	0.81
2.26	1.02	1.89	1.93	1.00	1.93	0.28	0.35	0.44	0.52	2.26	1.17
1.96	1.32	1.89	2.49	2.00	1.25	0.10	0.29	0.51	0.80	1.96	1.57
1.36	1.92	1.89	3.62	4.00	0.91	-0.04	0.13	0.74	1.10	1.36	1.50
0.96	2.32	1.89	4.38	6.00	0.73	-0.14	-0.02	1.04	1.37	0.96	1.32

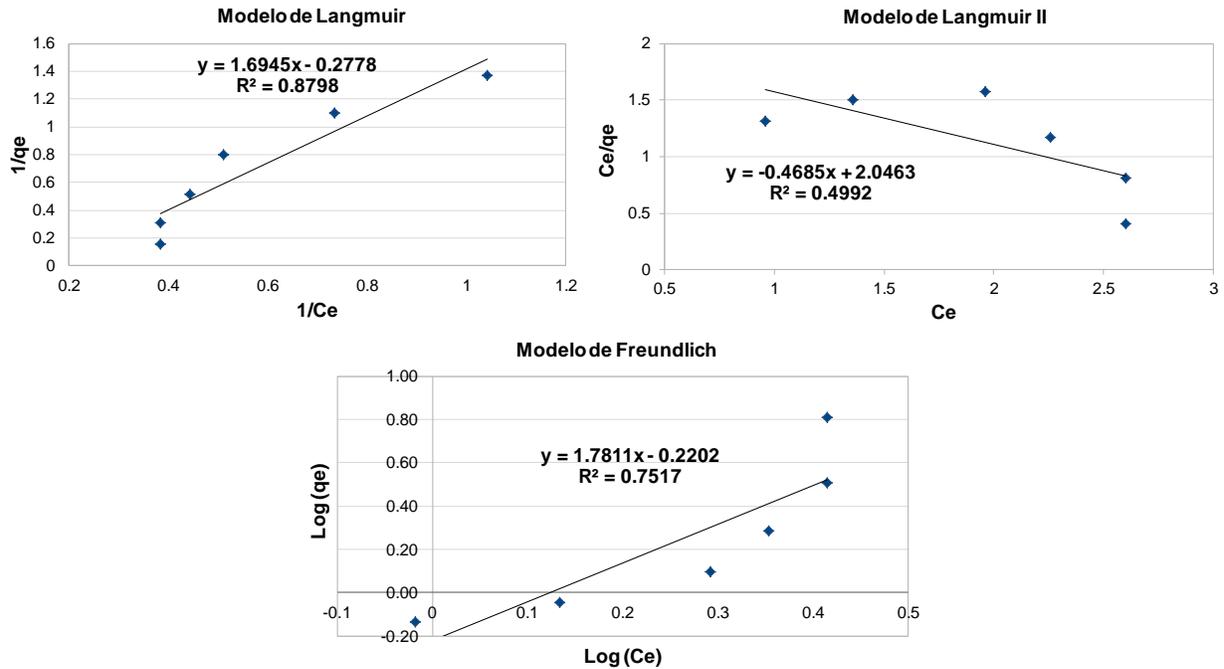
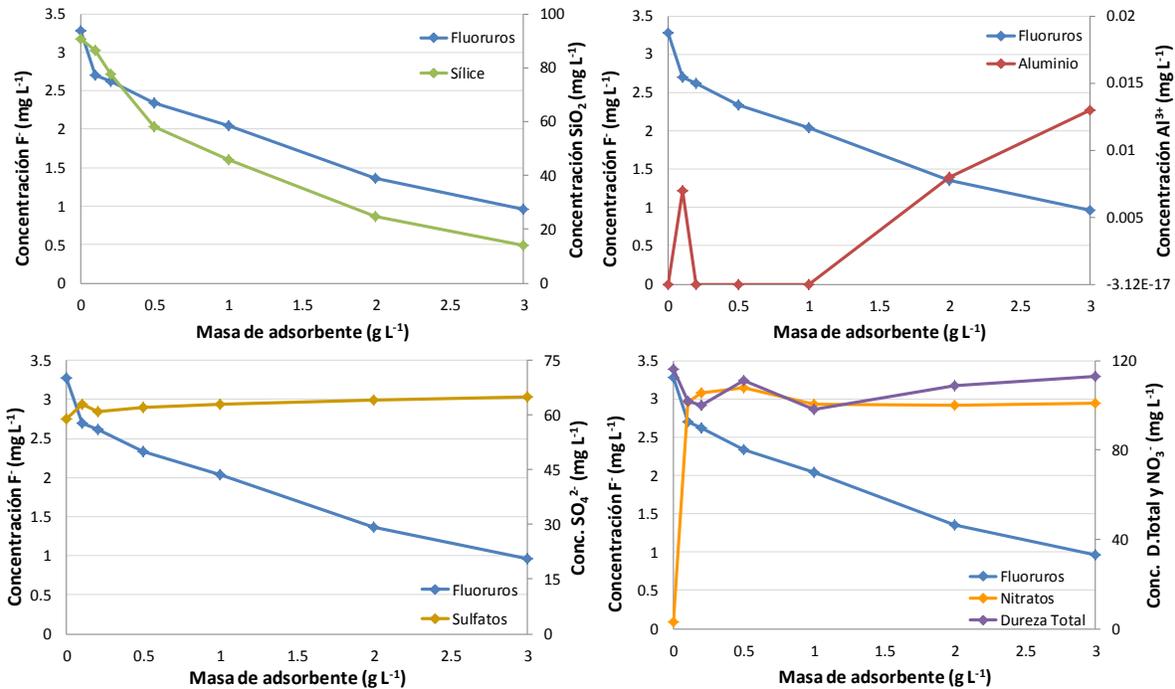


Figura 5-44 Isotermas de adsorción linealizadas para la alúmina pseudoboehmita a pH 7.0

Como se muestra en la Figura 5-45, se corrobora que un ligero incremento en el pH vuelve más selectiva a la alúmina por los iones silicatos, obteniendo consecuentemente menos sitios activos de adsorción para los iones fluoruros. También se observa que al operar el sistema en un pH neutro es menor la concentración disuelta de aluminio en el agua al final de la prueba. Cabe señalar que para mantener el pH a un valor constante de 7.0 sigue siendo necesaria la adición de  $\text{HNO}_3$  debido a que la alúmina tiende a incrementar el pH.



**Figura 5-45 Concentraciones residuales de sílice, aluminio, sulfatos, nitratos y dureza total para la alúmina pseudoboehmita a pH 7.0**

La Figura 5-46 presenta las cinéticas de adsorción de la alúmina pseudoboehmita con los tres valores de pH utilizados para las masas de 0.1 g/L a 3 g/L. En donde puede observarse más claramente el efecto del pH con las mayores masas, en este caso el pH de 6.0 vuelve más selectiva la alúmina por los iones fluoruros, disminuyendo la competencia de otras especies aniónicas.

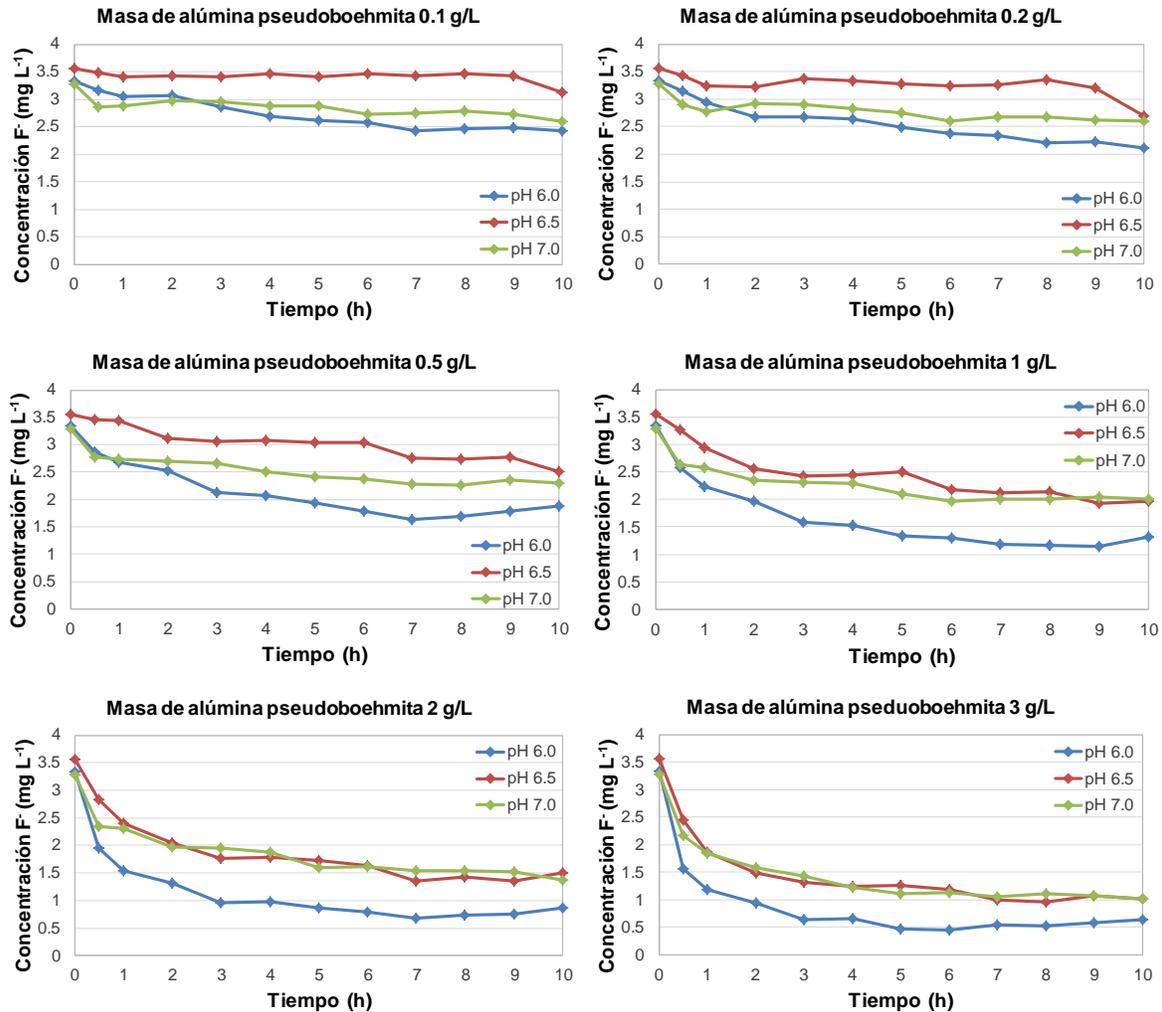


Figura 5-46 Cinéticas de adsorción de la alúmina pseudoboehmita

Las constantes que representan las capacidades de adsorción ( $K_F$ ) y las energías de adsorción ( $n_F$ ), así como el porcentaje de desviación media absoluta (%D) para los modelos de Freundlich son presentados en la Tabla 5-26.

Como se muestra en la Tabla 5-26, se logra una mayor capacidad de adsorción al trabajar el sistema en un pH ácido (pH 6.0), disminuyendo considerablemente su capacidad de adsorción al aumentar el pH. La baja capacidad de la alúmina con los pH de 6.5 y 7.0 se debe a la competencia de otras especies aniónicas por los sitios de adsorción.

Tabla 5-26 Constantes de las Isotermas de Freundlich para alúmina pseudoboehmita

Material	pH	Freundlich		Coefficiente de correlación	Porcentaje de desviación promedio
		K (mg/g)	n	R <sup>2</sup>	%D
Alúmina pseudoboehmita	6	2.32	0.71	0.87	25.91
	6.5	0.86	0.68	0.99	4.98
	7	0.60	0.56	0.75	30.61

#### 5.2.4 Dióxido de titanio

En la Tabla 5-27 y Figura 5-47 se presentan las concentraciones de fluoruros determinadas a diferentes tiempos de contacto, para cada una de las seis masas de adsorbente trabajando el sistema con un pH 6.5.

Tabla 5-27 Prueba de dióxido de titanio a pH 6.5

Tiempo de contacto (h)	Masa de dióxido de titanio					
	0.1 g/L	0.2 g/L	0.5 g/L	1 g/L	2 g/L	3 g/L
	F, mg/L	F, mg/L	F, mg/L	F, mg/L	F, mg/L	F, mg/L
0	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
0.5	3.02	2.9	2.86	3.02	2.84	2.62
1	2.88	2.88	2.82	2.78	2.6	2.36
2	2.87	2.86	2.8	2.68	2.56	2.34
3	2.86	2.82	2.82	2.66	2.46	2.32
4	2.84	2.82	2.8	2.64	2.44	2.28
5	2.84	2.8	2.78	2.6	2.44	2.22
6	2.77	2.75	2.72	2.59	2.45	2.2
7	2.78	2.76	2.66	2.58	2.44	2.18
8	2.76	2.75	2.64	2.58	2.38	2.18
9	2.75	2.7	2.62	2.47	2.36	2.12
10	2.74	2.7	2.56	2.46	2.34	2.14
27	2.72	2.64	2.6	2.44	2.22	2.02

Como puede observarse en la Figura 5-47, es mínima la remoción de flúor que se obtiene al trabajar con dióxido de titanio, mostrando que la mayor remoción se obtuvo en la primera hora de contacto. Contrario a lo reportado por Taakaki (2009) el cual reporta que se ha encontrado que el dióxido de titanio hidratado es un adsorbente altamente eficiente en la remoción de iones flúor, así como de compuestos de halógenos y del arsénico.

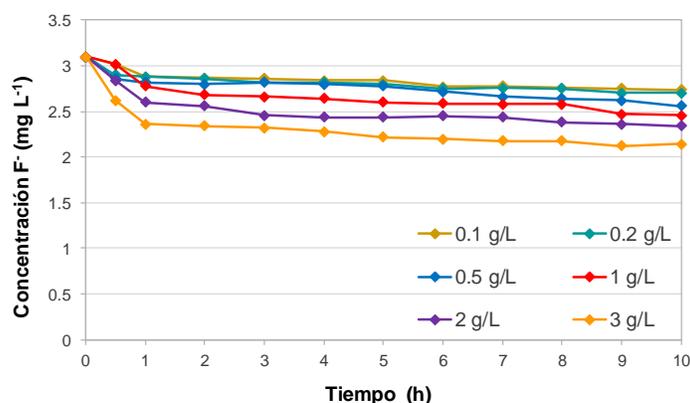


Figura 5-47 Prueba de dióxido de titanio a pH 6.5

Los datos de la concentración de fluoruros en equilibrio en cada uno de los vasos son útiles para obtener la isoterma de adsorción de fluoruros en la alúmina actiguard, Figura 5-48. De acuerdo a Cooney (1999) claramente se obtiene una isoterma desfavorable cuando se utiliza dióxido de titanio para adsorber iones fluoruro.

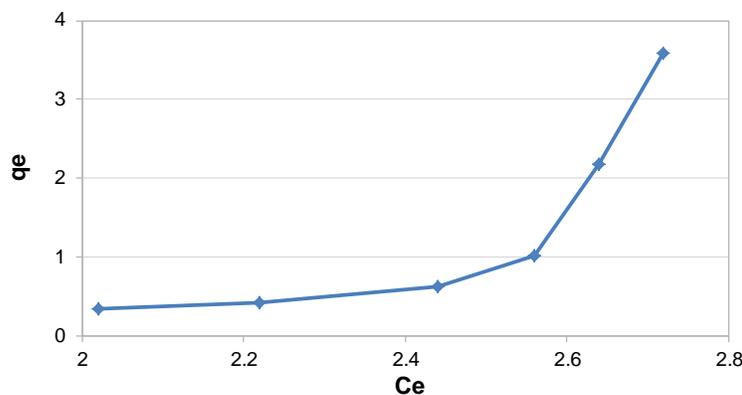


Figura 5-48 Isotherma de adsorción del dióxido de titanio a pH 6.5

Los datos fueron tratados para explorar si siguen uno de los dos modelos matemáticos más usados para describir el comportamiento de un sistema de adsorción, el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich.

Tabla 5-28 Cálculos para la obtención de Isotermas de dióxido de titanio a pH 6.5

Ce	Co-Ce	V	X masa F-removida	masa carbón en 2L	qe=x/m	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce	Ce/qe
mg/L	mg/L	L	mg (Co-Ce)*V	g	mg/g						
2.72	0.38	1.89	0.72	0.20	3.59	0.55	0.43	0.37	0.28	2.72	0.76
2.64	0.46	1.89	0.87	0.40	2.17	0.34	0.42	0.38	0.46	2.64	1.22
2.56	0.54	1.89	1.02	1.00	1.02	0.01	0.41	0.39	0.98	2.56	2.51
2.44	0.66	1.89	1.25	2.00	0.62	-0.21	0.39	0.41	1.61	2.44	3.92
2.22	0.88	1.89	1.66	4.00	0.42	-0.38	0.35	0.45	2.41	2.22	5.34
2.02	1.08	1.89	2.04	6.00	0.34	-0.47	0.31	0.50	2.94	2.02	5.94

Como se muestra en la Figura 5-49 los datos se ajustan a los dos modelos de Langmuir con un coeficiente de correlación del 0.959 y 0.944, sin embargo se obtiene una capacidad de adsorción negativa, por lo que se consideró optar por el modelo de Freundlich el cual presentó una correlación del 0.832, con una  $K_F = 1.2 \times 10^{-3}$  y una  $n_F = 0.13$ , quedando la ecuación de la siguiente manera.

$$q = \frac{x}{m} = 1.2 \times 10^{-3} C_e^{1/0.13}$$

Donde:

$$q_e = \frac{\text{mg de } F^- \text{ adsorbido}}{\text{g de adsorbente}}$$

Ce = Concentración de F<sup>-</sup> en el equilibrio.

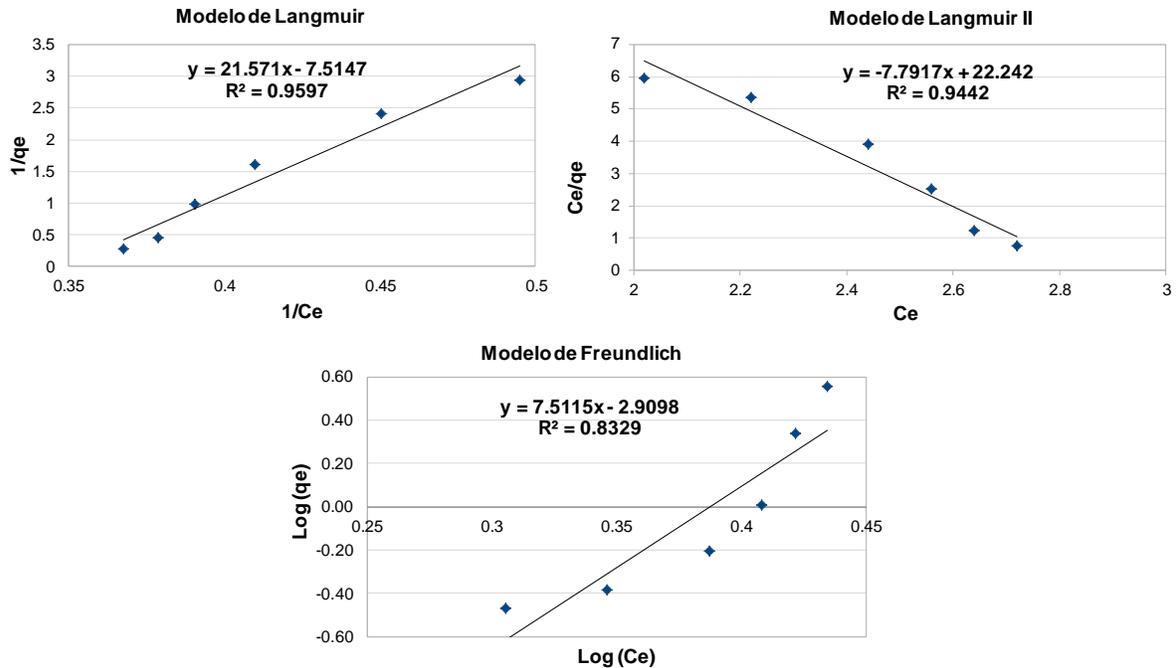


Figura 5-49 Isotermas de adsorción para el dióxido de titanio a pH 6.5

En la Figura 5-50 se presentan las concentraciones residuales de algunas especies químicas disueltas en el agua al final de las pruebas en las que se empleó como adsorbente dióxido de titanio, puede observarse que el sílice es altamente selectivo con el dióxido de titanio a pH de 6.5 por lo que es probable que la baja remoción de fluoruros obtenida se deba a la alta afinidad de los iones sílice por sitios activos de adsorción.

La concentración residual de cloruros se incrementó debido a la adición continua de HCl para mantener el pH del agua en 6.5, incumpliendo con lo estipulado por la NOM-127-SSA1-1994, la cual permite una concentración máxima de 250 mg/L de cloruros.

En la Tabla 5-29 y Figura 5-51 se presenta la evolución de la concentración de fluoruros con respecto al tiempo de contacto, para cada una de las seis masas de adsorbente trabajando el sistema en un pH de 7.0.

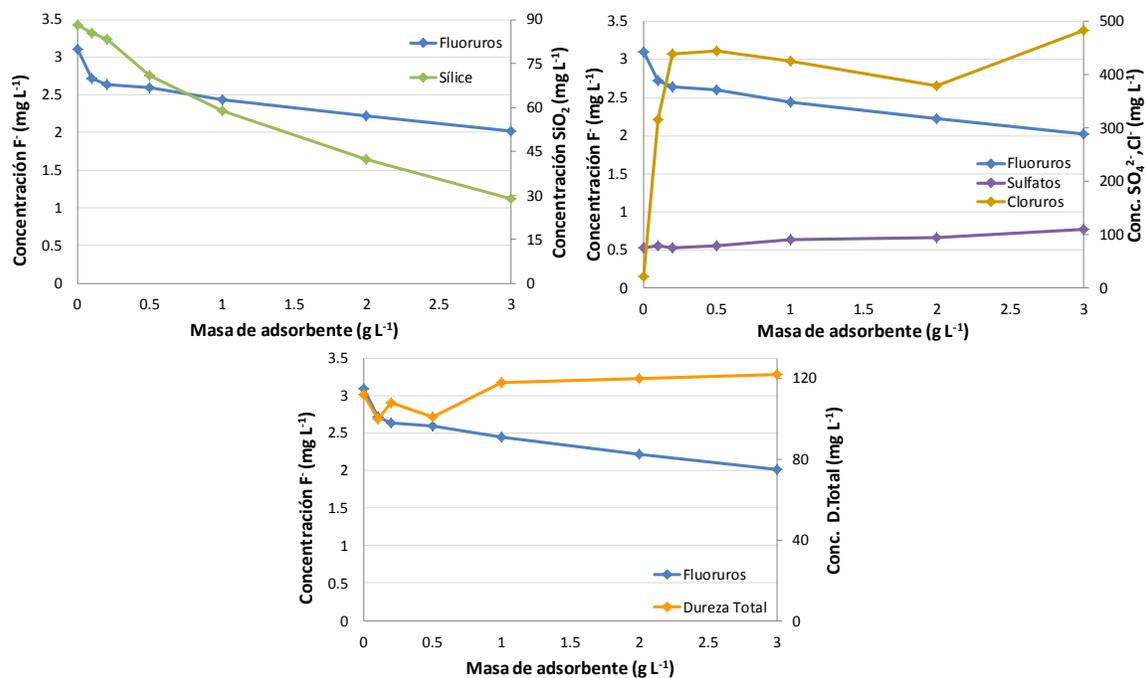


Figura 5-50 Concentraciones residuales de sílice, sulfatos, cloruros y dureza total para el dióxido de titanio a pH 6.5

Tabla 5-29 Prueba de dióxido de titanio a pH 7.0

Tiempo de contacto (h)	Masa de dióxido de titanio					
	0.1 g/L	0.2 g/L	0.5 g/L	1 g/L	2 g/L	3 g/L
	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L	F <sup>-</sup> , mg/L
0	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15
0.5	3.04	3.06	3	3.02	2.82	2.66
1	3.02	3.04	2.96	2.88	2.78	2.5
2	2.98	3.02	2.94	2.88	2.6	2.52
3	2.96	2.98	2.98	2.86	2.56	2.48
4	2.94	2.96	2.86	2.82	2.46	2.46
5	2.96	2.98	2.88	2.82	2.44	2.44
6	2.92	2.94	2.9	2.76	2.42	2.38
7	2.9	2.9	2.91	2.74	2.46	2.36
8	2.96	2.9	2.92	2.76	2.42	2.32
9	2.88	2.9	2.9	2.74	2.45	2.2
10	2.76	2.76	2.74	2.64	2.48	2.12
27	2.74	2.68	2.62	2.6	2.4	1.94

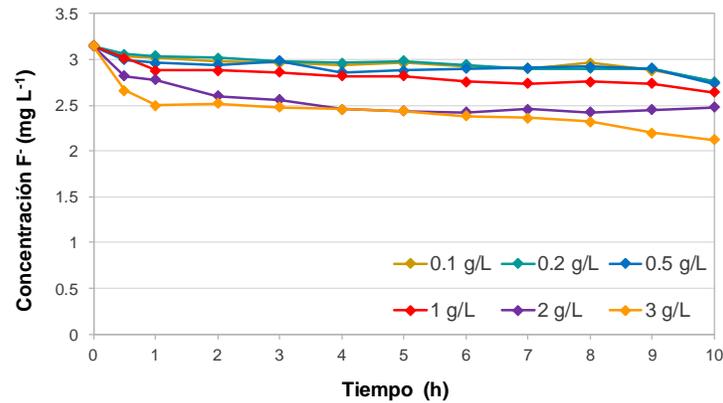


Figura 5-51 Prueba de dióxido de titanio a pH 7.0

En la Figura 5-52 se presenta la isoterma de adsorción del dióxido de titanio para fluoruros obtenida a pH =7.0 .La mínima concentración en equilibrio fue de 1.94 mg/L de fluoruros que corresponde a  $q_e=0.38$  mg F/g. Nuevamente se presentó una isoterma desfavorable [Cooney, 1999].

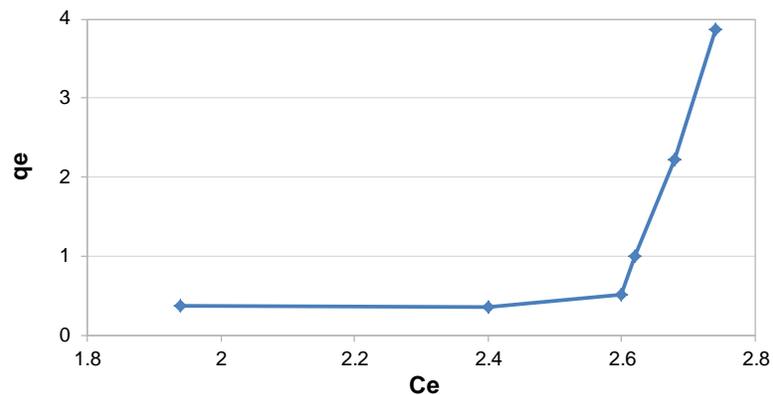


Figura 5-52 Isotherma de adsorción de fluoruros en dióxido de titanio a pH 7.0

Los datos obtenidos fueron tratados para explorar si siguen uno de los dos modelos matemáticos más usados para describir el comportamiento de un sistema de adsorción, el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich.

Tabla 5-30 Cálculos para la obtención de Isotermas de dióxido de titanio a pH 7.0

Ce	Co-Ce	V	X masa F-removida	masa carbón en 2L	qe=x/m	log qe	log Ce	1/Ce	1/qe	Ce	Ce/qe
mg/L	mg/L	L	mg (Co-Ce)*V	g	mg/g						
2.74	0.41	1.89	0.77	0.20	3.87	0.59	0.44	0.36	0.26	2.74	0.71
2.68	0.47	1.89	0.89	0.40	2.22	0.35	0.43	0.37	0.45	2.68	1.21
2.62	0.53	1.89	1.00	1.00	1.00	0.00	0.42	0.38	1.00	2.62	2.62
2.60	0.55	1.89	1.04	2.00	0.52	-0.28	0.41	0.38	1.93	2.60	5.01
2.40	0.75	1.89	1.42	4.00	0.35	-0.45	0.38	0.42	2.82	2.40	6.78
1.94	1.21	1.89	2.28	6.00	0.38	-0.42	0.29	0.52	2.63	1.94	5.10

Como se muestra en la Figura 5-53 los datos se ajustan a los dos modelos de Langmuir con un coeficiente de correlación del 0.892 y 0.873, sin embargo se obtiene una capacidad de adsorción negativa, por lo que se consideró optar por el modelo de Freundlich el cual presentó una correlación del 0.79, con una  $K_F = 5.6 \times 10^{-8}$  y una  $n_F = 0.06$ , quedando la ecuación de la siguiente manera.

$$q = \frac{x}{m} = 5.6 \times 10^{-8} C_e^{1/0.06}$$

Donde:

$$q_e = \frac{\text{mg de } F^- \text{ adsorbido}}{\text{g de adsorbente}}$$

Ce = Concentración de F<sup>-</sup> en el equilibrio.

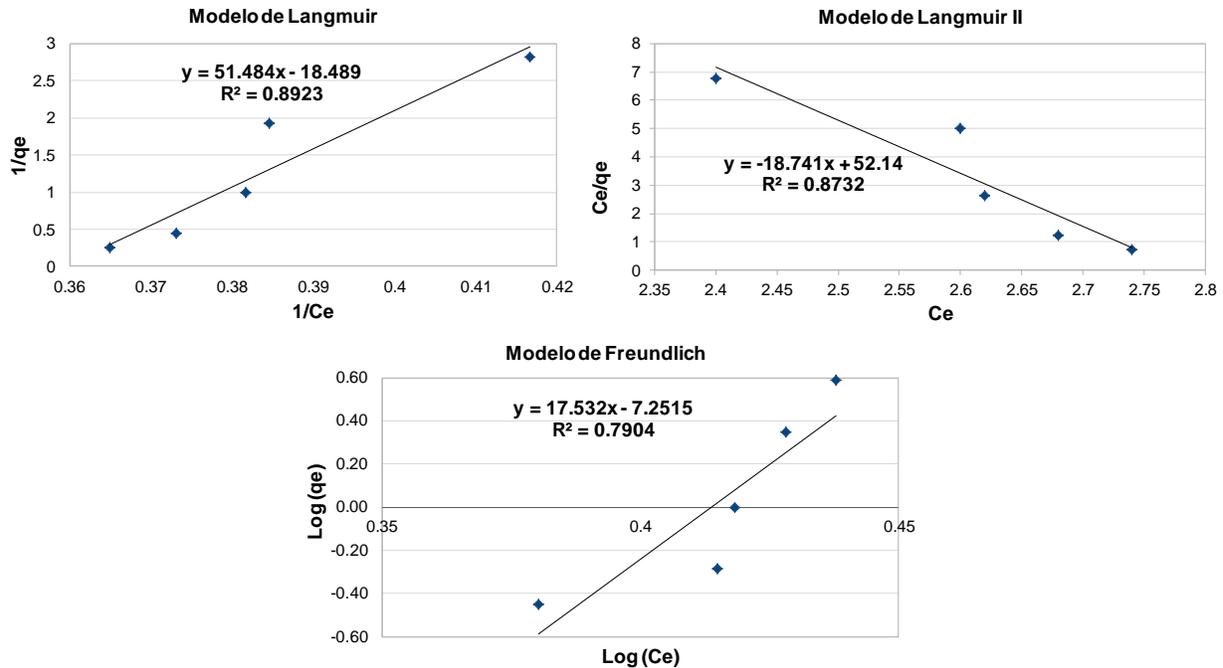


Figura 5-53 Isotermas de adsorción para el dióxido de titanio a pH 7.0

La Figura 5-54 presenta la competencia que tienen otros iones en la remoción de fluoruro al utilizar como adsorbente dióxido de titanio, nuevamente se logra una mayor remoción de otras especies aniónicas que no son de interés para este estudio como es el sílice, debiendo la baja remoción de fluoruros a la alta afinidad de los sitios activos de adsorción por los iones silicatos.

La concentración residual de cloruros se incrementó debido a la adición continua de HCl para mantener el pH del agua en 7.0, sin embargo se permite cumplir con la normatividad mexicana.

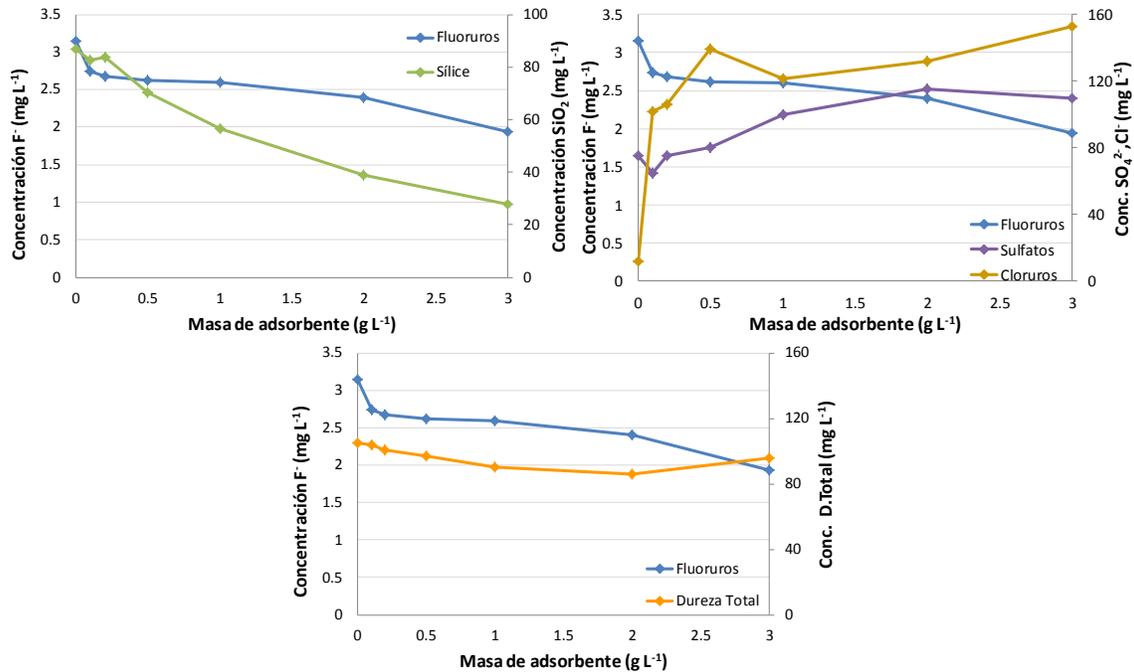


Figura 5-54 Concentraciones residuales de sílice, sulfatos, cloruros y dureza total para el dióxido de titanio a pH 7.0

Las cinéticas de adsorción para la remoción de flúor utilizando como adsorbente dióxido de titanio son presentados en la Figura 5-55, en donde puede observarse que es despreciable el pH en el cual se opere el sistema para las masas de 0.1 a 3 g/L de adsorbente.

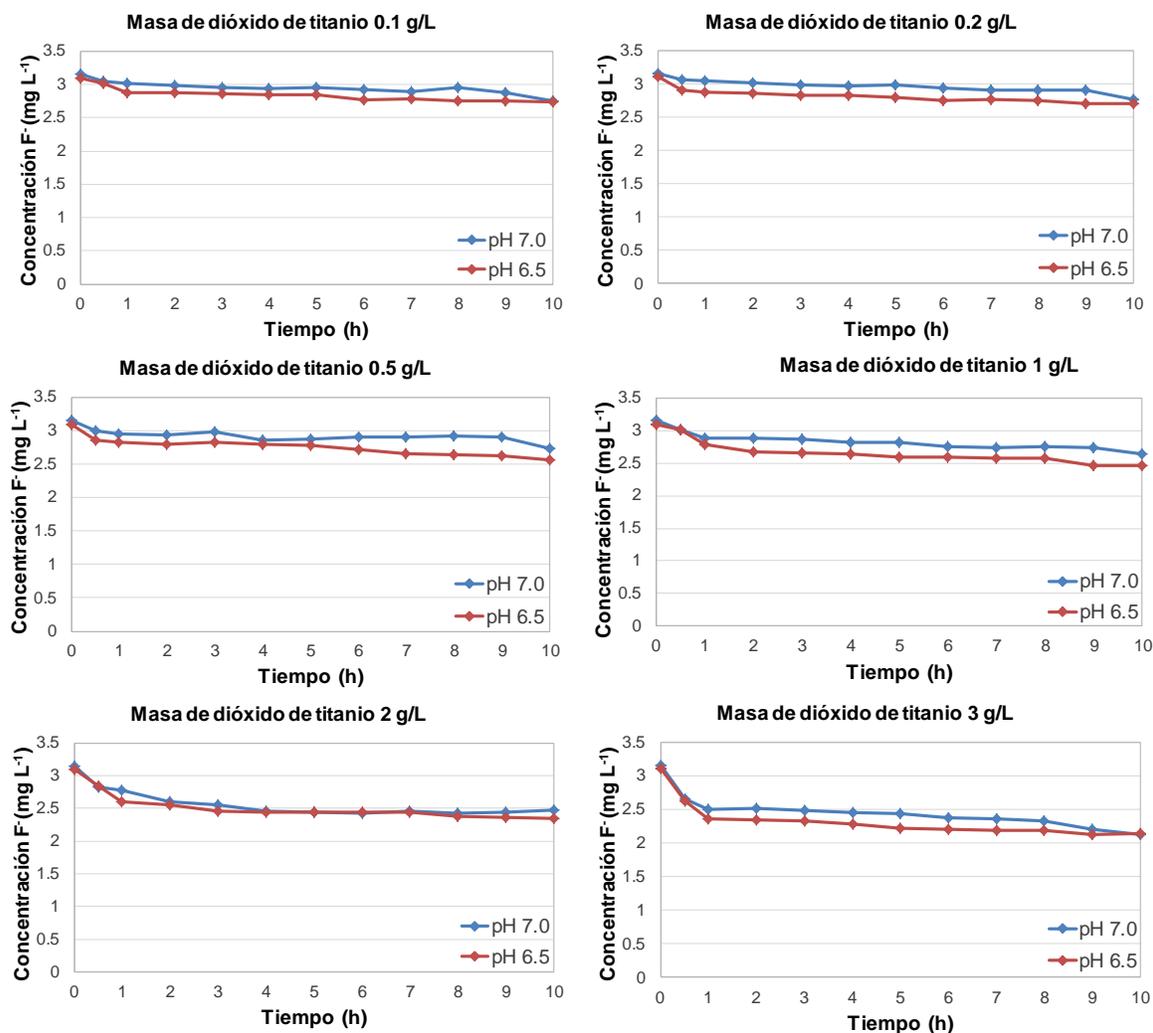


Figura 5-55 Cinéticas de adsorción para el dióxido de titanio

Las constantes que representan las capacidades de adsorción ( $K_F$ ) y las energías de adsorción ( $n_F$ ), así como el porcentaje de desviación media absoluta (%D) para el modelo de Freundlich y Langmuir es presentado en la Tabla 5-31.

Como se muestra en la Tabla 5-31, es muy pobre la capacidad de adsorción que se presenta para este material en la adsorción de flúor.

Tabla 5-31 Constantes de las Isotermas de Freundlich y Langmuir

		Freundlich		Coeficiente de correlación	Porcentaje de desviación promedio
Material	pH	K (mg/g)	n	R <sup>2</sup>	%D
Adsorbsia, DOW	6.5	0.0012331	0.13	0.83	33.74
	7	0.000000056	0.06	0.79	49.95

		LANGMUIR MODELO I		Coeficiente de correlación	Porcentaje de desviación promedio
Material	pH	qm (mg/g)	b1 (L/mg)	R <sup>2</sup>	%D
Adsorbsia, DOW	6.5	-0.133	-0.348	0.96	17.96
	7	-0.054	-0.359	0.89	31.18

		LANGMUIR MODELO II		Coeficiente de correlación	Porcentaje de desviación promedio
Material	pH	qm (mg/g)	b1 (L/mg)	R <sup>2</sup>	%D
Adsorbsia, DOW	6.5	-0.128	-0.350	0.94	17.05
	7	-0.053	-0.359	0.87	30.20

\*No aplica

### 5.3 Pruebas de adsorción en columna

Para las pruebas en continuo, como se describió en la sección 4.4, se utilizó carbón de hueso como medio adsorbente debido a que presentó durante las pruebas en lotes, las mayores remociones de fluoruro y por lo tanto las mayores capacidades de adsorción, de 9.68 y 4.93 mg/g para el pH de 5.5 y 6.5 respectivamente. Sin embargo en las pruebas a valores de pH = 5.5 se disolvió en mayor cantidad al adsorbente, razón por la cual se decidió utilizar para la prueba en continuo el pH de 6.5.

Como se muestra en la Figura 5-56 se trataron 1217 volúmenes de lecho ( $V_L$ ) con una tasa de  $4.79 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$  y un tiempo de residencia hidráulico (TRH) de 5 min, sin haber sobrepasado la concentración máxima permisible de flúor establecida por la NOM-127-SSA1-1994 (2000) de  $1.5 \text{ mg/L}$ .

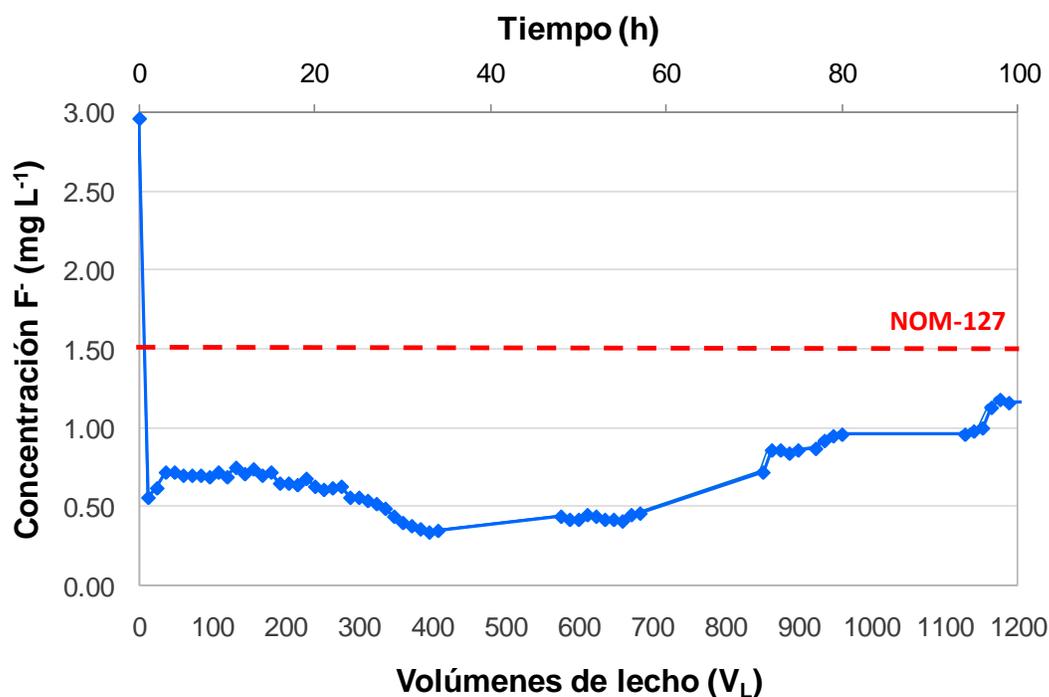


Figura 5-56 Evolución de la concentración de flúor en el efluente en función del a) tiempo de operación y b) volúmenes de lecho tratados

El sistema fue operado en un pH de  $6.5 \pm 0.05$  durante las 102 horas de trabajo (Figura 5-57).

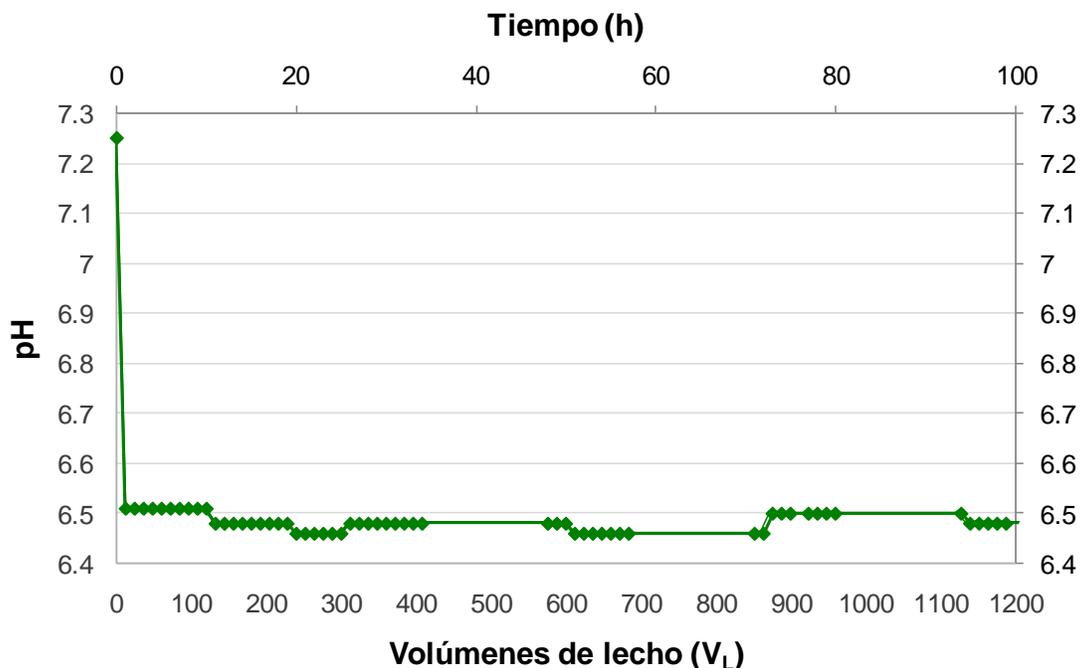


Figura 5-57 Evolución de pH en el efluente con respecto al tiempo de operación y a la cantidad de agua tratada.

Se midió la concentración residual de fosfatos (Figura 5-58), con la finalidad de comparar los resultados con los datos obtenidos en las pruebas en lotes, en las que una parte del adsorbente se disolvió por el pH utilizado. Para la prueba en columna la mayor cantidad de disolución sucedió durante las primeras 34 horas de operación y a medida que avanza el tiempo de operación la concentración de fosfatos en el efluente es menor hasta permanecer casi constante durante las últimas 25 horas de prueba.

Como se discutió en la sección 5.2.1, parece no haber relación entre la cantidad de fosfatos liberados o disueltos y la cantidad de fluoruros removidos, ver Figura 5-59, como aseveran algunos investigadores.

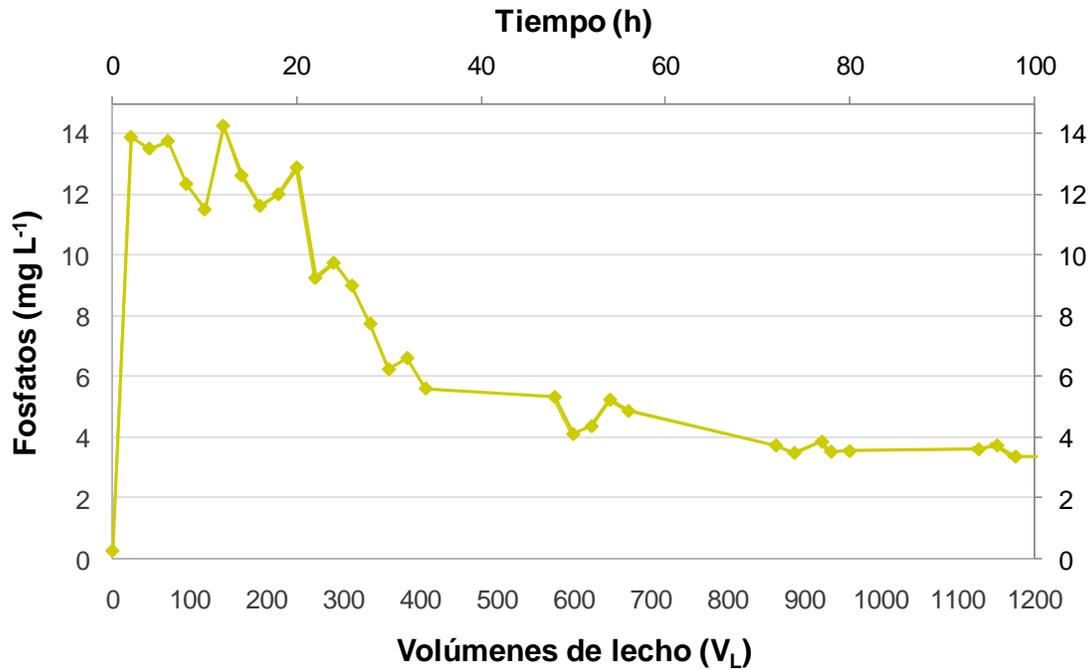


Figura 5-58 Curvas de concentración de fosfatos en horas y en volúmenes de lecho tratados

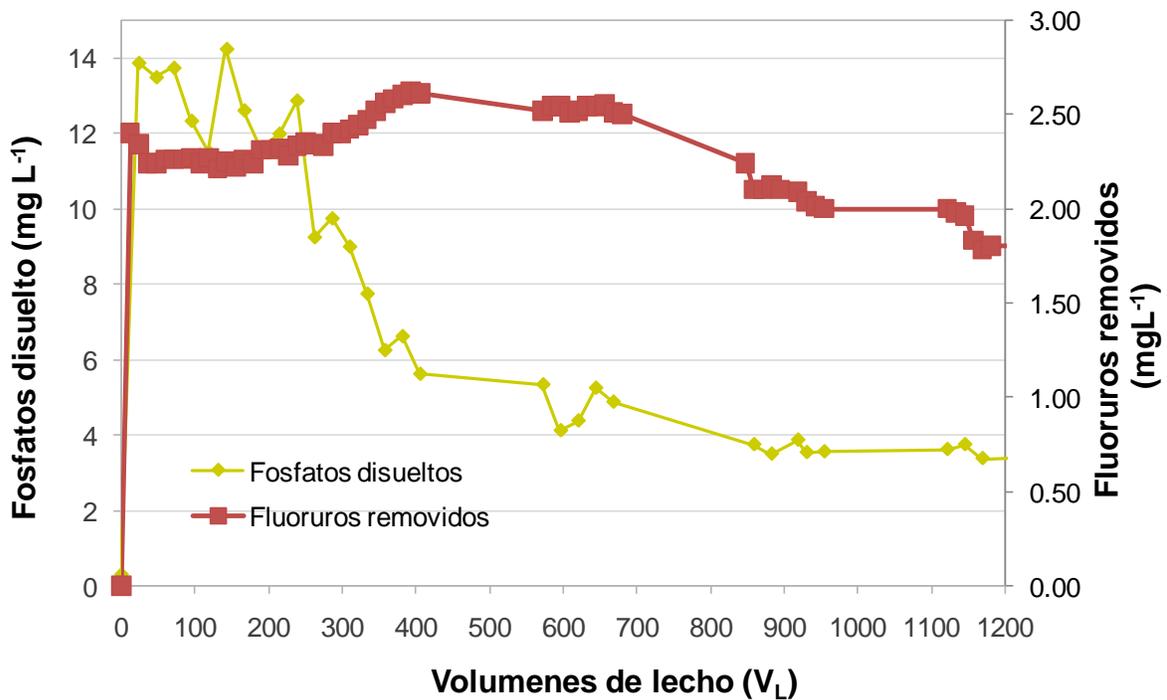


Figura 5-59 Evolución de la concentración de fosfatos y la concentración removida de fluoruros

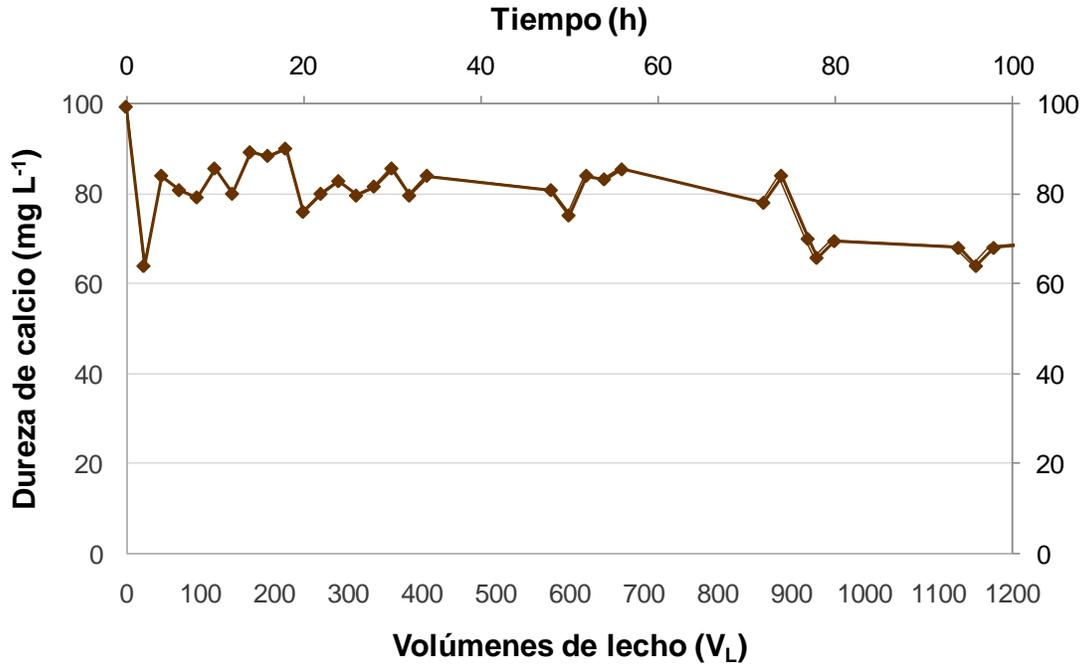


Figura 5-60 Dureza de calcio en el efluente en función del tiempo de operación y de la cantidad de agua tratada, expresada en volúmenes de lecho.

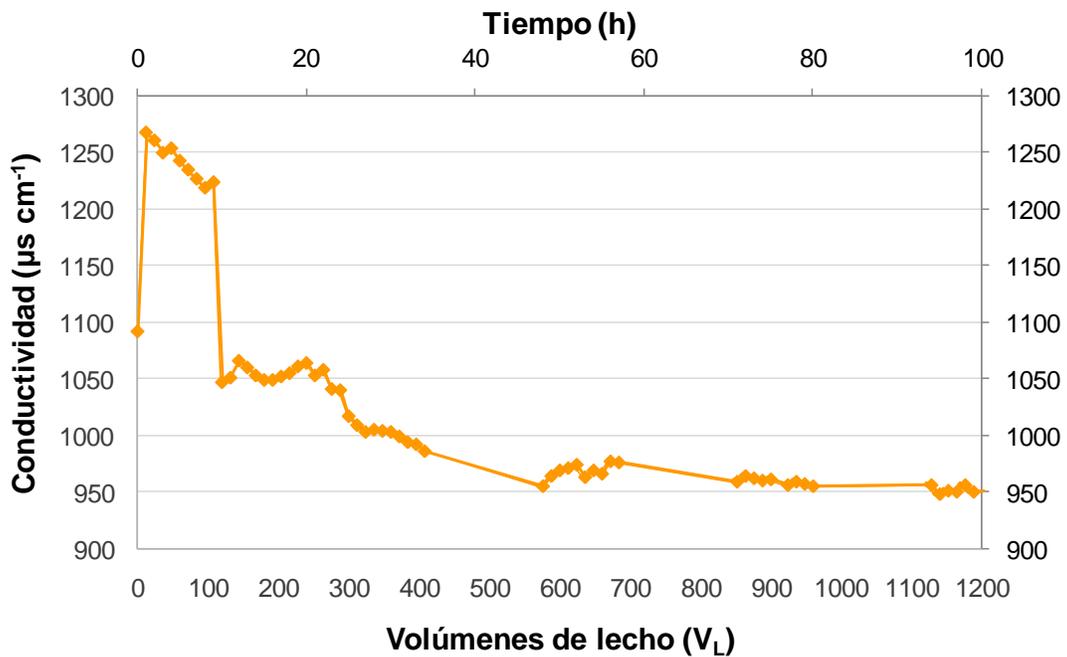


Figura 5-61 Conductividad eléctrica en el efluente respecto al tiempo de operación y a la cantidad de agua tratada expresada en VL

La concentración de calcio en el efluente disminuye de 100 mg/L como  $\text{CaCO}_3$  que contenía el agua antes del tratamiento a alrededor de 80 mg/L como  $\text{CaCO}_3$  durante las primeras 80 horas de operación, mientras que las 20 horas restantes la dureza alcanza valores de alrededor de 70 mg/L como  $\text{CaCO}_3$ .

Por lo que respecta a la conductividad eléctrica del agua tratada, ésta aumenta con respecto al valor medido en el agua que ingresa a la columna de adsorción sólo durante las primeras 10 horas de operación, lo que indica que en este lapso hubo mayor disolución o aportación de iones del adsorbente al agua que pasaba a través del lecho, durante el tiempo restante se observa que la cantidad de iones disueltos disminuye aún por debajo de la cantidad que contenía el agua antes de estar en contacto con el adsorbente, Figura 5-61.

El agua incrementa su color al estar en contacto con el lecho de carbón activado, en su mayoría es color verdadero, es decir pasa a través de una membrana filtrante de 0.45 micras.

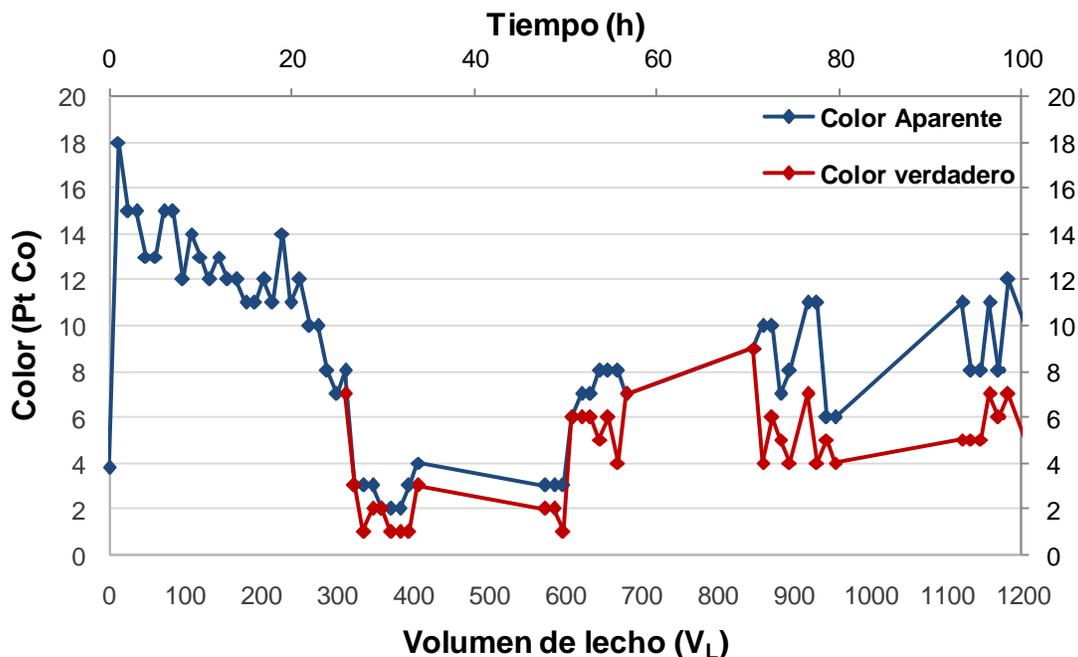


Figura 5-62 Curvas de concentración de color en horas y en volúmenes de lecho tratados

### 5.3.1 Estimación de costo de tratamiento

Con base en los resultados obtenidos en la prueba a flujo continuo puede estimarse incipientemente el costo el tratamiento por metro cúbico de agua, que sólo incluiría el costo por el adsorbente.

Base de cálculo (VL)	1
VL (m <sup>3</sup> )	1
Densidad aparente del Carbón de hueso	0.75
Cantidad de agua tratada (VL)	1972.78
Precio Carbón de hueso granulado (\$ MN/Kg)	50
Masa de Carbón de hueso utilizada en la columna (Kg)	0.0942
*Precio de agua tratada (\$ MN/m <sup>3</sup> )	18.99

Este precio se calculó considerando que el lecho de adsorbente sólo se usa una sola vez, por lo que resulta un costo muy alto. En la práctica los lechos adsorbentes son sometidos a regeneración usando disoluciones de hidróxido de sodio para desorber el fluoruro y así tener la posibilidad de emplearlos varias veces. Algunos investigadores mencionan que es posible trabajar de 3 a 4 ciclos de servicio-regeneración antes de tener que desechar el lecho, por lo que es probable que el precio por m<sup>3</sup> de agua tratada disminuya a una tercera parte del aquí reportado.

Para estimar con mayor precisión el costo de tratamiento es necesario realizar nuevos ensayos que permitan conocer cuántos ciclos de servicio-regeneración son técnica y económicamente viables, el consumo de productos químicos para la operación del sistema y para la regeneración del lecho, así como la cantidad de agua que se consumirá en la regeneración del mismo.

## 5.4 Coagulación química

En la Figura 5-63 se presenta una comparación de las concentraciones residuales de flúor y sus porcentajes de remoción obtenidos con los diferentes coagulantes. Como se observa en la mayoría de los casos se obtienen remanentes de flúor superiores a los marcados por la normatividad mexicana (1.5 mg/L de F<sup>-</sup>). Sin embargo se logró obtener un residual de F<sup>-</sup> de 1.4 mg/L (48.34% de México, 2011

remoción) empleando como coagulante Sulfato de Aluminio (SAL), con una dosis de aluminio de 32 mg/L que equivale a 355 mg/L  $Al_2(SO_3)_2 \cdot 18 H_2O$ .

Otro coagulante que compite con el SAL y que genera una menor cantidad de lodos es el PAX-XL19, con dicho coagulante se obtuvo un residual de 1.5 mg/L de  $F^-$  (48.2% de remoción) al trabajar con la menor dosis de aluminio de 20 mg/L.

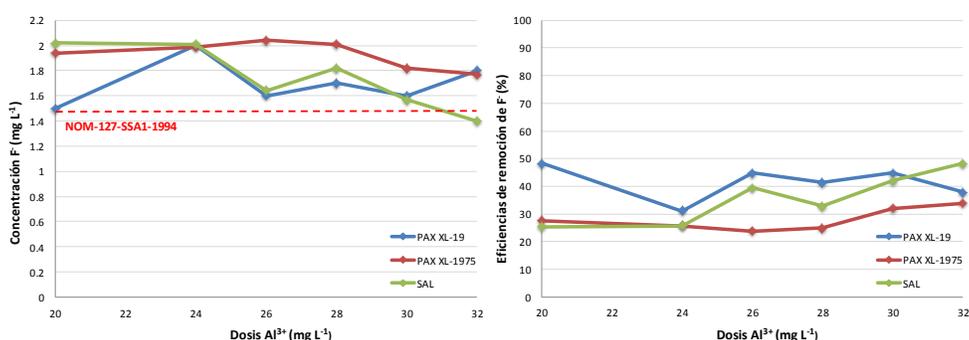


Figura 5-63 Concentraciones residuales de flúor y eficiencias de remoción

En el caso de los parámetros de cloruros, sulfatos y turbiedad (Figura 5-64), se obtuvieron para las 5 diferentes dosis de aluminio con los 3 coagulantes probados, residuales menores a los estipulados por la NOM-127-SSA1-1994. En dicha norma se permite una concentración máxima de cloruros de 250 mg/L, de sulfatos de 400 mg/L y 5 unidades de Turbiedad nefelométricas.

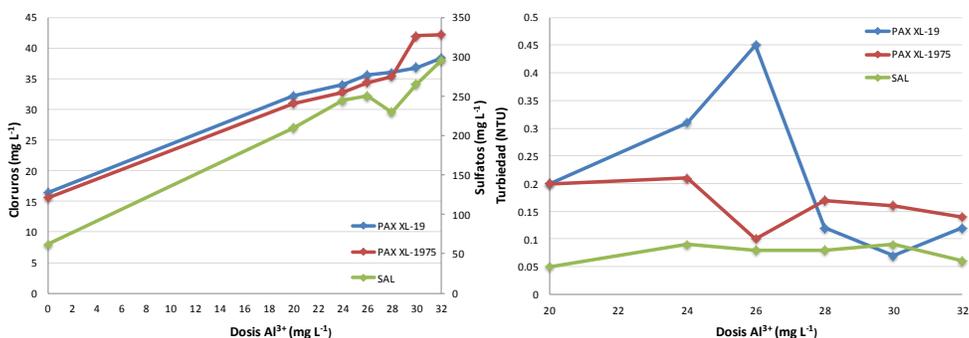


Figura 5-64 Concentraciones residuales de cloruros (para PAX XL-19 y PAX XL-1975), sulfatos (para SAL) y turbiedad

### **5.4.1 Estimación de costo de tratamiento**

El costo del tratamiento con coagulación química depende fuertemente de las concentraciones de fluoruros en el agua a tratar y la requerida en el efluente del proceso. En este caso para reducir la concentración de fluoruro de 3.0 a 1.4 mg/L fue necesario adicionar al agua 32 mg de Al/L. Considerando usar sulfato de aluminio líquido estándar con concentración de alúmina de 7% el costo de tratamiento por un metro cúbico de agua es de \$0.6144, este valor sólo considera el consumo de coagulante. El costo de sulfato de aluminio líquido estándar al 7% es de \$1,400/ton, precio de enero de 2012.

## CAPITULO 6 CONCLUSIONES

Con base en la revisión bibliográfica realizada en este estudio se establece que las tecnologías más prometedoras para su aplicación en el país por su eficiencia y la disponibilidad de materiales son la adsorción y la coagulación con productos de aluminio o su variante la electrocoagulación, mientras que la nanofiltración parece ser una buena opción dentro de las tecnologías de membrana.

En lo que respecta al estudio a escala laboratorio de las tecnologías de remoción de fluoruros de agua destinada al consumo humano se evaluaron en este trabajo las siguientes: coagulación con compuestos de aluminio y adsorción en minerales. Los procesos se estudiaron utilizando agua del pozo La Herradura ubicado en Celaya, Guanajuato, el cual contiene una concentración de fluoruros de 3.0 mg/L, como característica importante de la calidad de esta agua se menciona su contenido de sílice que es igual a 85 mg/L.

De los resultados obtenidos en las pruebas en lote realizadas en laboratorio para determinar la capacidad de adsorción de fluoruros de diferentes medios adsorbentes como son: carbón de hueso, alúmina activada producida en México (pseudoboehmita), alúmina activada elaborada en Francia (Actiguard) y dióxido de titanio (Adsorbsia) se determinó que el carbón de hueso presentó las mayores capacidades de adsorción.

Se encontró que el orden de la capacidad de adsorción de los diferentes medios adsorbentes utilizados en este estudio para la remoción de flúor descendió en el siguiente orden:  
Carbón de hueso > alúmina actiguard > alúmina pseudoboehmita > dióxido de titanio

Los datos obtenidos de las pruebas experimentales se interpretan adecuadamente por el modelo de Freundlich, empleando este modelo las capacidades de adsorción, K, para el carbón activado son 9.68, 4.93 y 4.56 mg/g para valores de pH igual a 5.5, 6.5 y 7.0 respectivamente. Mientras que para la alúmina activada Actiguard se obtuvieron capacidades de adsorción de 4.29, 1.93 y 0.64 mg/g para valores de pH igual a 6.0, 6.5 y 7.0 respectivamente. En el caso de la alúmina activada pseudoboehmita las capacidades de adsorción son 2.32, 0.86 y 0.60 mg/g para valores de pH igual a

6.0, 6.5 y 7.0. Finalmente para el dióxido de titanio las capacidades de adsorción son  $1.2 \times 10^{-3}$  y  $5.61 \times 10^{-8}$  mg/g para valores de pH igual a 6.5 y 7.0.

La capacidad de adsorción de estos materiales se relaciona directamente con el pH del agua que se somete a tratamiento. El trabajar con valores de pH ácidos, por debajo del punto de carga cero permite que los materiales adsorbentes se comporten como intercambiadores aniónicos. Para el caso de las alúminas activadas el fluoruro compite por los sitios activos con otras especies aniónicas, en especial con la sílice. En el caso del carbón de hueso el trabajar con un pH de 5.5, ocasiona la disolución del medio, la cual se ve reflejada en el incremento de la concentración de iones fosfatos, y de la dureza de calcio; sin embargo permanecen sin cambio las concentraciones iniciales de los iones de sílice, sulfatos y cloruros (aniones comunes en aguas subterráneas), lo que indica que estos aniones no representan competencia con los fluoruros por los sitios de adsorción en este material.

Una prueba a flujo continuo con lecho de carbón de hueso operando con una tasa hidráulica de  $4.79 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ , un tiempo de residencia hidráulico (TRH) de 5 min, y ajustando el pH del agua a 6.5 antes del tratamiento demostró que un metro cúbico de este adsorbente es capaz de producir en el primer ciclo de servicio al menos 1217 metros cúbicos de agua con una concentración residual de fluoruros que permite cumplir con el límite máximo permisible de 1.5 mg/L estipulado por la NOM-127-SSA1-1994 (modificación del año 2000) que regula la calidad de agua para uso y consumo humano en México.

Con los datos obtenidos en la prueba a flujo continuo se estimó un precio de  $\$18.99/\text{m}^3$ , éste se obtuvo considerando que el lecho de adsorbente sólo se usa una sola vez, por lo que resulta un costo muy alto. En la práctica los lechos adsorbentes son sometidos a regeneración usando disoluciones de hidróxido de sodio para desorber el fluoruro y así tener la posibilidad de emplearlos varias veces. Algunos investigadores mencionan que es posible trabajar de 3 a 4 ciclos de servicio-regeneración antes de tener que desechar el lecho, por lo que es probable que el precio por  $\text{m}^3$  de agua tratada disminuya a una tercera parte del aquí reportado.

En cuanto al proceso de coagulación química seguido de un proceso de floculación, sedimentación y filtración con membrana de tamaño de poro de  $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ , se encontró que el sulfato de aluminio con una

dosis de 32 mg de aluminio (355 mg/L de sulfato de aluminio comercial) permite obtener un residual de la concentración de fluoruros menor a 1.5 mg/L. Considerando usar sulfato de aluminio líquido estándar con concentración de alúmina de 7% el costo de tratamiento por un metro cúbico de agua es de \$0.6144, este valor sólo considera el consumo de coagulante. Las limitaciones de este proceso son la alta producción de lodos que se generan y el obtener un aumento en la concentración de sulfatos del agua procesada.

## CAPITULO 7      BIBLIOGRAFÍA

Ali Tor, Nadide Danaoglu, Gulsin Arslan, Yunus Cengeloglu (2009). Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* 164: 271–278.

Allard, Bert (1995). *Groundwater in Trace elements in natural waters*. CRC Press. pp.151-172.

Amit B., Eva K., Mika S. (2011), Fluoride removal from water by adsorption- A review. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 811-840.

Asheesh Kumar Yadav, C.P. Kaushik, Anil Kumar Haritash, Ankur Kansal, Neetu Rani (2006). Defluoridation of groundwater using brick powder as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* B128: 289–293.

AWWA (1989), Prediction of GAC performance using rapid small-scale column tests, American Water Works Association Research Foundation, prepared by John C. Crittenden, Parimi Sanjay Reddy, David W. Hand, Harish Arora.

Clifford, D. Ion exchange and inorganic Adsorption. En AWWA (1991) *Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Supplies*, 4a ed. McGraw-Hill, Inc.p. 568.

Ben Nasr A., Walha K., Charcosset C., Ben Amar R. (2011). Removal of fluoride ions using cuttlefish bones. *Journal of Fluorine Chemistry* 132: 57–62.

Cicek E., Aydin G., Akdogan M., Okutan H. (2005). Effects of chronic ingestion of sodium fluoride on myocardium in a second generation of rats. *Human & Experimental Toxicology*. 24: 79-87.

Cooney, D. O. (1998). *Adsorption design for wastewater treatment*. Lewis Publishers, Washington, D.C. USA.

Coreño J., Mújica J.M., Hernández D., Herrera A.M., García J. (2010). Evaluación de hidroxapatita nanoparticulada como material adsorbente de iones flúor, plomo y arsénico en soluciones acuosas. *Superficies y Vacío* 23(S) 161-165.

Davor Dolar, Krešimir Košutić, Barbara Vučić (2011). RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory —removal of fluoride and phosphate. *Desalination* 265: 237–241.

De Victorica Almeida J., Galván García M., Mendoza Rosas F. (2002). Estudio de tres procesos para la reducción del contenido de fluoruros en aguas de abastecimiento público y su efecto sobre la remoción de arsénico. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún, México, 27 al 31 de octubre, 2002.

Dilip Thakre, Sadhana Rayalu, Raju Kawade, Siddharth Meshram, J. Subrt, Nitin Labhsetwar (2010). Magnesium incorporated bentonite clay for defluoridation of drinking water. *Journal of Hazardous Materials* 180: 122–130.

Elazhar F., Tahaikt M., Achatei A., Elmidaoui F., Taky M., El Hannouni F., Laaziz I., Jariri S., El Amrani M., Elmidaoui A. (2009). Economical evaluation of the fluoride removal by nanofiltration. *Desalination* 249: 154–157.

Eren E., Osturk M., Mumcu E., Canatan D. (2005). Fluorosis and its haematological effects. *Toxicology and Industrial Helth*.21: 255.258.

Fawell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dai, E., Fewtrell, L. and Magara, Y. (2006). *Fluoride in Drinking Water*. IWA Publishing and World Health Organization, p 47.

González Maldonado G. (2009). Estudio de la celda electroquímica sobre la remoción de fluoruros en el agua para consumo doméstico del estado de Aguascalientes. Tesis de Doctorado Instituto Politécnico Nacional.

Guanghai Zhang, Yong Gao, Ying Zhang, Ping Gu (2005). Removal of fluoride from drinking water by a membrane coagulation reactor (MCR). *Desalination* 177 (2005) 143-155.

Hendricks, David (2006) *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*, CRC Press, Taylor and Francis Group, p 383, 384.

Ikuo Abe, Satoshi Iwasaki, Toshimitsu Tokimoto, Naohito Kawasaki, Takeo Nakamura, Seiki Tanada (2004). Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 275: 35–39.

INTERAPAS (2006). *Calidad del Agua de la Zona Metropolitana de San Luis Potosí*. CONAGUA.

Jiménez-Reyes M., Solache-Ríos M. (2010). Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials* 180: 297–302.

Kagne S., Jagtap S., Dhawade P., Kamble S.P., Devotta S., Rayalu S.S. (2008). Hydrated cement: A promising adsorbent for the removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 154: 88–95.

Kasisi I., Kiwanga R., Tarimo S. (2002). *Ground water quality in Tanzania. Groundwater and human development*. Bocanegra, E-Martínez, D-Massone, H Eds. ISBN 987-544-063-9.

Krishna Biswas, Kaushik Gupta, Arijit Goswami, Uday Chand Ghosh (2010). Fluoride removal efficiency from aqueous solution by synthetic iron(III)–aluminum (III)–chromium(III) ternary mixed oxide. *Desalination* 255: 44–51.

Leyva R., Medellín N.A., Jacobo A., Mendoza J., Landin L., Martínez J.M, Aragón A. (2008). Fluoride removal from water solution by adsorption on activated alumina prepared from pseudo-boehmite. *J. Environ. Eng. Manage*, 18(5), 301-309.

Leyva R., Rivera J., Medellín N.A., Sanchez M. (2010). Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chemical Engineering Journal* 158: 458–467.

Leyva-Ramos, R., Medellín-Castillo N.A., Mendoza-Barrón, J. y Guerrero-Coronado, R.M. Adsorción de fluoruros en solución acuosa sobre carbón de hueso e hidroxapatita. (2011) 1er Seminario Nacional de la red Temática del Agua de Consumo Humano en México. Situación actual, retos y perspectivas. Chihuahua, México, 22 y 23 de marzo de 2011.

Maguire A., Zohouri F., Mathers J., Steen I., Hindmarch P., Moynihan P (2005). Bioavailability of fluoride in drinking water: a human experimental study. *Journal of Dental Research*. 84 (11): 989-993.

Medellín N.A., Leyva R., Ocampo R., García de la Cruz R.F., Aragón A., Martínez J.M., Guerrero R.M., Fuentes L. (2007). Adsorption of Fluoride from Water Solution on Bone Char. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 9205-9212.

Meenakshi, Maheshwari R.C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials B137*: 456–463.

Miretzky P., Fernandez A. (2011). Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *Journal of Fluorine Chemistry* 132: 231–240.

Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., Giles D.E., Singh P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management* 91: 67–77.

Mohapatra D., Mishra D., Mishra S.P., Roy Chaudhury G., Das R.P. (2004). Use of oxide minerals to abate fluoride from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 275: 355–359.

Nan Chena, Zhenya Zhang, Chuanping Feng, Dirui Zhub, Yingnan Yang, Norio Sugiura (2011). Preparation and characterization of porous granular ceramic containing dispersed aluminum and iron oxides as adsorbents for fluoride removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 186: 863–868.

Ndiaye, P.I., Moulin, P., Dominguez, L., Millet, J.C., Charbit, F., (2005). Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation. *Desalination* 173, 25–32.

Natrayasamy Viswanathan, C. Sairam Sundaram, S. Meenakshia (2009). Development of multifunctional chitosan beads for fluoride removal. *Journal of Hazardous Materials* 167: 325–331.

Perez A., Saitua H. (2010). Performance of simultaneous arsenic, fluoride and alkalinity (bicarbonate) rejection by pilot-scale Nanofiltration. *Desalination* 257: 16–21.

Pérez-Gallegos, J. G. (2003). Prevalencia de fluorosis y caries dental en poblaciones infantiles con diferentes niveles de exposición a hidrofluoruros. Tesis de Maestría en Ciencias, Universidad Autónoma de Aguascalientes.

Pérez T., Sherman R., Hernández R., Rizo G. (2007). Fluorosis dental en niños y flúor en el agua de consumo humano. *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal*. ISSN: 1405-7980. pp. 214-219.

Piñeda H., Reartes N., Sereno S., Frangie S., Bologna C., Sereno L. Eliminación de fluoruros utilizando hidroxiapatita. Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales, Río Cuarto – Córdoba.

Piñón Miramontes M., Pérez Hernandez A., Margulis Bautista R. (2002). Disminución de flúor y arsénico utilizando sulfato de aluminio y polímero aniónico en agua subterránea. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún, México, 27 al 31 de octubre, 2002.

Puche R., Rigalli A. (2007). Fluorosis Esquelética. *Actualiz Osteol* 3(1):50-52.

Ramdani A., Taleb S., Benghalem A., Ghaffour N. (2010). Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials. *Desalination* 250: 408–413.

Rao Nagendra, C.R. (2003). Fluoride and Environment- A Review. Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health. pp. 386-389.

Sehn Peter (2008). Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. *Desalination* 223: 73–84.

Sneha Jagtap, Dilip Thakre, Snehal Wanjari, Sanjay Kamble, Nitin Labhsetwar, Sadhana Rayalu (2009). New modified chitosan-based adsorbent for defluoridation of water. *Journal of Colloid and Interface Science* 332: 280–290.

Srimanth Kagne, Sneha Jagtap, Dilip Thakare, Sukumar Devotta, Sadhana S. Rayalu (2009). Bleaching powder: A versatile adsorbent for the removal of fluoride from aqueous solution. *Desalination* 243: 22–31.

Srimurali M., Pragathi A. , Karthikeyan J. (1998). A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. *Environmental Pollution* 99 : 285-289.

Sushree Swarupa Tripathy, Ashok M. Raichur (2008). Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. *Journal of Hazardous Materials* 153: 1043–1051.

Tahaikt M., El Habbani R., Ait Haddou A., Achary I., Amor Z., Taky M., Alami A., Boughriba A., Hafsi M., Elmidaoui A. (2007). Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination* 212: 46–53.

Tchomgui-Kamga E., Ngameni E., Darchen A. (2010). Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using new charcoals that contain calcium compounds. *Journal of Colloid and Interface Science* 346: 494–499.

Trejo R., Treviño J., García E. (2008). Contaminación Aguda por Fluoruros en Aguascalientes. *Conciencia Tecnológica* No. 36, Julio-Diciembre 2008.

Trejo Vázquez R., Bonilla Petriciolet A., Castañón Ayala L. (1999). Alúmina activada para la remoción de fluoruros del agua. Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Centro de Investigaciones en Química Inorgánica. Universidad de Guanajuato (México).

Trejo-Vázquez R., Bonilla Petriciolet A. (2001). Exposición a fluoruros del agua potable en la ciudad de Aguascalientes, México. Pan Am J Public Health 10(2).

Trejo Vázquez R., Hernández Montoya V. (2007). Selección preliminar de adsorbentes para remover fluoruros del agua. Conciencia Tecnológica No. 33.

Vinod Kumar Gupta, Imran Ali, Vipin Kumar Saini (2007). Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry. Water Research 41: 3307 – 3316.

Vivek Ganvir, Kalyan Das (2011). Removal of fluoride from drinking water using aluminum hydroxide coated rice husk ash. Journal of Hazardous Materials 185: 1287–1294.

WHO (2002). Environmental Health Criteria 227. Fluorides World Health Organization. Geneva.

Worku Nigussie, Feleke Zewge, Chandravanshi B.S. (2007). Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process. Journal of Hazardous Materials 147: 954–963.

Yao-Hui Huang, Yu-Jen Shih, Chia-Chi Chang (2010). Adsorption of fluoride by waste iron oxide: The effects of solution pH, major coexisting anions, and adsorbent calcination temperature. Journal of Hazardous Materials xxx (2010) xxx–xxx.

Yaping Zhao, Xiuyan Li, Lu Liu, Fuhua Chen (2008). Fluoride removal by Fe(III)-loaded ligand exchange cotton cellulose adsorbent from drinking water. Carbohydrate Polymers 72: 144–150.

Yildiz M., Oral B. (2006). The effect of pregnancy and lactation on bone mineral density un fluoride-exposed rats. Toxicology and Industrial Health. 22: 217-222.

Yulin Tang, Xiaohong Guan, Jianmin Wang, Naiyun Gao, Martin R. McPhail, Charles C. Chusuei (2009). Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions. *Journal of Hazardous Materials* 171: 774–779.

Yulin Tang, Xiaohong Guan, Tingzhi Su, Naiyun Gao, Jianmin Wang (2009). Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 337: 33–38.