

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE LA CÁSCARA DE HUEVO EN
LA REMOCIÓN DE FLUORUROS EN AGUAS CLARAS.**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERO AMBIENTAL.**

ERICK ANDRES VEGA TANDAZO.

eri_andresk8@hotmail.com

Director: MSc. Nathalia Teresa Valencia Bonilla.

nathalia.valencia@epn.edu.ec

QUITO, SEPTIEMBRE 2017

DECLARACIÓN

Yo, Erick Andrés Vega Tandazo, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

ERICK ANDRES VEGA TANDAZO

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Erick Andrés Vega Tandazo, bajo mi supervisión.

MSc. NATHALIA TERESA VALENCIA BONILLA.

DIRECTOR DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por haberme brindado todos los elementos para llegar hasta aquí, por darme salud y una familia hermosa.

A mi familia por apoyarme en cada instante de mi vida.

A la Escuela Politécnica Nacional por todas las experiencias académicas y de vida que me ha brindado.

Al Centro de Investigación y Control Ambiental, CICAM, por proporcionarme el espacio en su centro para poder desarrollar el presente trabajo de titulación.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica, en especial a los laboratorios de “Nuevos Materiales”, y al Laboratorio de “Caracterización Térmica”, por proporcionarme los equipos necesarios para poder realizar la caracterización del material.

A la ingeniera Nathalia Valencia por ayudarme en la realización del trabajo de titulación y brindarme su apoyo a lo largo de mi formación académica.

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo de titulación a toda mi familia, en especial a Christopher Emiliano, cuya sola existencia me impulsa.

CONTENIDO

DECLARACIÓN	II
CERTIFICACIÓN	III
AGRADECIMIENTOS	IV
DEDICATORIA	V
CONTENIDO	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABLAS	XI
SIMBOLOGÍA Y SIGLAS	XII
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XIV
PRESENTACIÓN	XV
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2 OBJETIVOS	5
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	5
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
1.3 ALCANCE	6
1.4 JUSTIFICACIÓN	7
CAPÍTULO 2	8
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1 FLÚOR Y FLUORURO EN EL AGUA	8
2.1.1 QUÍMICA DEL FLÚOR	8
2.1.2 PRESENCIA DE FLUORUROS EN EL AGUA	8
2.1.3 GENERALIDADES DE FLUORUROS EN LA SALUD HUMANA	9
2.1.4 NORMATIVA AMBIENTAL	10
2.2 MECANISMOS DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS	11
2.2.1 PUNTO DE CARGA CERO	14
2.2.2 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	16

CAPÍTULO 3.....	18
3. METODOLOGÍA	18
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE	18
3.1.1 DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL ADSORBENTE	18
3.1.2 DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DEL ADSORBENTE.....	19
3.1.3 DETERMINACIÓN DE CARGA POR PUNTO CERO (pH _{PCC}).	20
3.1.4 OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	21
3.2 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD ADSORBENTE DEL MATERIAL ..	22
3.2.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN DE FLUORURO.....	22
3.2.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	22
3.3 APLICACIÓN PRÁCTICA.....	24
CAPÍTULO 4.....	26
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	26
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE.....	26
4.1.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	26
4.1.2 MORFOLOGÍA DEL ADSORBENTE.....	29
4.1.3 PUNTO DE CARGA CERO.....	35
4.1.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	36
4.2 ANÁLISIS DE LAS EFICIENCIAS DE REMOCIÓN PARA CADA UNO DE LOS CAMBIOS DE VARIABLE.....	42
4.2.1 EFECTO DEL pH EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO.....	42
4.2.2 EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE.....	44
4.2.3 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	46
4.2.4 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO.....	47
4.2.5 EFECTO DEL FLUORURO INICIAL.....	49
4.3 ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN OBTENIDA EN LA APLICACIÓN PRÁCTICA.....	50
4.4 ECUACIONES EMPIRICAS DE LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO.....	52
4.4.1 RANGO FLUORURO INICIAL 0 A 3.5 mg/l.....	52

4.4.2 RANGO FLUORURO INICIAL 3.5 A 5 mg/l.....	53
CAPÍTULO 5.....	54
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	54
5.1 CONCLUSIONES.....	54
5.2 RECOMENDACIONES.....	56
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
ANEXOS.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 ESQUEMA DE DISTRIBUCIÓN DE IONES EN ADSORCIÓN QUÍMICA.....	12
FIGURA 2.2 ESQUEMA DE DISTRIBUCIÓN DE IONES EN ADSORCIÓN FÍSICA.	12
FIGURA 2.3. ESQUEMA DE MODELO DE DOBLE CAPA EN UN SISTEMA COLOIDAL.....	15
FIGURA 3.1. ESQUEMA DE EQUIPO DE PRUEBA DE JARRAS.	22
FIGURA 4.1 FOTOMICROGRAFÍAS DE CÁSCARA DE HUEVO (ESCALA 500 μm).	30
FIGURA 4.2. FOTOMICROGRAFÍAS DE CÁSCARA DE HUEVO (ESCALA 50 μm).	30
FIGURA 4.3 FOTOMICROGRAFÍAS DE CÁSCARA DE HUEVO (ESCALA 10 μm).	31
FIGURA 4.4. FOTOMICROGRAFÍAS DE CÁSCARA DE HUEVO (ESCALA 5 μm).	31
FIGURA 4.5 ESPECTRO INFRARROJO DE LA CÁSCARA DE HUEVO.	33
FIGURA 4.6 COMPARACIÓN DEL ESPECTRO INFRARROJO DE LA CÁSCARA DE HUEVO CON EL DE CARBONATO DE CALCIO.....	34
FIGURA 4.7 PUNTO DE CARGA CERO DE LA CÁSCARA DE HUEVO.....	36
FIGURA 4.8 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE LA CÁSCARA DE HUEVO COMO ADSORBENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORURO.	38
FIGURA 4.9 TIEMPO DE EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA CÁSCARA DE HUEVO COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS EN SOLUCIÓN ACUOSA.	38
FIGURA 4.10 DATOS DE EQUILIBRIO DE LA CÁSCARA DE HUEVO COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS EN SOLUCIÓN ACUOSA.	39
FIGURA 4.11 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR.	40
FIGURA 4.12 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH.	41

FIGURA 4.13 EFECTO DEL pH EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO.	43
FIGURA 4.14 EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO.....	44
FIGURA 4.15 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO.....	46
FIGURA 4.16 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO.....	48
FIGURA 4.17 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL FLUORURO INICIAL EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO. .	49

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 3.1. MATERIALES Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO- QUÍMICA DE LA CÁSCARA DE HUEVO.	19
TABLA 3.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS DIFERENTES VARIABLES APLICADAS EN EL ESTUDIO.....	23
Tabla 3.3. MATERIALES Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA PARA LA APLICACIÓN PRÁCTICA.	24
TABLA 4.1 pH DE LA CÁSCARA DE HUEVO A DIFERENTE TAMAÑO DE PARTÍCULA.	26
TABLA 4.2. CONDUCTIVIDAD DE LA CÁSCARA DE HUEVO A DIFERENTE TAMAÑO DE PARTÍCULA.	27
TABLA 4.3. GRAVEDAD ESPECÍFICA DE LA CÁSCARA DE HUEVO A DIFERENTE TAMAÑO DE PARTÍCULA.	28
TABLA 4.4. DENSIDAD DE LA CÁSCARA DE HUEVO A DIFERENTE TAMAÑO DE PARTÍCULA.	28
TABLA 4.5. PORCENTAJE DE HUMEDAD DE LA CÁSCARA DE HUEVO	29
TABLA 4.6 VALORES DEL POTENCIAL ZETA A DIFERENTE pH.	35
TABLA 4.7 VALORES EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR EL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE LA CÁSCARA DE HUEVO COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	37
TABLA 4.8 CONSTANTES DE ADSORCIÓN DE LOS MODELOS ISOTÉRMICOS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH.	42
TABLA 4.9 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE AGUA SUBTERRÁNEA.	50
TABLA 4.10 RESULTADOS DE ADSORCIÓN DE FLUORURO DE LA MUESTRA DE AGUA SUBTERRÁNEA DE PICAIHUA.	51

SIMBOLOGÍA Y SIGLAS

APHA	American Public Health Association
BIC	Brookhaven Instruments Corporation
Ce	Concentración de equilibrio (mg/l)
Cf	Concentración final de fluoruro (mg/l)
Ci	Concentración inicial de fluoruro (mg/l)
CESTTA	Centro de Servicios Técnicos y Transferencia Tecnológica Ambiental.
CEPAL	Comisión Económica para América Latina y el Caribe.
D	Dosis de adsorbente (g)
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
K	Constante de Langmuir (l/mg).
k	Constante de la isoterma de Freundlich $(\frac{mg}{g})(\frac{l}{g})^{\frac{1}{n}}$
MAE	Ministerio del Ambiente del Ecuador
n	Constante de la isoterma de Freundlich.
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONU	Organización de la Naciones Unidas
qe	Capacidad de adsorción (mg/g)
qm	Capacidad de adsorción máxima (mg/g).
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido

RESUMEN

El presente trabajo estuvo enmarcado en el estudio de materiales no convencionales para la remoción de fluoruros en aguas claras. Si bien este ion es de mucha importancia para el hombre debido a que la formación ósea requiere de este compuesto para mantener la matriz mineral ósea estable y conservar el esmalte de los dientes, su consumo en altas dosis es perjudicial para la salud, ocasionando fluorosis dental y en casos más severos fluorosis esquelética.

Se estudió a la cáscara de huevo como adsorbente para la remoción de fluoruro en solución acuosa, mediante el análisis de sus propiedades físico químicas, punto de pH de carga cero del material (pH_{PCC}) y la morfología superficial, empleando Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Mediante un sistema discontinuo en volúmenes de 1 litro, se estudió el comportamiento del adsorbente bajo diferentes variables como son pH, dosis de adsorbente, tamaño de partícula, tiempo de contacto y fluoruro inicial, obteniendo experimentalmente las condiciones óptimas de adsorción de la cáscara de huevo de remoción de fluoruros, las cuyos valores son pH 6, dosis de adsorbente 10 g, tamaño de partícula de 250 μm , tiempo de contacto de 100 minutos, obteniendo bajo dichas condiciones una capacidad máxima de remoción de 0,16 mg de fluoruro por cada gramo de adsorbente.

Finalmente, se realizó la aplicación de la cáscara de huevo en un caso real, en agua de abastecimiento de la parroquia de Picaihua, las cuales contienen niveles de fluoruro superior al que la legislación vigente permite, el cual es de 1,5 mg/l de fluoruro para consumo humano, teniendo una remoción de aproximadamente 77%, llegando a niveles permisibles.

Palabras clave: Cáscara de huevo, fluoruros, adsorción, aguas subterráneas.

ABSTRACT

The present work was framed in the study of nonconventional materials for the removal of fluorides in clear waters. Although this ion is very important for man because the bone formation requires this compound to maintain the bone mineral matrix stable and to preserve the enamel of the teeth, its consumption in high doses is harmful to the health, causing dental fluorosis and in more severe cases skeletal fluorosis.

The eggshell was studied as an adsorbent for the removal of fluoride in aqueous solution, by analyzing its physicochemical properties, zero point charge (pH_{pzc}) of the material and the surface morphology, using Infrared Spectroscopy with Transformation of Fourier (FTIR), and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Using a discontinuous system in 1 liter volumes, the behavior of the adsorbent was studied under different variables such as pH, adsorbent dose, particle size, contact time and initial fluoride, obtaining experimentally the optimal conditions of adsorption of the eggshell of fluoride removal, whose values are pH 6, adsorbent dose 10 g, particle size of 250 μm , contact time of 100 minutes, obtaining under such conditions a maximum removal capacity of 0.16 mg of fluoride for each gram of adsorbent.

Finally, the egg shell was applied in a real case, in the water supply of the Picaihua parish, which contain higher levels of fluoride than the current legislation allows, which is 1.5 mg / l of fluoride for human consumption, having a removal of approximately 77%, reaching permissible levels.

Keywords: Egg shell, fluorine, adsorption, groundwater.

PRESENTACIÓN

El presente estudio está distribuido en cinco capítulos y sus respectivos anexos, los mismos que se encuentran detallados a continuación.

En el **Capítulo 1** se expone una breve introducción al tema, el planteamiento del problema, los objetivos, tanto generales como específicos, alcance y justificación del estudio.

En el **Capítulo 2** se desarrolla el marco teórico aplicado a la metodología experimental del estudio y la normativa ambiental vigente respecto al tema.

En el **Capítulo 3** se encuentra la metodología experimental aplicada en el estudio, de manera específica para cada uno de los pasos realizados.

En el **Capítulo 4** se exponen los resultados obtenidos a partir de la experimentación y adicionalmente se encuentra un modelo matemático empírico aplicable al uso del material estudiado.

En el **Capítulo 5** se desarrollan las conclusiones y recomendaciones del estudio, alineadas a los objetivos del mismo.

En la sección **Anexos**, se encuentran todos los resultados numéricos detallados del estudio.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El agua es el recurso natural elemental para el desarrollo de vida, su importancia radica en que casi todos los procesos fisicoquímicos se llevan a cabo en sustancias disueltas en agua. Y es biológicamente fundamental, ya que controla todas las funciones del organismo (Carbajal, 2012).

Existe una cantidad limitada de agua potable, es decir apta para el consumo humano y uso doméstico, según Organización Mundial de la Salud (2015), aproximadamente 1100 millones de personas, es decir al menos 22% de la población mundial, no tiene acceso a este tipo de fuentes.

La contaminación del agua es un problema serio, que afecta a las personas que la consumen, ya sea por escasez del recurso o accidentalmente, por lo que es de vital importancia tener políticas públicas que garanticen la calidad del agua de consumo, para emplear un enfoque preventivo frente a las enfermedades causadas por el uso de este recurso (CEPAL, 2011).

Entre los contaminantes naturales del agua subterránea se encuentra el flúor, que en la naturaleza se lo halla en forma de fluoruros, originados por la disolución de compuestos presentes en los sistemas de transporte de agua, comúnmente forman compuestos como la fluorita (CaF_2), fluoruro de sodio (NaF), etc, y otros menos comunes como fluoruro de potasio (KF) (OMS, 2006).

El flúor es un elemento importante para la salud humana, ya que tiene un efecto potenciador para la prevención de caries dental, el cual se obtiene a través del consumo de agua con presencia de este ion y en menor cantidad en algunos dentífricos. Sin embargo, si su consumo es excesivo es perjudicial para la salud, ya que puede generar manchas en los dientes producido por fluorosis dental, e incluso en casos graves de ingesta de altos niveles de fluoruro se puede generar una

fluorosis ósea incapacitante. Debido a esto, la Organización Mundial de la Salud, al igual que la legislación vigente ecuatoriana referente a aguas de consumo humano y uso doméstico, fijan el límite máximo permisible de los fluoruros (total) en 1.5 mg/L (MAE, 2015).

En la actualidad existen varias técnicas de remoción de fluoruro presente en agua de consumo, algunas con eficiencias de remoción altas, cuyos únicos inconvenientes generalmente son los elevados costos de implementación, operación y mantenimiento, entre estas técnicas se destacan la ósmosis inversa, la electrodiálisis e intercambio iónico. (Jagtap, 2012).

Entre las técnicas de remoción de fluoruro, la adsorción es una tecnología eficiente y económicamente viable para la eliminación de este ion (Tovar, 2014). En la actualidad se han estudiado e implementado muchos materiales naturales como el carbón vegetal activado, bauxita activada y otros materiales de arcilla, polvo de hueso, caolinita, cáscara de arroz (Munavalli G R, 2009).

En los últimos doce años, la cáscara de huevo pulverizada ha sido utilizada como adsorbente no convencional, para la eliminación de una variedad de productos químicos orgánicos así como inorgánicos en el agua, ya que se compone principalmente de carbonato de calcio ($CaCO_3$) (aproximadamente 92,03%) (Bhaumik R., 2011). Los adsorbentes a base de carbonato son prometedores ya que es uno de los materiales porosos más baratos en la naturaleza y es inofensivo para los seres humanos, además de contener alta área específica, característica determinante de la calidad de un adsorbente (Alok M., 2016)

Bajo este contexto, en este estudio analizó la utilización de la cáscara de huevo como adsorbente para la eliminación del flúor, variando las condiciones de dosis de adsorbente, pH, tamaño de partícula, tiempo de contacto y concentración inicial de flúor, con el fin de encontrar la condición de máxima eficiencia en la remoción de este contaminante.

El estudio de este material, aportaría a la utilización del recurso hídrico de ciertas regiones del país que no cumplen con la normativa ecuatoriana y sobrepasan los límites máximos permisibles. Adicionalmente, este estudio permite considerar una alternativa más simple y de bajo costo que podría ser utilizada como tratamiento unifamiliar en zonas donde se aproveche el agua directamente de pozos profundos, con alta concentración de fluoruros en su composición y no exista la implementación de una planta potabilizadora.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Aproximadamente un 2,6% de agua total disponible en el planeta es agua dulce, el 30% de agua dulce se encuentra en la humedad del suelo y acuíferos profundos en forma de aguas subterráneas, cuya calidad para consumo humano es, en términos generales, bastante buena; pero existen ciertas regiones, que por las características geoquímicas del suelo, contaminan de manera natural al agua.

En ciertas zonas del Ecuador, particularmente donde existen cuencas deficitarias de agua superficial, el único recurso accesible para abastecer poblaciones es el agua subterránea, por lo que constituye el recurso esencial para la seguridad alimentaria y de carácter vital para el funcionamiento de los ecosistemas (SENAGUA, 2012).

La cantidad de fluoruros presentes en el agua es un parámetro que debe considerarse al hablar de calidad del agua, en el país, existen comunidades, que utilizan agua subterránea para satisfacer sus necesidades de consumo, concretamente en las provincias de Cotopaxi, Chimborazo y Tungurahua, las cuales sobrepasan el límite máximo permisible de fluoruro en el agua de consumo humano establecido por la Organización Mundial de la Salud, de 1,5 mg/l, habiendo

reportes de hasta 8,4 mg/l de fluoruros presentes en fuentes en estas provincias (MSP, 1996).

La ingesta de agua con presencia de fluoruro en altas concentraciones, produce daños a la salud humana, siendo la más común la fluorosis dental y ósea, ya que el fluoruro en cantidades superiores a 1,5 mg/l, inhibe la mineralización y formación del hueso, afecta la densidad ósea y reduce la producción de colágeno (Trejo Vázquez, 2004).

La fluorosis dental, se caracteriza por una modificación de la superficie de los dientes en formación, la cual forma manchas marrones siendo más visible cuando se incrementa la concentración de fluoruro ingerido. Por otro lado, la fluorosis esquelética se da cuando la enfermedad ha alcanzado una etapa mucho más avanzada. Los primeros síntomas que experimentan los pacientes con fluorosis esquelética suelen ser muy parecidos a los de la artritis ya que el fluoruro daña las articulaciones de los huesos, dificultando la movilidad del individuo (Jagtap, 2012).

Una de las técnicas convencionales más utilizadas a nivel mundial para eliminar el fluoruro del agua de consumo es mediante adsorción empleando alúmina activada. Sin embargo, en el Ecuador existe un uso limitado de este compuesto debido a su alto costo de adquisición, y en términos técnicos, el uso de alúmina activada necesita de un fuerte control, ya que su uso genera aluminio disuelto en el agua, cuya presencia es aún más negativa que el fluoruro (Ku, Y., 2002)

En los últimos años se ha estudiado a mayor profundidad la adsorción de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos, sobre cáscara de huevo, ya que recientemente se ha encontrado que este material tiene la capacidad de remover diversos contaminantes en el agua, incluidos metales pesados (Alok M., 2016).

La cáscara de huevo es un material adsorbente que ha empezado a generar grandes expectativas para la eliminación, mediante adsorción, de fluoruros en el

agua de consumo humano, presenta varias ventajas sobre otros materiales adsorbentes, por ejemplo al ser un desecho de la industria alimenticia y de uso doméstico tiene un bajo costo, y su preparación no requiere de reactivos químicos ni grandes cantidades de energía (Bhaumik R., 2011).

No existe una metodología estandarizada de preparación de la cáscara de huevo, bajo parámetros que indiquen la capacidad real de adsorción de este material, así como la variación de parámetros fisicoquímicos que influyan en las propiedades de este material para ser ampliamente utilizado en comunidades que tienen este tipo de problema.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la capacidad de remoción de fluoruros de la cáscara de huevo, mediante un sistema discontinuo por lotes a nivel laboratorio, para su aplicación en aguas de abastecimiento.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las propiedades fisicoquímicas de la cáscara de huevo mediante su caracterización a nivel de laboratorio para establecer su capacidad adsorbente.
- Construir las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich de la cáscara de huevo mediante ensayos experimentales, para determinar el mecanismo de adsorción al cual se ajusta mejor.

- Evaluar el comportamiento del material ante variaciones de pH, temperatura y tiempos de contacto para determinar las condiciones óptimas de adsorción.
- Evaluar la eficiencia de remoción de fluoruros con la utilización de una muestra de agua subterránea con alto contenido de este contaminante, para identificar el porcentaje de variación de la eficiencia de remoción encontrada en los ensayos experimentales.

1.3 ALCANCE

En el presente estudio se analizó el uso de la cáscara de huevo como adsorbente para la eliminación del flúor, bajo un sistema discontinuo por lotes (Batch), en volúmenes de 1 litro, variando las condiciones de dosis de adsorbente, pH, tamaño de partícula, tiempo de contacto y concentración inicial de flúor, con el fin de encontrar la condición de eficiencia máxima en la remoción de este contaminante. Con lo cual se aportaría a la utilización del recurso hídrico de ciertas regiones del país que no cumplen con la normativa ecuatoriana y sobrepasan los límites máximos permisibles, específicamente en concentraciones de fluoruros.

Además, este estudio permite considerar una alternativa más simple y de bajo costo que podría ser utilizada como tratamiento unifamiliar en zonas donde se aproveche el agua directamente de pozos profundos, con alta concentración de fluoruros en su composición y no exista la implementación de una planta potabilizadora.

1.4 JUSTIFICACIÓN

El fluoruro es un contaminante natural relativamente común en muchas regiones a nivel mundial, en el Ecuador la presencia de fluoruros en cuerpos de agua, generalmente se da en aguas subterráneas.

La presencia de fluoruros en el agua de consumo humano sobre el nivel establecido por la Organización Mundial de la Salud de 1,5 mg/l, causa problemas en la salud de las personas que la ingieren, por lo que en el presente trabajo de titulación se estudiará la capacidad de adsorción de la cáscara de huevo con lo cual se contribuirá con las bases teóricas de un adsorbente no convencional aplicado a la remoción de fluoruros.

En el país existen provincias que hacen uso de agua subterránea para consumo humano, las cuales sobrepasan el límite máximo permisible de fluoruro en el agua, por lo que es necesario aplicar técnicas de remoción de flúor eficientes y de bajo costo. Se propone utilizar la cáscara de huevo como adsorbente no convencional para enfrentar dicho problema con parámetros técnicamente respaldados, pudiéndose implementar a futuro, con base a los resultados del presente trabajo de titulación, sistemas de tratamiento individuales en aquellas zonas en donde el abastecimiento de agua sea de fuentes subterráneas con alto contenido de fluoruros.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 FLÚOR Y FLUORURO EN EL AGUA.

2.1.1 QUÍMICA DEL FLÚOR.

El flúor es un elemento químico, descubierto por el científico sueco Carl Wilhelm Scheele en 1771, pertenece al grupo de los halógenos o grupo 17, cuyo número atómico es 9, peso atómico 19 uma, su aspecto es de color amarillo pálido y a temperatura ambiente toma la forma de gas (EPA, 2011).

La electronegatividad es una de sus características principales, siendo el elemento más electronegativo de su grupo, por lo cual tiene gran afinidad con los demás elementos, con excepción de los gases nobles (helio, neón, argón, Kriptón, xenón, radón), la cual se atribuye a su débil enlace F-F, y enlaces fuertes que forma con los demás elementos, tiene gran afinidad con el calcio, por lo que es común que se asocie con tejidos calcificados (huesos y dientes) (Finoiu, 2007).

En la naturaleza el flúor se encuentra en forma de fluoruros, y aproximadamente representan el 0,07% de la corteza terrestre, presente en minerales como en el fosfato de roca, apatita, criolita, hornablenda y más comúnmente en fluorita (Chacón, 2010).

2.1.2 PRESENCIA DE FLUORUROS EN EL AGUA.

Las aguas subterráneas representan la mayor reserva de agua dulce del planeta, las cuales actualmente son explotadas en mayor volumen debido a la contaminación de las aguas superficiales por diversos factores, en los que se destacan la influencia del hombre y en general, al tener una calidad alta son

propicias para el consumo humano, sin embargo, existen compuestos específicos presentes en estas fuentes que hacen que su uso sea limitado (Cuéllar, 2012)

La presencia de fluoruros en el agua se da generalmente en fuentes de aguas subterráneas, ya que cuando existe disolución de los compuestos presentes en el suelo debido a la percolación del agua, entre ellos el flúor, da como resultado presencia de fluoruros en el agua subterránea (Chacón, 2010).

La transformación y transporte de los fluoruros en el agua dependen de varios factores como el pH, presencia de iones intercambiables y dureza del agua. En aguas superficiales la concentración de fluoruros oscila entre 0,02 y 0,4 mg/l, en aguas marinas oscila entre 1,1 y 1,6, mientras que en aguas subterráneas las concentraciones varían entre 0,01 a 16 mg/l (Cuéllar, 2012).

El fluoruro se presenta en aguas subterráneas en países industrializados, así como en países en vías de desarrollo, siendo las regiones del noreste de África y sudeste asiático donde existe mayor contenido de fluoruros debido a la composición geoquímica del suelo, mientras que en el Ecuador la región central del país es donde existe mayor presencia de fluoruros en el agua subterránea. La principal vía de exposición de este elemento es la ingesta de agua, siendo países como la India en donde se tienen reportes de mayor exposición a fluoruros (EPA, 2011).

2.1.3 GENERALIDADES DE FLUORUROS EN LA SALUD HUMANA.

En el cuerpo humano, los fluoruros existen en pequeñas concentraciones, indispensables en algunas funciones bioquímicas, por ejemplo en la formación ósea, aunque potencialmente tóxicos en altas concentraciones. En el cuerpo humano existe fluoruro en forma de fluorapatita, una sal de gran importancia, que se encuentra en los huesos, y es responsable de mantener la matriz mineral ósea estable y la conservación del esmalte de los dientes (Castillo, 2008).

Entre los efectos positivos para la salud humana se encuentra que el fluoruro en concentraciones entre 0,5 y 1,0 mg/l es un agente anticaries, impide la desmineralización dental, interfiere con la formación de la placa y el sarro e inhibe el crecimiento bacteriano (Rivera, 1993)

El fluoruro es esencial para una salud dental de calidad, sin embargo, la ingesta prolongada con concentraciones superiores a 1,5 mg/l produce fluorosis dental, la cual fue descrita por primera vez por Feil, en 1931, originada por una intoxicación crónica por fluoruros. Se caracteriza por una modificación de la superficie de los dientes, la cual forma manchas marrones siendo más visible cuando se incrementa la concentración de fluoruro ingerido. Por otro lado, la fluorosis esquelética se da cuando la enfermedad ha alcanzado una etapa mucho más avanzada. Los primeros síntomas que experimentan los pacientes con fluorosis esquelética suelen ser muy parecidos a los de la artritis ya que el fluoruro daña las articulaciones de los huesos, dificultando la movilidad del individuo (Jagtap, 2012).

Existen varios estudios en los que se sugiere que la ingesta elevada de fluoruro está implicada en una serie de problemas de salud, además de fluorosis, estos incluyen una función renal deteriorada, trastornos digestivos y nerviosos, cáncer, problemas de hígado (Fawell, 2006).

2.1.4 NORMATIVA AMBIENTAL.

La Organización Mundial de la Salud, en su informe “Guías para la calidad del agua potable”, establece un límite recomendado de concentración de fluoruros en el agua de consumo humano, el cual es 1,5 mg/l, mediante pruebas epidemiológicas que probaron que concentraciones mayores que este valor existe un riesgo creciente de provocar fluorosis dental, y que cuanto mayor es la concentración mayor es el riesgo de fluorosis ósea, dicho valor varía dependiendo de la legislación de cada país, de acuerdo a las fuentes de administración y a los alimentos consumidos de acuerdo a la dieta de cada región.

Según la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-1108, Agua Potable: Requisitos del año 2014, se establece un límite máximo permitido de fluoruros en el agua de 1,5 mg/l (INEN, 2014)

En Ministerio del Ambiente del Ecuador en 2015, mediante el Acuerdo Ministerial 061. Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria, establece el límite máximo de concentración de fluoruros en el agua de consumo humano, el cual es 1,5 mg/l (MAE, 2015).

2.2 MECANISMOS DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS.

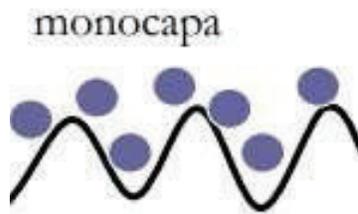
Según Geankopolis (1998), “La adsorción es una proceso unitario en el cual uno o más componentes de una corriente líquida se retiene en la superficie de un sólido con lo cual se lleva a cabo una separación”, en este caso la sustancia retenida es el fluoruro (adsorbato), y la superficie sólida es la cáscara de huevo (adsorbente).

La adsorción se puede clasificar según sus características en dos tipos: i) Adsorción química y, ii) Adsorción física.

La adsorción química también es conocida como quimisorción, donde las fuerzas se asemejan al enlace químico (atracción de iones, fuerzas Coulombicas, enlaces covalentes). Esta es de carácter irreversible (no existe desorción), existe formación de monocapa, como se aprecia en la Figura 2.1, y es de naturaleza específica es decir se da en sitios activos (Geankopolis, 1998).

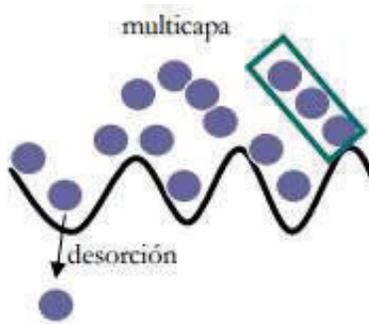
Por otra parte, en la adsorción física (fisorción), actúan fuerzas de van der Waals, de carácter reversibles por lo que existe desorción, existe formación de multicapas, como se puede apreciar en la Figura 2.2, y es de naturaleza no específica (Geankopolis, 1998).

FIGURA 2.1 ESQUEMA DE DISTRIBUCIÓN DE IONES EN ADSORCIÓN QUÍMICA.



FUENTE: Geankopolis, 1998.

FIGURA 2.2 ESQUEMA DE DISTRIBUCIÓN DE IONES EN ADSORCIÓN FÍSICA.



FUENTE: Geankopolis, 1998.

Los mecanismos de adsorción de los fluoruros controlan la capacidad, energía y la cinética de la adsorción, y el entender estos mecanismos es de gran ayuda para optimizar el proceso de adsorción en plantas de tratamientos de agua.

Existen cinco mecanismos de adsorción de fluoruros, los cuales son: i) Fuerzas de Van der Waals, ii) Intercambio iónico, iii) Enlace hidrógeno (-H), iv) Intercambio de ligando y v) Modificación química de superficies adsorbentes.

Las fuerzas de Van der Waals, son fuerzas débiles de corto alcance que actúan entre dos átomos y mientras mayor sea el tamaño del adsorbato, mayor será la fuerza de atracción (Loganathan, 2013). Por lo cual, los adsorbatos con pesos

moleculares elevados tales como materia orgánica disuelta se adsorben mucho mejor que los fluoruros, sobre adsorbentes que tienen un alto área superficial a través de estas fuerzas (V.K. Gupta, 2009).

El Intercambio iónico es un proceso estequiométrico en el que un ion que sale de la superficie del intercambiador de iones se reemplaza por un número equivalente en moles de otro ion para mantener un equilibrio químico (electro-neutralidad), los iones se adsorben físicamente, y se da por atracción electrostática o de Coulomb, es de carácter reversible y se da rápidamente (Loganathan, 2013). Este es el mecanismo que se rige en la remoción de fluoruros por resinas y fibras de intercambio iónico el cual es difícil debido al orden de selectividad para aniones (Helferich, 1995).

El enlace hidrógeno (-H), es una fuerza de atracción fuerte dipolo-dipolo, entre la unión del átomo H, en una molécula de adsorbato o adsorbente y un fuerte átomo electronegativo tal como el flúor en otra molécula (Loganathan, 2013). El enlace de hidrógeno con los fluoruros tiene lugar en adsorbentes a base de carbón y en las resinas de intercambio iónico (A. Sivasamy, 2001).

El intercambio de ligando consiste en que un catión metálico de la superficie del adsorbente forma un enlace covalente fuerte con el anión del adsorbato, en este caso el ion flúor, lo cual origina una liberación de otros aniones determinantes de potencial, con lo cual se forma un complejo adsorbido específicamente en la superficie del adsorbente, este mecanismo tiene la ventaja de combinar alta selectividad de aniones con una alta capacidad de adsorción (Loganathan, 2013).

Adicionalmente, se puede incrementar la capacidad de adsorción mediante modificación química de superficies adsorbentes, especialmente en adsorbentes con superficies que contienen cargas negativas, ya que la modificación consiste en crear cargas positivas que atraigan a los aniones tales como el fluoruro, mediante fuerzas Coulombicas (Loganathan, 2013).

2.2.1 PUNTO DE CARGA CERO.

Dentro de los parámetros claves para establecer la capacidad de los materiales para retener contaminantes iónicos, se encuentra la caracterización química de la superficie (Amaringo, 2013).

La suspensión coloidal es un sistema formado por dos o más fases, generalmente un líquido y otra en forma dispersa de partículas sólidas con diámetros muy pequeños y comportamiento complejo el cual puede ser comprendido a través de la medición del potencial zeta (Yoval, 2008).

La definición de potencial zeta según Amaringo (2013) es “el potencial eléctrico que existe entre la distancia corta de la superficie y el plano de corte de la partícula”.

El valor del potencial eléctrico más alto se da en la superficie y va disminuyendo gradualmente mientras se aleja, y se aproxima a cero en el límite exterior de la capa difusa, siendo el punto en donde se unen la capa de Stern y la capa difusa el punto de mayor interés, ya que es ahí donde el potencial toma el nombre de potencial zeta (BIC, 2004).

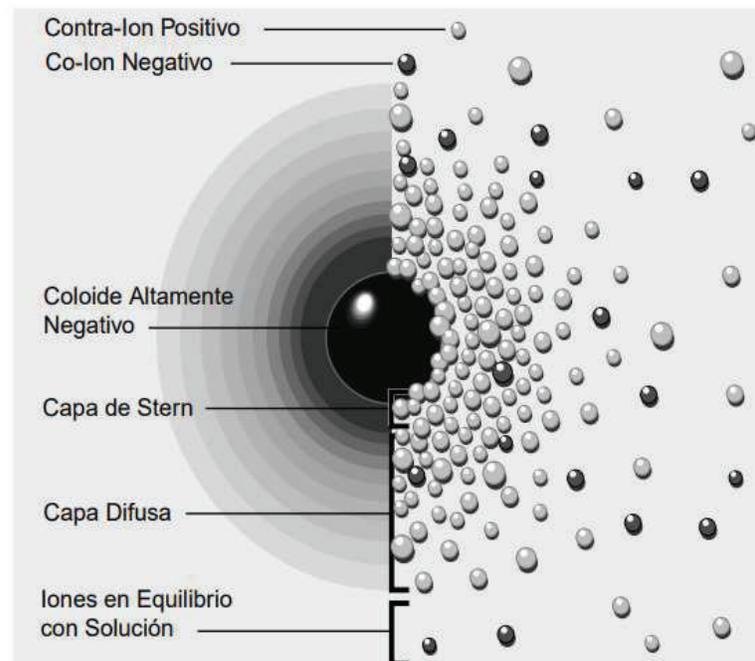
La importancia del potencial zeta es que al entenderlo es posible controlar el comportamiento del coloide, ya que indica los cambios en las fuerzas de repulsión y en el potencial de la superficie (Meagher, 2004).

Para comprender de mejor manera cómo interactúan los iones y coloides de las suspensiones, se usa el modelo de doble capa, ya que este modelo se explica cómo interactúan las fuerzas eléctricas de repulsión y es posible visualizar la atmósfera iónica cerca de un coloide cargado. Se puede interpretar este modelo a partir del análisis de un solo coloide negativo, en el cual inicialmente se forma una capa rígida adyacente formada por la atracción de iones positivos. Esta capa tiene el nombre

de “capa de Stern”, posteriormente se da un equilibrio dinámico con los iones positivos que intentan acercarse al coloide que ahora son repelidos por la capa de Stern, esta segunda capa toma el nombre de “Capa difusa” (Amaringo, 2013).

La Figura 2.3, describe el modelo de doble capa, la vista derecha se puede observar la distribución de los iones positivos y negativos alrededor del coloide negativo, y en la vista izquierda se aprecia el cambio de densidad de carga alrededor del coloide (Yoval, 2008).

FIGURA 2.3. ESQUEMA DE MODELO DE DOBLE CAPA EN UN SISTEMA COLOIDAL.



FUENTE: Yoval, 2008.

Por definición “el punto de carga cero, pH_{PCC} , es el valor del pH en el cual la carga total neta de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir cuando el número de sitios negativos y positivos es igual” (Meagher, 2004).

El pH_{PCC} es un parámetro realmente importante en la selección del intervalo óptimo de pH al que se debería llevar a cabo la eliminación de un determinado contaminante, en este caso en particular el ion fluoruro, permitiendo optimizar los recursos (Amaringo, 2013).

2.2.2 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Según Costa (2006) la isoterma de adsorción “es el modelo matemático que describe el fenómeno de retención, movilidad o liberación de una sustancia en un medio líquido a una fase sólida, esto se da en condiciones constantes de temperatura y pH”, en otras palabras, es la función matemática que relaciona la concentración con la cantidad de una sustancia adsorbida, en el equilibrio. Entre los modelos isotérmicos más comunes se destacan los de Langmuir y Freundlich.

2.2.2.1 Modelo isotérmico de Langmuir.

En 1915, el físico estadounidense Irving Langmuir desarrolló su modelo en el cual indicaba que la adsorción se da únicamente en los sitios específicos localizados en la superficie del adsorbente y únicamente sobre cada sitio, por lo que se forma una monocapa entre la superficie y el ion adsorbido y no existe interacción con moléculas adyacentes. Este modelo isotérmico asume que la superficie es homogénea (Pirajan J. C., 2007).

El modelo matemático se lo representa de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_m * K * C_e}{1 + K * C_e} \quad (2.1)$$

Donde,

q_e : masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g).

q_m : capacidad de adsorción máxima (mg/g).

K : constante de Langmuir (l/mg).

C_e : concentración del soluto en equilibrio (mg/l).

Las variables del modelo matemático de Langmuir se obtienen ajustando los datos experimentales a la ecuación linealizada, derivada de la Ecuación 2.1:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K * q_m} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2.2)$$

2.2.2.2 Modelo isotérmico de Freundlich.

Este modelo isotérmico fue desarrollado por el matemático alemán Erwin Freundlich, es ampliamente utilizado en sistemas líquido-sólidos, y asume que los adsorbentes poseen superficies muy heterogéneas, por lo que existe capacidad de adsorción diferentes en cada punto, creándose así una multicapa (Pirajan J. C., 2007).

El modelo matemático es representado de la siguiente manera:

$$q_e = k * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

Donde:

q_e : masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g).

k : constante de la isoterma de Freundlich $(\frac{mg}{g})(\frac{l}{g})^{\frac{1}{n}}$

C_e : concentración del soluto en equilibrio (mg/l).

n : constante de la isoterma de Freundlich.

Las variables del modelo matemático de Freundlich se obtienen ajustando los datos experimentales a la ecuación linealizada, derivada de la Ecuación 2.3:

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

En el presente capítulo se detallan los pasos y procedimientos que se siguieron para lograr los objetivos propuestos.

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE

La materia prima a utilizarse dentro del presente estudio (cáscaras de huevo), fueron proporcionadas por una panadería local de la ciudad de Quito, provincia de Pichincha, Ecuador, misma que genera este residuo con una tasa de 350 g/día.

Las cáscaras de huevo obtenidas se lavaron con agua destilada, con el fin de retirar impurezas que interfieran en el proceso de la presente experimentación. Posteriormente, el material fue triturado utilizando un molino casero, y clasificado en partículas de tamaño 425, 300 y 250 μm , con tamices Norma ASTM E 11/95 N° 40, 50 y 60, respectivamente.

Finalmente, se seca el material utilizando una estufa a 110 °C durante 12 horas, antes de su utilización en los ensayos.

3.1.1 DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL ADSORBENTE

Como parte de la caracterización físico-química de las cáscaras de huevo utilizadas en el presente estudio, se consideran los parámetros presentados en la Tabla 3.1, mismos que, en el caso de pH y conductividad, fueron medidos en una solución de 1,5 g/l del material, a 20°C.

TABLA 3.1. MATERIALES Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA CÁSCARA DE HUEVO.

Parámetro	Unidad	Método	Instrumentos
pH	-	Potenciométrico APHA 4500- H ⁺ pH	pH-metro. Marca: Thermo Scientific. Modelo: Orion 5 Star.
Conductividad	µm/S	Conductometría APHA	Conductimétero. Marca: Thermo Scientific. Modelo: Orion 5 Star.
Gravedad específica	-	-	Balanza analítica. Marca: Denver Instrument. Modelo: M-220D.
Contenido de humedad	%	Gravimétrico. ASTM D-2216	Estufa. Marca: Lindberg/ Blue. Balanza analítica. Marca: Denver Instrument. Modelo: M-220D.
Densidad aparente.	g/cm^3	Gravimétrico	Balanza analítica. Marca: Denver Instrument. Modelo: M-220D.

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

3.1.2 DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DEL ADSORBENTE.

La determinación de la morfología del material adsorbente se realizó a través de pruebas de microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio electrónico de barrido, marca BRUKER, modelo XFlash 6/10, perteneciente al

Laboratorio de Caracterización Térmica de Materiales, de la Facultad de Ingeniería Mecánica la Escuela Politécnica Nacional.

Para realizar la observación morfológica superficial de la cáscara de huevo, se colocaron 0,1 gramos de cáscara de huevo en una banda doble de carbono, con un valor de potencial de 10 kV, lo que permite la visualización de fotomicrografías de 500, 50, 10 y 5 μm , con ayuda del programa VEGA3 TESCAN.

Adicionalmente, utilizando espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), se identificaron los principales grupos funcionales presentes en la superficie de la cáscara de huevo. Esta prueba se realiza con un espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, el cual pertenece al Laboratorio de Nuevos Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Escuela Politécnica Nacional.

El procedimiento consiste en colocar 0,2 gramos de cáscara de huevo dentro del equipo, mismo que realiza un análisis de 64 ciclos de lectura en un intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} , con lo cual se obtuvo el espectro infrarrojo del material.

3.1.3 DETERMINACIÓN DE CARGA POR PUNTO CERO (pH_{PCC}).

Para entender el mecanismo de adsorción de la cáscara de huevo, es necesario determinar el punto de carga cero (pH_{PCC}), el cual se determina con un analizador de partículas marca Brookhaven Instruments Corporation, modelo 90 Plus, método BI-Zeta, del Laboratorio de Nuevos Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica, de la Escuela Politécnica Nacional.

Para esta prueba se ajusta agua destilada a valores de pH en un rango de 5 a 9, con intervalos de 1, con ácido nítrico como ácido e hidróxido de sodio como base, posteriormente se colocan 1,5 gramos de cáscara de huevo para cada una de las celdas con agua a diferentes valores de pH, y se coloca en el equipo

correspondiente, el cual nos muestra lecturas del potencial zeta. Una vez obtenido el potencial zeta para cada uno de los pH (5-9), se graficaron los valores y se obtuvo el punto de carga cero de la cáscara de huevo.

3.1.4 OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Primero se determina el tiempo de equilibrio del material adsorbente, es decir, el tiempo en que se llega al equilibrio de adsorción. Para esto, se elabora una solución de un litro de agua destilada con una concentración de 1mg/l de fluoruro, a la cual se coloca 1,5 gramos de cáscara de huevo, a una temperatura de 20°C, finalmente se inicia la mezcla con una velocidad de 150 rpm.

El fluoruro final se mide durante un tiempo de 180 minutos, con intervalos de medición de 20 minutos y se grafican los datos, determinando el tiempo de equilibrio a partir de la curva obtenida.

La obtención de las isotermas de adsorción se realiza a través de ensayos experimentales en prueba de jarras, utilizando concentraciones iniciales de fluoruros de: 10, 8, 6, 4, 2, y 1 mg/l, a las cuales se les agrega 1,5 gramos de cáscara de huevo, con una velocidad de mezcla de 150 rpm, con un tiempo de contacto igual al tiempo de equilibrio, se determinan los parámetros de adsorción para poder construir las isotermas de adsorción.

Los datos obtenidos se linealizan de acuerdo a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich, según las ecuaciones 2.2 y 2.4, respectivamente, presentadas en el capítulo 2.

3.2 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD ADSORBENTE DEL MATERIAL

Para medir las concentraciones de fluoruro durante la experimentación se usa un espectrofotómetro marca Hach, modelo DR 2800 aplicando el método estándar APHA 4500-F G, Colorimétrico.

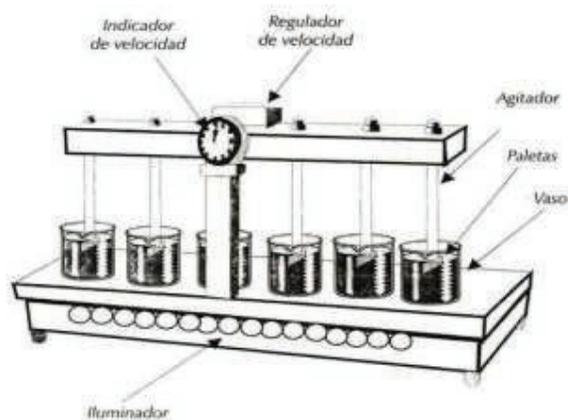
3.2.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN DE FLUORURO.

Se prepara una solución madre de fluoruro disolviendo 0.3 gramos de KF en un litro de agua des-ionizada. Posteriormente, se realizaron diluciones con las concentraciones requeridas.

3.2.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

La unidad experimental utilizada en esta investigación fue un reactor discontinuo por lotes (Batch), para lo cual se utiliza un equipo de Prueba de jarras marca Phipps & Bird, con vasos de precipitación de un litro, cuyo esquema general se muestra en la Figura 3.1. Las condiciones generales para la experimentación contemplan una temperatura de 20°C, y una velocidad de mezcla 150 revoluciones por minuto.

FIGURA 3.1. ESQUEMA DE EQUIPO DE PRUEBA DE JARRAS.



FUENTE: Geankopolis, 1998.

En el presente estudio las variables de interés son las siguientes: i) pH, ii) dosis de adsorbente, iii) tamaño de partícula, iv) tiempo de contacto, y v) concentración inicial de fluoruro, con base a la metodología de Dr. R. Bhaumik (2011) y bajo las condiciones experimentales especificadas en la Tabla 3.2.

TABLA 3.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS DIFERENTES VARIABLES APLICADAS EN EL ESTUDIO.

Variable	Valores de variable	Unidad	Condiciones de experimentación
pH	4, 5, 6, 7	-	Dosis de adsorbente: 5g/l Tamaño de partícula: 300 μm Tiempo de contacto: 60 minutos Concentración inicial de fluoruro: 2.2 mg/l.
Dosis de adsorbente	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16	g/l	pH: Óptimo Tamaño de partícula: 300 μm Tiempo de contacto: 60 minutos Concentración inicial de fluoruro: 2.2 mg/l.
Tamaño de partícula	250, 300, 425	μm	pH: Óptimo Dosis de adsorbente: Óptimo Tiempo de contacto: 60 minutos Concentración inicial de fluoruro: 2.2 mg/l.
Tiempo de contacto	20, 40, 60, 80, 100, 120, 180	Minutos	pH: Óptimo Dosis de adsorbente: Óptimo Tamaño de partícula: Óptimo Concentración inicial de fluoruro: 2.2 mg/l.
Concentración de fluoruro inicial	1.7, 1.9, 2.1, 2.3, 2.5, 2.7, 3.0, 3.5, 4, 4.5, 5.	mg/l	pH: Óptimo Dosis de adsorbente: Óptimo Tamaño de partícula: Óptimo Tiempo de contacto: Óptimo

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

3.3 APLICACIÓN PRÁCTICA.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas de adsorción de la cáscara de huevo, se realiza una prueba en agua de consumo humano con altos valores de fluoruros.

La parroquia Picaihua, perteneciente al cantón Ambato, provincia de Tungurahua, tiene una población aproximada de 9054 habitantes (GAD PICAIHUA, 2015), cuenta con una planta potabilizadora primaria la cual abastece a al menos 4500 habitantes.

Existen reportes en los cuales la concentración promedio de fluoruros totales sobrepasa el 1.8 mg/l (CESTTA, 2017), con lo cual es necesario aplicar técnicas de remoción de este contaminante.

Para la aplicación práctica se utiliza una muestra de agua obtenida el día 20 de agosto de 2017 en un punto previo a la planta potabilizadora y conservada a 4°C.

En la Tabla 3.3 se detallan los materiales y métodos para la realización de la caracterización de la muestra para la aplicación de la cáscara de huevo.

Para la aplicación de la cáscara de huevo para la remoción de fluoruros en el agua se aplican las condiciones óptimas de dosis de adsorbente, tiempo de contacto, tamaño de partícula encontradas.

TABLA 3.3. MATERIALES Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA PARA LA APLICACIÓN PRÁCTICA.

Parámetro	Unidad	Método	Instrumentos
pH	-	Potenciométrico 4500- H ⁺ pH Value (2000)	pH-metro. Marca: Thermo Scientific. Modelo: Orion 5 Star.
Conductividad	µS/cm	Conductometría	Conductimétero.

			Marca: Thermo Scientific. Modelo: Orion 5 Star.
Concentración de fluoruro	mg/l	APHA 4500-F G, Colorimétrico	Espectrofotómetro Marca: Hach Modelo: DR 2800.

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En el presente capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos a partir de la experimentación, tanto para la caracterización del adsorbente, la eficiencia de remoción de fluoruros con cada una de las variables aplicadas en el estudio, y los resultados de la aplicación práctica.

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE.

4.1.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

4.1.1.1 Potencial hidrógeno (pH).

El potencial hidrógeno muestra que tan ácida o básica es una sustancia, la Tabla 4.1 muestra los resultados del pH obtenido con diferentes tamaños de partículas del material sorbente.

TABLA 4.1 pH DE LA CÁSCARA DE HUEVO A DIFERENTE TAMAÑO DE PARTÍCULA.

Tamaño de partícula (μm)	pH
425	8,95
300	9,45
250	9,62

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

Se puede apreciar que el tamaño de la partícula afecta al pH de la muestra, el cual aumenta cuando el tamaño de la partícula es menor, esto se debe a que existe una dilución homogénea del material, y que no existe sedimentación del material, lo que ocurre cuando el tamaño de las partículas es mayor.

Para todos los casos el pH es de carácter básico, lo que es comprensible ya que la cáscara de huevo se compone principalmente de carbonato de calcio, y la presencia de carbonatos da la característica básica.

4.1.1.2 Conductividad eléctrica.

La Tabla 4.2 muestra los valores de conductividad eléctrica de la cáscara de huevo para diferentes tamaños de partícula.

TABLA 4.2. CONDUCTIVIDAD DE LA CÁSCARA DE HUEVO A DIFERENTE TAMAÑO DE PARTÍCULA.

Tamaño de partícula (μm)	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)
425	53,70
300	69,50
250	104,30

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

En este caso la conductividad eléctrica aumenta mientras el tamaño de la partícula disminuye. La conductividad es directamente proporcional a la concentración de sólidos disueltos, y esto se hace evidente ya que mientras más pequeño sea el tamaño de partícula se disolverá de mejor manera en solución acuosa.

4.1.1.3 Gravedad específica.

La gravedad específica de un material es una relación entre la densidad de este, con la densidad de agua, en la Tabla 4.3 se puede apreciar los valores registrados de gravedad específica de la cáscara de huevo para diferentes tamaños de partículas.

TABLA 4.3. GRAVEDAD ESPECÍFICA DE LA CÁSCARA DE HUEVO A DIFERENTE TAMAÑO DE PARTÍCULA.

Tamaño de partícula (μm)	Gravedad específica
425	1,57
300	1,31
250	1,14

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

La gravedad específica de la cáscara de huevo aumenta con el tamaño de partícula, en los tres casos la densidad específica es mayor a 1, lo que nos permite concluir que en todos los casos existiría sedimentación del material si no existe movimiento.

4.1.1.4 Densidad aparente.

La densidad aparente es la relación entre el peso seco del material y el volumen que ocupa.

TABLA 4.4. DENSIDAD DE LA CÁSCARA DE HUEVO A DIFERENTE TAMAÑO DE PARTÍCULA.

Tamaño de partícula (μm)	Densidad aparente (kg/l)
425	1,10
300	1,28
250	1,53

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

La densidad aparente del material aumenta mientras el tamaño de partícula disminuye, esto se debe a que las partículas más pequeñas ocupan menos espacio, debido a que no existen huecos entre partículas, por lo tanto mayor peso en igual volumen.

4.1.1.5 Contenido de humedad.

El contenido de humedad es la cantidad de agua contenida de un material, en la Tabla 4.5 se puede apreciar los resultados de porcentaje de humedad.

TABLA 4.5. PORCENTAJE DE HUMEDAD DE LA CÁSCARA DE HUEVO

Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	% Humedad
10,0585	9,9132	1,44

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

El contenido de humedad de la cáscara de huevo es 1,44%, lo que nos indica que este material tiene una baja capacidad de retener agua.

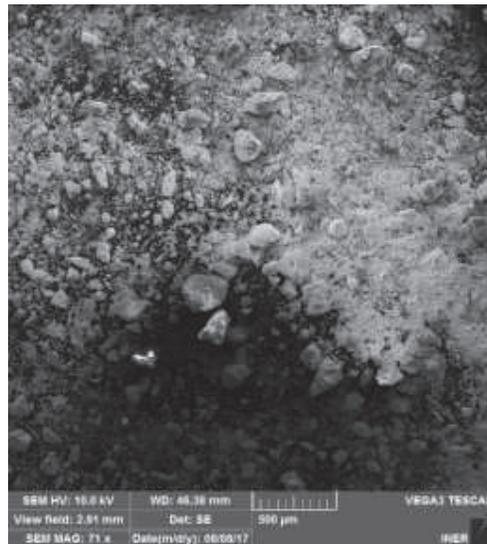
4.1.2 MORFOLOGÍA DEL ADSORBENTE.

4.1.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Una de las pruebas para identificar la morfología superficial de las sustancias es la microscopía electrónica de barrido, la cual nos muestra características básicas superficiales del material tales como el tamaño, forma y distribución de los poros y sitios activos.

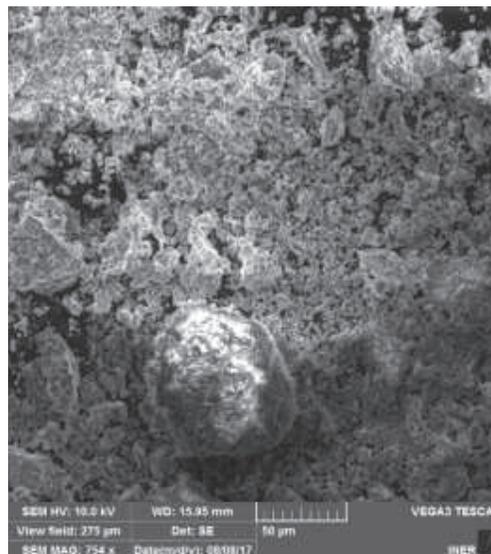
En las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se pueden apreciar las fotomicrografías de la cáscara de huevo a una escala de 500, 50 y 10 μm , se puede distinguir que la forma de las partículas es irregular y totalmente desagregadas.

FIGURA 4.1 FOTOMICROGRAFÍAS DE CÁSCARA DE HUEVO (ESCALA 500 μm).



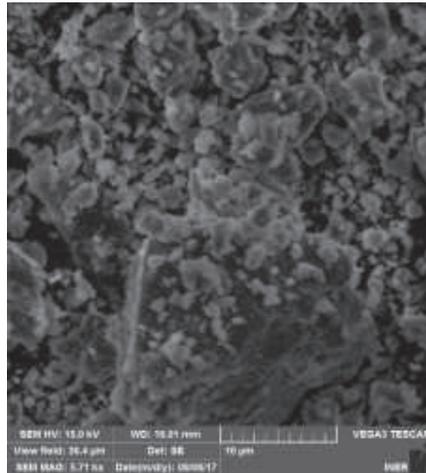
ELABORACIÓN: Vega, 2017.

FIGURA 4.2. FOTOMICROGRAFÍAS DE CÁSCARA DE HUEVO (ESCALA 50 μm).



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

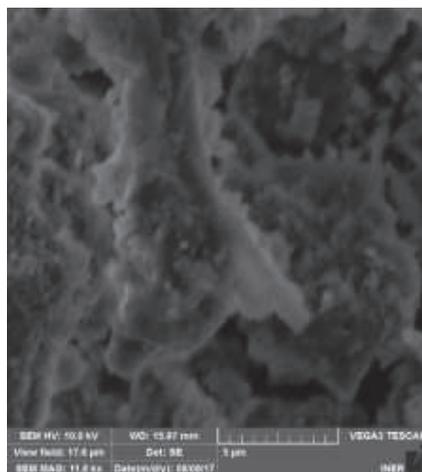
FIGURA 4.3 FOTOMICROGRAFÍAS DE CÁSCARA DE HUEVO (ESCALA 10 μm).



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

En la Figura 4.4, se puede apreciar la fotomicrografía de la cáscara de huevo a una escala de 5 μm , en la cual se distingue una estructura tridimensional, lo que indica existencia de una gran área específica, característica determinante de los materiales adsorbentes, también se puede visualizar la forma de los poros presentes en la superficie del material y se visualiza que los sitios activos en donde específicamente se da la adsorción no se encuentran saturados.

FIGURA 4.4. FOTOMICROGRAFÍAS DE CÁSCARA DE HUEVO (ESCALA 5 μm).



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

Los poros y cavidades heterogéneos observadas mediante SEM, indican que existe superficie expuesta para la adsorción de fluoruro.

4.1.2.2 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

El espectro de absorbancia que se obtiene a partir de la espectroscopia infrarroja permite identificar los enlaces entre moléculas, y grupos funcionales presentes en la superficie del material estudiado, en la Figura 4.5 se puede apreciar el espectro infrarrojo obtenido de la cáscara de huevo y se identifican los picos de absorbancia o transmitancia a diferentes longitudes de onda.

En el espectro infrarrojo de la cáscara de huevo se aprecian y distinguen las bandas específicas correspondientes a las vibraciones del grupo CO_3^{2-} en las bandas de $1414,73$ y $873,25\text{ cm}^{-1}$ (Vazquez, 1981)

También se observa las bandas específicas de $3223,01$ y $2507,55\text{ cm}^{-1}$, las cuales corresponden al grupo funcional OH^- (Coreño A., 2010).

En la Figura 4,6 se puede apreciar una comparación en el espectro infrarrojo de la cáscara de huevo utilizada en este estudio y el espectro infrarrojo del carbonato de calcio, en ambas se puede distinguir la banda específica correspondiente a las vibraciones del grupo CO_3^{2-} , además se visualiza que los demás picos distintivos del carbonato de calcio coinciden con los del material utilizado.

La existencia de estos grupos funcionales en la cáscara de huevo utilizada en este estudio confirma que la composición del material es principalmente carbonato de calcio, con lo cual se tiene indicios que este material tendrá la capacidad de retener y remover fluoruros en soluciones acuosa como se indica en la Ecuación 4.1.

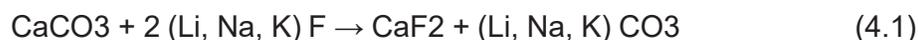
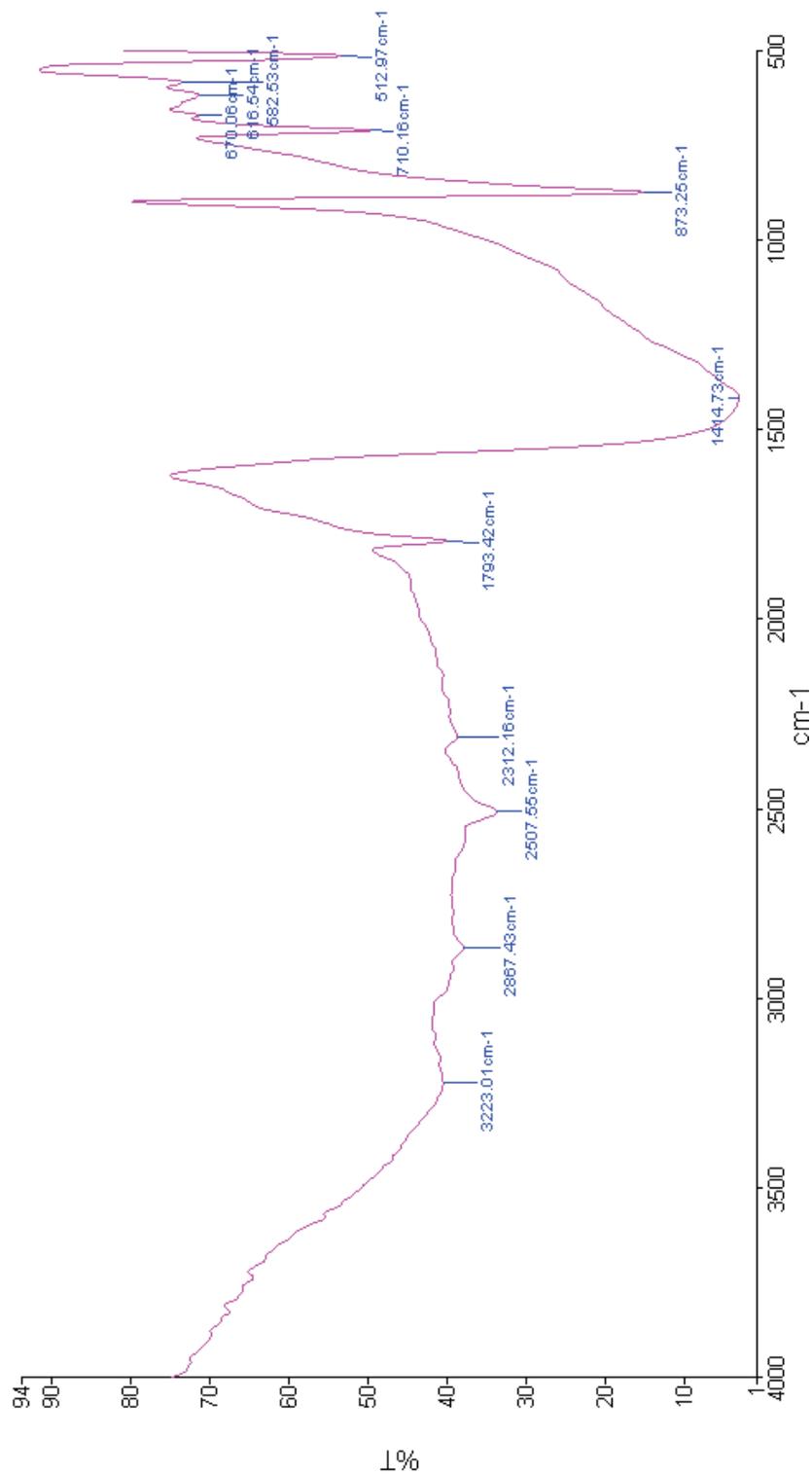
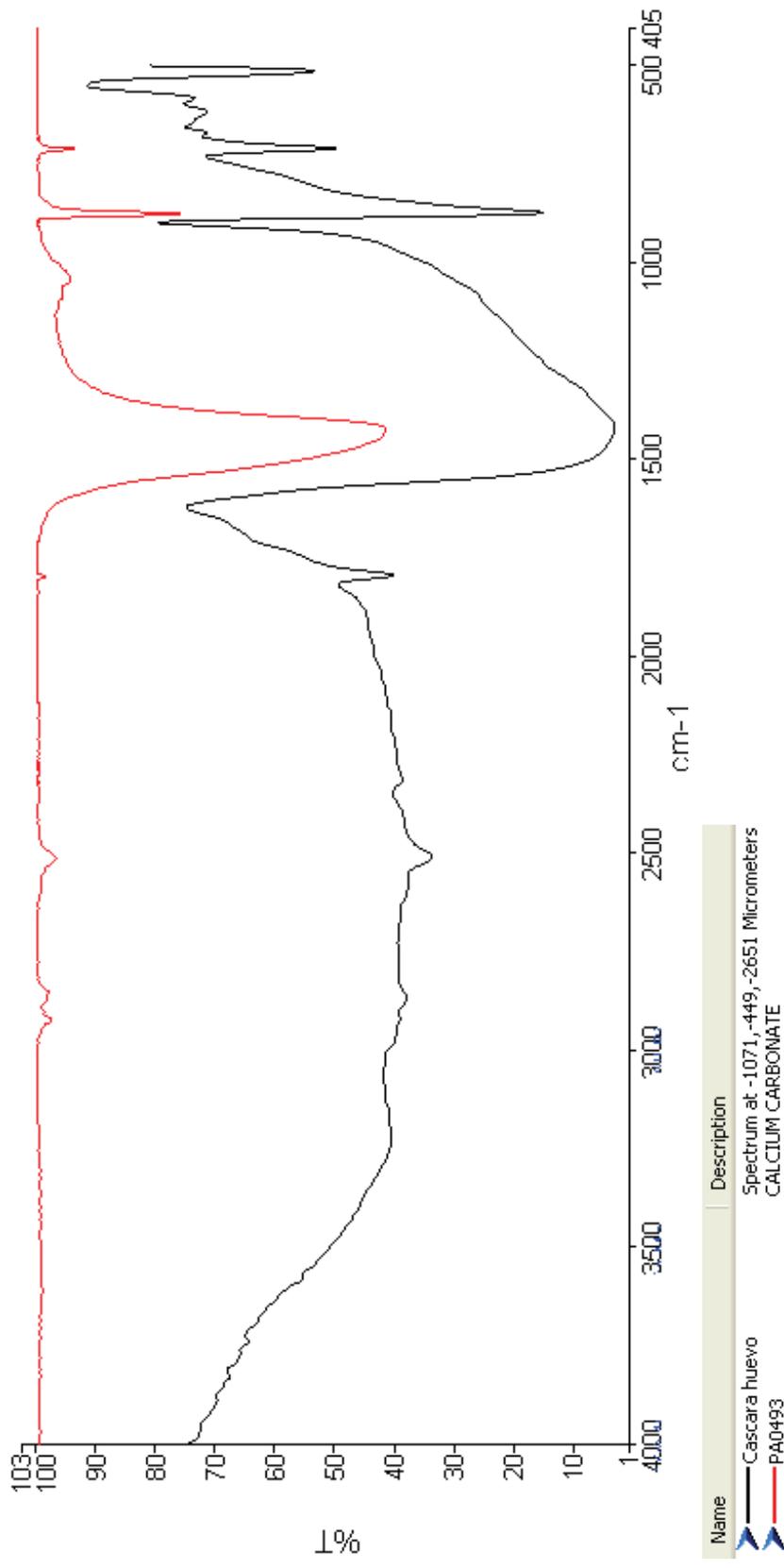


FIGURA 4.5 ESPECTRO INFRARROJO DE LA CÁSCARA DE HUEVO.



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

FIGURA 4.6 COMPARACIÓN DEL ESPECTRO INFRARROJO DE LA CÁSCARA DE HUEVO CON EL DE CARBONATO DE CALCIO.



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

4.1.3 PUNTO DE CARGA CERO.

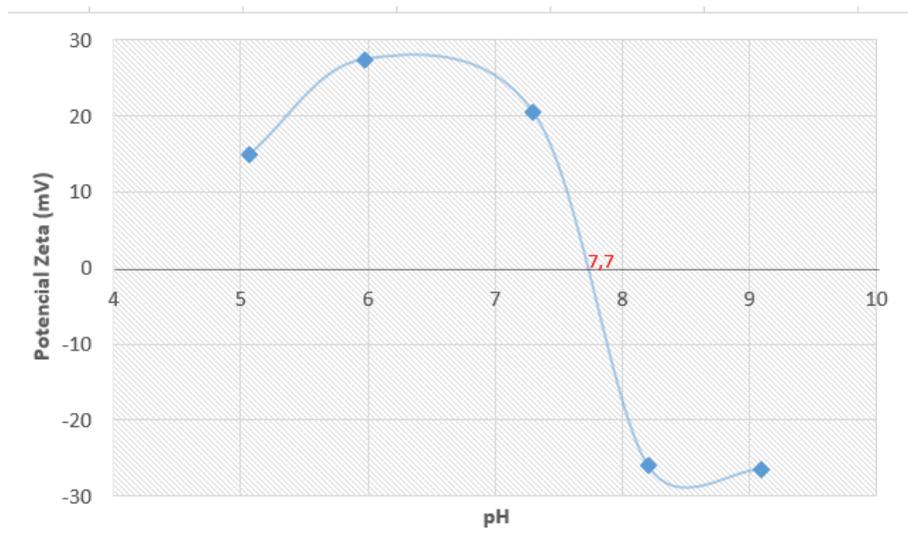
Para comprender el mecanismo de adsorción de la cáscara de huevo es necesario determinar el punto de carga cero de este material, la Tabla 4.6 detalla los resultados del potencial zeta a diferentes valores de pH (Véase Anexo No.1), con lo cual se puede determinar el valor del pH cuando el potencial zeta es cero.

TABLA 4.6 VALORES DEL POTENCIAL ZETA A DIFERENTE pH.

pH	Potencial Zeta (mV)
5	14,9
6	27,36
7	20,39
8	-25,91
9	-26,46

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

En la Figura 4.7 se visualiza gráficamente los valores de potencial zeta para diferentes pH, y se determina que el punto de carga cero de la cáscara de huevo se da a un pH aproximadamente de 7.7, lo que indica que en valores menores a este pH, se da una adsorción de aniones más favorable que a valores de pH superiores.

FIGURA 4.7 PUNTO DE CARGA CERO DE LA CÁSCARA DE HUEVO.

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

Adicionalmente, a partir de la Figura 4.7, se puede concluir gráficamente que, en un pH aproximado de 6.2, la adsorción de aniones por parte de la cáscara de huevo es máxima, lo que nos indica que este es un pH óptimo aproximado para la remoción de fluoruros para este material.

Un parámetro importante obtenido en este ensayo, es el índice de refracción de la cáscara de huevo, es cual está definido como “la velocidad de la luz en el vacío, dividido por la velocidad de la luz en el medio”, cuyo valor es 1,60 (Laufmann, 2001)

4.1.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

4.1.4.1 Tiempo de equilibrio.

En la Tabla 4.7 se expone los valores experimentales de adsorción de una solución de 1 mg/l de fluoruro inicial, pH 7, temperatura 20 °C, dosis de adsorbente 1,5 gramos, tamaño de partícula 300 μm , velocidad de agitación 150 rpm, con los

cuales se determina el tiempo de equilibrio, el cual es de 100 minutos, con un porcentaje de remoción de 30.08%, para dichas condiciones.

TABLA 4.7 VALORES EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR EL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE LA CÁSCARA DE HUEVO COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS EN SOLUCIÓN ACUOSA.

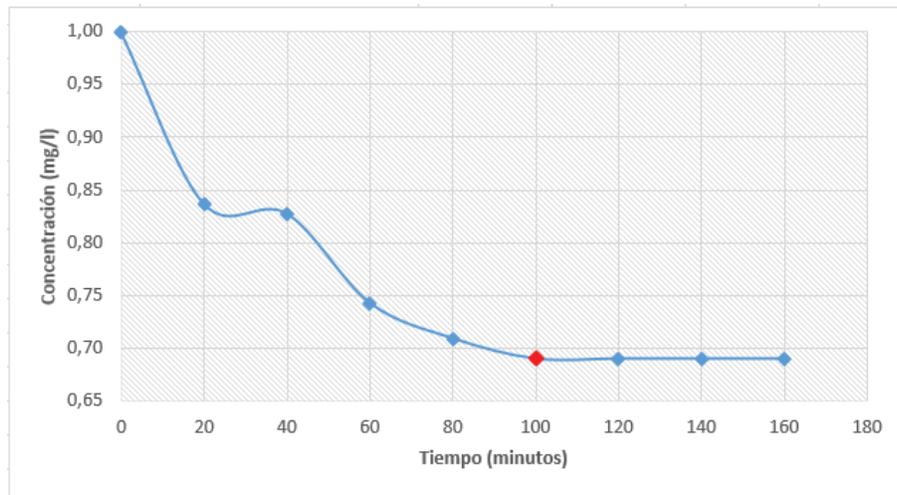
Tiempo (Minutos)	Fluoruro Final (mg/l)	qe (mg/g)	% Remoción
0	1,00	0,00	0,00
20	0,84	0,10	14,59
40	0,83	0,10	15,54
60	0,74	0,16	24,18
80	0,71	0,18	27,62
100	0,69	0,20	30,08
120	0,69	0,20	30,08
140	0,69	0,20	30,08
160	0,69	0,20	30,08

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

En las figuras 4.8 y 4.9, se puede observar gráficamente el tiempo de equilibrio en función a la concentración inicial de fluoruro y capacidad de adsorción del material respectivamente, en ambos casos el tiempo de equilibrio es de 100 minutos, a partir de este tiempo las curvas se mantienen horizontalmente constantes, lo que indica que no existe adsorción después de este punto.

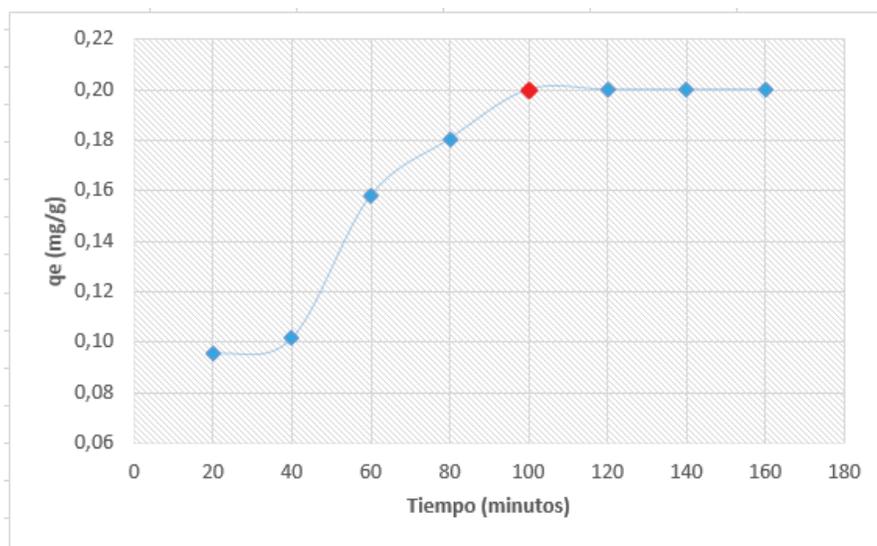
Para un tiempo de equilibrio de 100 minutos, a las condiciones de experimentación descritas, la capacidad de adsorción de la cáscara de huevo es máxima, y es de aproximadamente 0.2 mg de fluoruro con cada gramo de adsorbente.

FIGURA 4.8 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE LA CÁSCARA DE HUEVO COMO ADSORBENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORURO.



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

FIGURA 4.9 TIEMPO DE EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA CÁSCARA DE HUEVO COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS EN SOLUCIÓN ACUOSA.

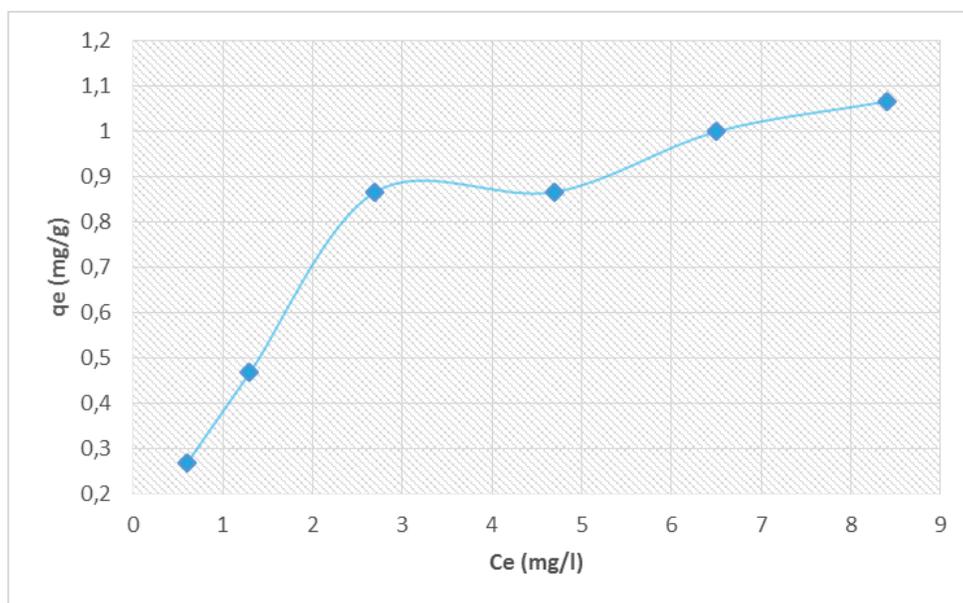


ELABORACIÓN: Vega, 2017.

4.1.4.2 Datos de equilibrio.

En la Figura 4.10 se muestra gráficamente los datos de equilibrio de la cáscara de huevo como adsorbente de fluoruros en solución acuosa, los cuales se utilizan para construir los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich, basados en los datos presentados en el Anexo 2, “Datos experimentales de los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich”. Las condiciones iniciales para obtener los datos de equilibrio son las siguientes: pH 7, dosis de adsorbente 1,5 gramos, tamaño de partícula 300 μm , tiempo de contacto 100 minutos, velocidad de agitación 150 rpm.

FIGURA 4.10 DATOS DE EQUILIBRIO DE LA CÁSCARA DE HUEVO COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS EN SOLUCIÓN ACUOSA.



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

En la Figura 4.10 se puede apreciar un comportamiento en dos rangos de adsorción, el primero de 0 a 3,5 mg/l de concentración de fluoruro en equilibrio el cual tiene una tasa de capacidad de adsorción mayor al segundo rango, el cual es de 3,5 a 10 mg/l, esto explica que en el primer rango existe el comportamiento de

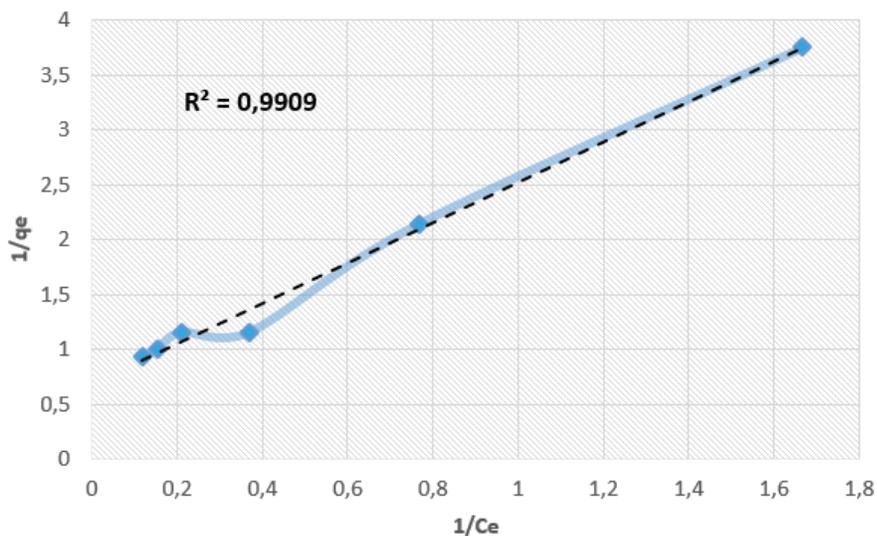
una formación de monocapa entre los iones de fluoruro y la superficie del adsorbente y en el segundo rango existe formación de multicapas.

4.1.4.3 Isoterma de Langmuir.

Para crear el modelo isotérmico de Langmuir y determinar sus constantes es necesario linealizar los datos de equilibrio de la cáscara de huevo como adsorbente de fluoruro en solución acuosa.

En la Figura 4.11 se visualiza gráficamente la forma linealizada de la isoterma de Langmuir.

FIGURA 4.11 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR.



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

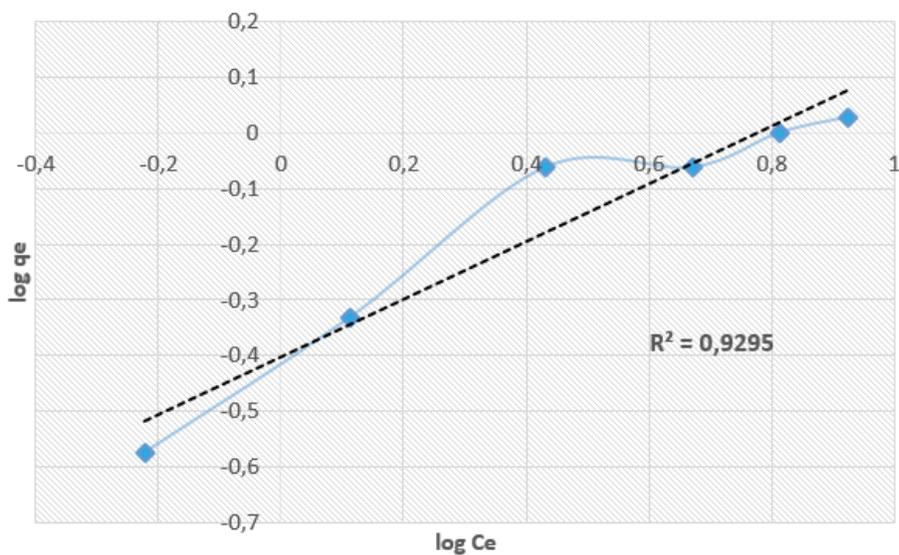
Para este modelo isotérmico, existe una correlación lineal de 0,9909.

4.1.4.4 Isoterma de Freundlich.

Para representar el modelo isotérmico de Freundlich y determinar sus constantes es necesario linealizar los datos de equilibrio de la cáscara de huevo como adsorbente de fluoruro en solución acuosa.

En la Figura 4.12 se visualiza gráficamente la forma linealizada de la isoterma de Freundlich.

FIGURA 4.12 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH.



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

Para este modelo isotérmico, existe una correlación lineal de 0,9295.

La Tabla 4.8 resume las constantes de adsorción de los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich obtenidos.

TABLA 4.8 CONSTANTES DE ADSORCIÓN DE LOS MODELOS ISOTÉRMICOS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH.

LANGMUIR			FREUNDLICH		
qm. (mg/g)	k (l/g)	R ²	N	Kf ($\frac{mg}{g}$)(lg) ^{1/n}	R ²
1,4652	0,371	0,991	1,929	0,395	0,925

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

A partir de las constantes de adsorción de ambos modelos, se puede concluir que la cáscara de huevo como adsorbente de fluoruros en solución acuosa, se ajusta de mejor manera al modelo isotérmico de Langmuir, debido a su coeficiente de alta correlación lineal, lo que nos indica que existe adsorción en monocapa, de carácter químico o quimisorción, cuyo comportamiento lo describe la Ecuación 2.1.

$$q_e = \frac{q_m * K * C_e}{1 + K * C_e} \quad (2.1)$$

Donde,

qe: masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g).

qm: capacidad de adsorción máxima (mg/g).

K: constante de Langmuir (l/mg).

Ce: concentración del soluto en equilibrio (mg/l).

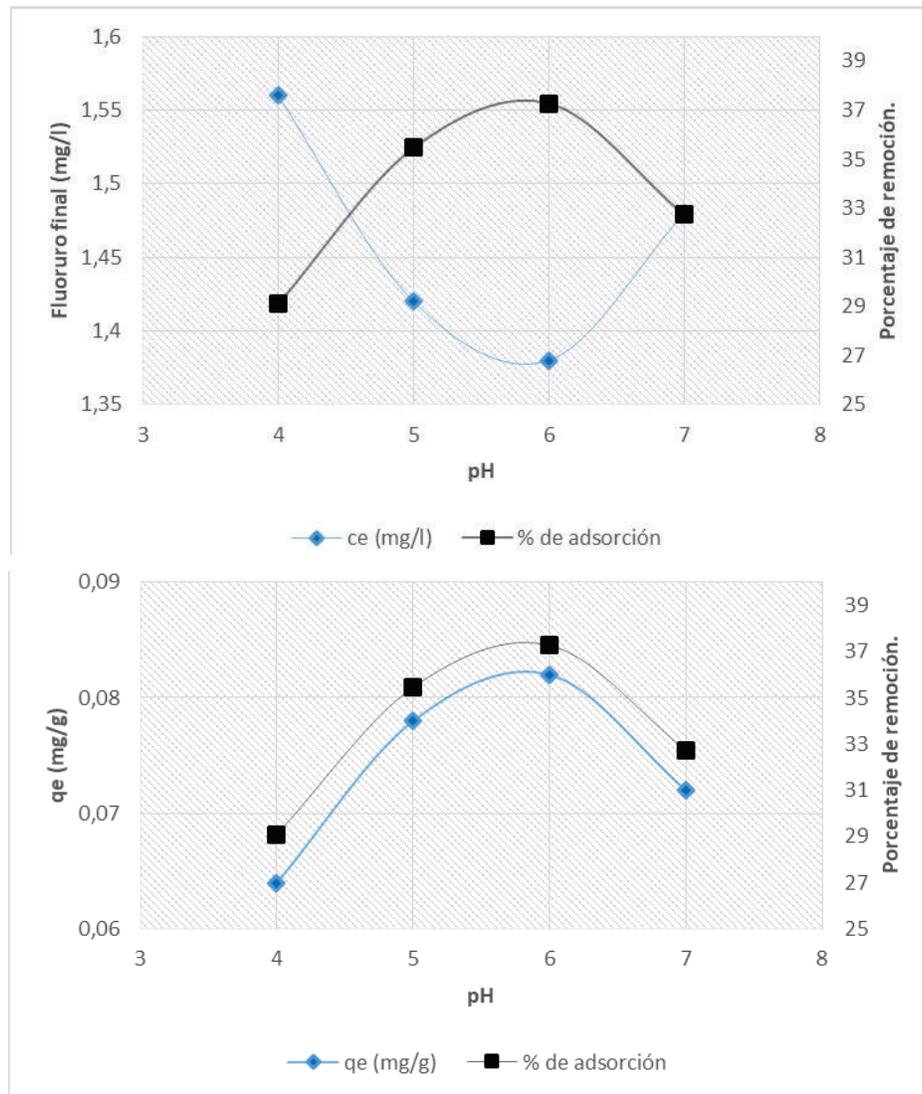
4.2 ANÁLISIS DE LAS EFICIENCIAS DE REMOCIÓN PARA CADA UNO DE LOS CAMBIOS DE VARIABLE.

4.2.1 EFECTO DEL pH EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO.

En la figura 4.13 se muestra el efecto del pH en la adsorción de fluoruro con cáscara de huevo, en función tanto de la concentración de fluoruro final, como de la capacidad de adsorción del material, derivado de los valores el Anexo No.3, Tabla a, con las siguientes condiciones experimentales: concentración inicial de fluoruro:

2,2 mg/l, dosis adsorbente: 5 gramos, velocidad de agitación: 150 rpm, tiempo de contacto: 60 minutos, tamaño de partícula: 300 μm .

FIGURA 4.13 EFECTO DEL pH EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO.



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

El pH óptimo de adsorción de fluoruros con cáscara de huevo encontrado experimentalmente es de 6, con una remoción del fluoruro inicial de 37%, con una

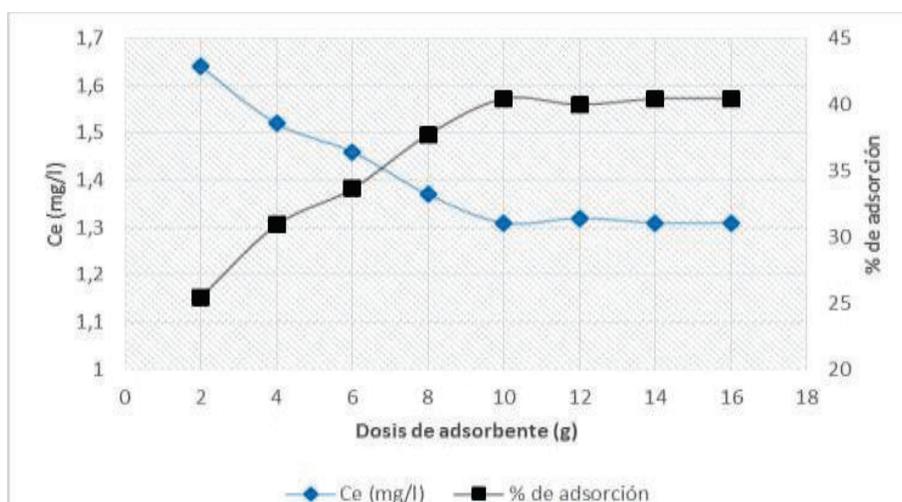
capacidad máxima de adsorción de 0,085 mg de fluoruro por cada gramo de adsorbente.

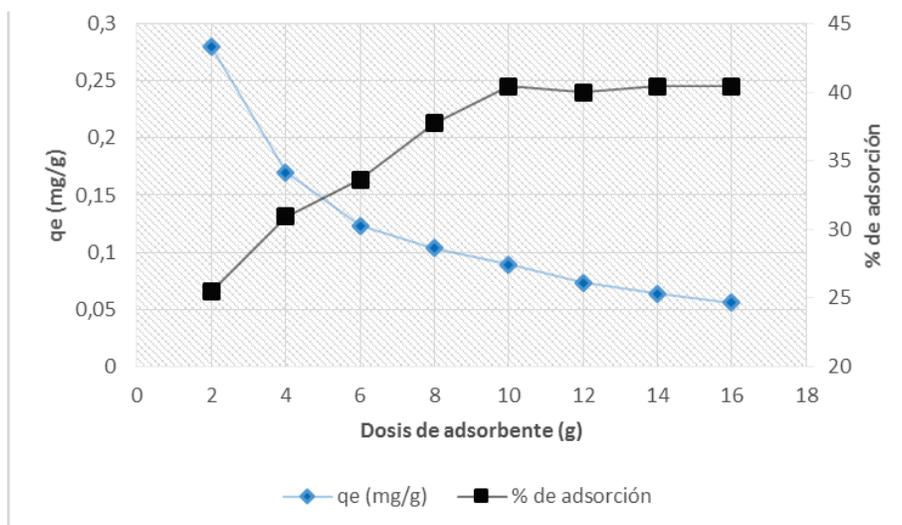
El pH óptimo encontrado experimentalmente se asemeja al pH _{PCC} el cual es de 6.3, lo cual es coherente ya que a este pH existe una mayor atracción entre la superficie del material con el ion fluoruro.

4.2.2 EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE

La figura 4.14 muestra el efecto de la dosis de adsorbente, en la adsorción de fluoruro con cáscara de huevo en función tanto de la concentración de fluoruro final, como de la capacidad de adsorción del material, derivado de los valores el Anexo No.3, Tabla b, con las siguientes condiciones experimentales: concentración inicial de fluoruro: 2,2 mg/l, pH: 6, velocidad de agitación: 150 rpm, tiempo de contacto: 60 minutos, tamaño de partícula: 300 μ m.

FIGURA 4.14 EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO.





ELABORACIÓN: Vega, 2017.

La dosis de adsorbente óptima para la adsorción de fluoruros con cáscara de huevo encontrado experimentalmente es de 10 gramos, para una concentración inicial de fluoruros de 2,2 mg/l con eficiencias aproximadas de 40% lo que corresponde a una capacidad de adsorción 0,089 mg/g.

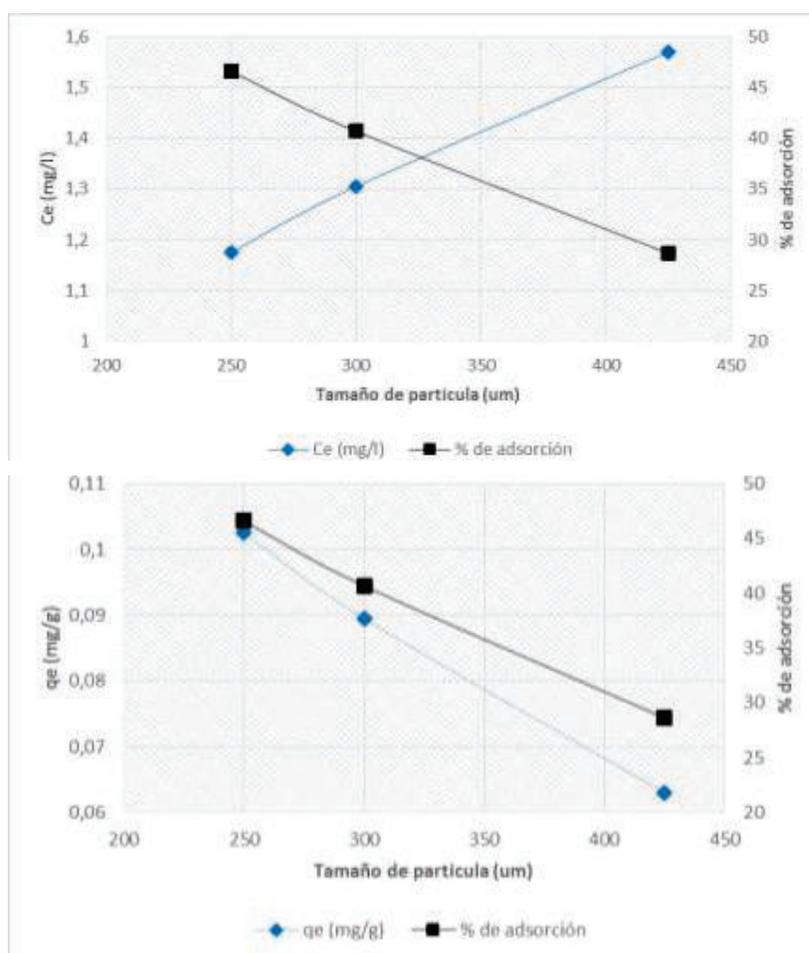
Esta tendencia se atribuye principalmente a un aumento de la superficie de adsorción y a la disponibilidad de más sitios activos, pero a partir de los 10 gramos de cáscara de huevo no existe más adsorción, ya que existe sedimentación debido a la saturación del material en la solución acuosa.

La capacidad de adsorción para las condiciones descritas decrece mientras se aumenta la dosis de adsorbente, esto se explica debido a la formación de agregados entre las partículas de cáscara de huevo a altas dosis de adsorbente, reduciendo el área efectiva del sitio activo y favoreciendo a la sedimentación del material.

4.2.3 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.

La figura 4.15 muestra el efecto del tamaño de partícula en la adsorción de fluoruro con cáscara de huevo en función tanto de la concentración de fluoruro final, como de la capacidad de adsorción del material, derivado de los valores el Anexo No.3, Tabla c, con las siguientes condiciones experimentales: concentración inicial de fluoruro: 2,2 mg/l, pH 6, dosis adsorbente: 10 g, velocidad de agitación: 150 rpm, tiempo de contacto: 60 minutos.

FIGURA 4.15 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO.



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

El tamaño de partícula óptima para la adsorción de fluoruros con cáscara de huevo encontrado experimentalmente es de 250 μm , con eficiencia de remoción de fluoruro inicial de 46% aproximadamente.

El proceso de adsorción depende del tamaño de partícula del adsorbente, ya que mientras más pequeña es la partícula, mayor es su área superficial, lo cual incrementa la capacidad de adsorción.

Se puede visualizar que entre el rango de tamaño de partícula de 425 a 300 μm , existe una diferencia de eficiencia de remoción de fluoruro de al menos 13%, y que entre el rango de tamaño de partícula de 300 a 250 μm la diferencia de remoción de fluoruro es menor, con un valor de 8%.

La capacidad máxima de remoción de fluoruro bajo las condiciones descritas es de 0,105 mg de fluoruro por cada gramo de adsorbente.

4.2.4 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO.

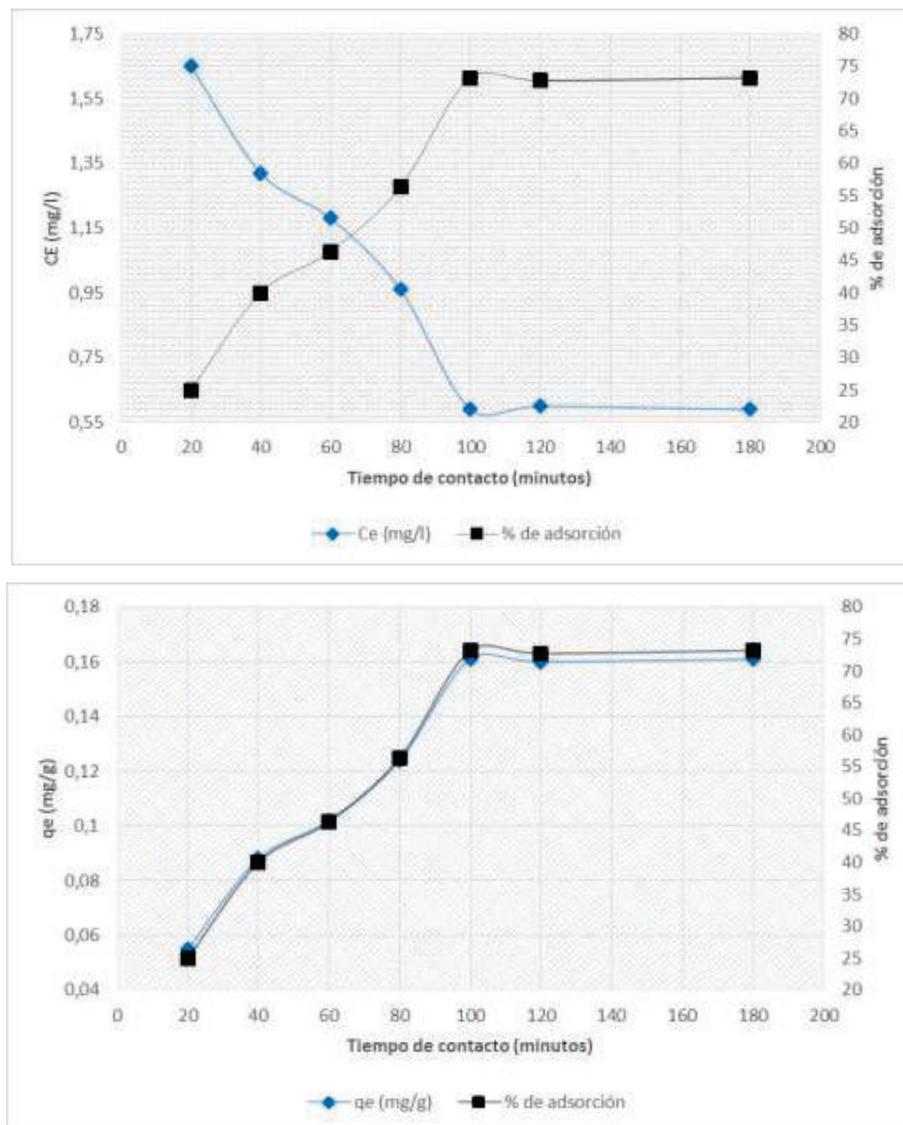
La figura 4.16 muestra el efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fluoruro con cáscara de huevo con las siguientes condiciones experimentales: concentración inicial de fluoruro: 2,2 mg/l, pH 6, dosis adsorbente: 10 gramos, velocidad de agitación: 150 rpm, tamaño de partícula: 250 μm).

El tiempo de contacto óptimo para la adsorción de fluoruros con cáscara de huevo encontrado experimentalmente es de 100 minutos, con eficiencia de remoción de fluoruro inicial de 74%.

Como se puede observar en el Anexo No.3, Tabla d, para un tiempo de 100 minutos existe un equilibrio de adsorción, por lo cual a partir de este punto no existirá más

remoción de fluoruro, con una capacidad máxima de adsorción de 0,16 mg de fluoruro por cada gramo de adsorbente.

FIGURA 4.16 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO.



ELABORACIÓN: Vega, 2017.

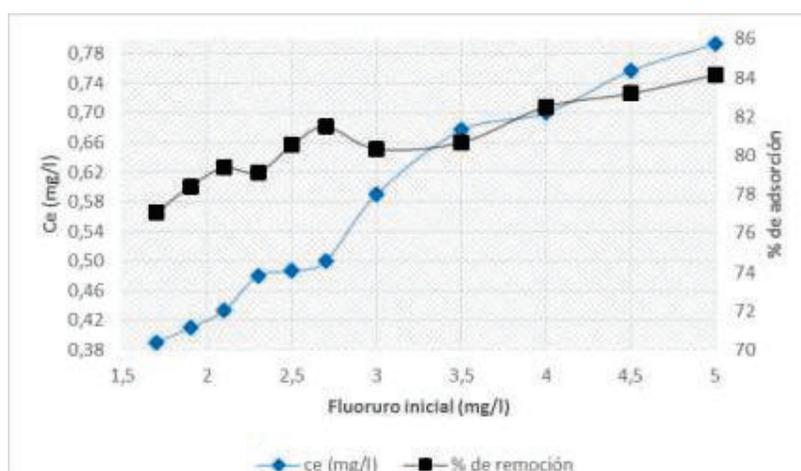
Se puede observar que existe una etapa inicial en la cual la tasa de adsorción es mayor, debido a la existencia de sitios activos insaturados en la superficie adsorbente, mientras mayor sea el tiempo de contacto existirá menor disponibilidad de sitios activos, por lo que la tasa de adsorción disminuye hasta llegar a un equilibrio lo cual se dio a un tiempo de 100 minutos.

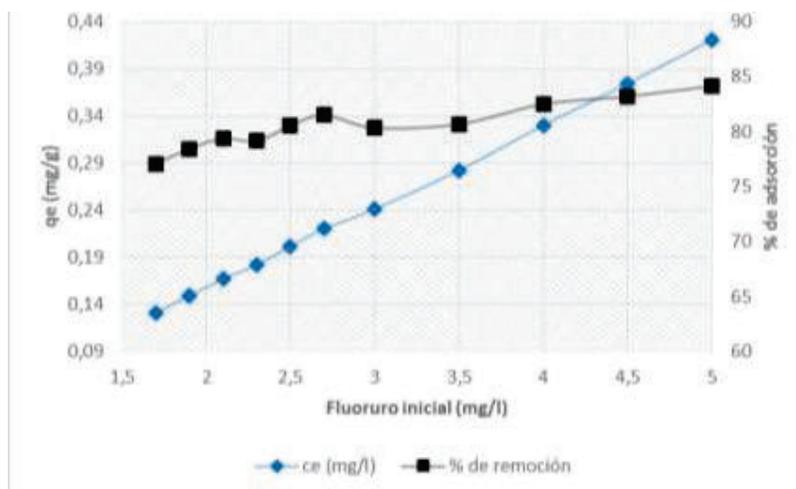
4.2.5 EFECTO DEL FLUORURO INICIAL.

La figura 4.17 muestra el efecto del fluoruro inicial en la adsorción de fluoruro con cáscara de huevo, derivado de los valores el Anexo No.3, Tabla d, con las siguientes condiciones experimentales: pH 6, dosis adsorbente: 10 gramos, velocidad de agitación: 150 rpm, tiempo de contacto: 100 minutos, tamaño de partícula: 250 μ m).

Se puede observar que existe una relación directa entre el fluoruro inicial y la capacidad de adsorción de la cáscara de huevo, ya que al existir mayor concentración inicial el porcentaje de remoción de fluoruro es mayor.

FIGURA 4.17 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL FLUORURO INICIAL EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO.





ELABORACIÓN: Vega, 2017.

Adicionalmente, se puede apreciar que la tasa de eficiencia de remoción de fluoruro disminuye a partir de una concentración inicial de 3.5 mg/l, lo que indica que a mayores concentraciones la capacidad de adsorción del sorbente podría disminuir.

4.3 ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN OBTENIDA EN LA APLICACIÓN PRÁCTICA.

La Tabla 4.9 muestra los parámetros de caracterización inicial del agua subterránea de la parroquia Picaihua.

TABLA 4.9 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE AGUA SUBTERRANEA.

Parámetro	Unidad	Valor
pH	-	7,85
Conductividad	$\mu\text{S/cm}$	288
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	16,2
Fluoruro total	mg/l	4,2

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

La Tabla 4.10 muestra la eficiencia de remoción en la adsorción de fluoruro con cáscara de huevo aplicado a una muestra de agua subterránea de la parroquia Picaihua, bajo las siguientes condiciones experimentales:

pH 7,85,

Dosis adsorbente: 10 g/l.

Velocidad de agitación: 150 rpm.

Tiempo de contacto: 100 minutos.

Tamaño de partícula: 250 μ m.

Volumen de agua: 1 l.

TABLA 4.10 RESULTADOS DE ADSORCIÓN DE FLUORURO DE LA MUESTRA DE AGUA SUBTERRÁNEA DE PICAIHUA.

Número de muestra	Fluoruro inicial (mg/l)	Fluoruro final (mg/l)	q _e (mg/g)	% de remoción
1	4,2	0,94	0,326	77,62
2	4,2	0,95	0,335	76,91

ELABORACIÓN: Vega, 2017.

Se puede apreciar que el fluoruro final está por debajo del límite máximo permisible, con una eficiencia de remoción del 77,62 % y 76,91 %, en las muestras 1 y 2 respectivamente.

En la aplicación práctica se obtuvieron eficiencias menores, debido principalmente a las interferencias en la adsorción, las cuales se destacan el pH, la coexistencia de iones y temperatura de experimentación.

4.4 ECUACIONES EMPIRICAS DE LA ADSORCIÓN DE FLUORURO CON CÁSCARA DE HUEVO.

A partir de los datos experimentales se presentan ecuaciones empíricas de la concentración final de fluoruro a partir de la concentración inicial, y la dosis de adsorbente necesaria para que esta cumpla con la norma de 1,5 mg/l, mismas que corresponden a dos rangos de fluoruro inicial, debido al comportamiento explicado en los datos de equilibrio para el modelo isotérmico.

Las condiciones fijas para ambos modelos matemáticos predictivos son:

pH 6.

Tamaño de partícula 250 µm.

Velocidad de agitación 150 rpm.

4.4.1 RANGO FLUORURO INICIAL 0 A 3.5 mg/l.

En la ecuación 4.2 se describe el comportamiento de la adsorción en función de la concentración inicial del fluoruro en solución acuosa para una rango de 0 a 3.5 mg/l.

$$C_f = 0,0043 * (C_i)^4 - 0,0682 * (C_i)^3 + 0,3704 * (C_i)^2 - 0,6774 * (C_i) + 0,7716 \quad (4.2)$$

Con la ecuación 4.3 se puede obtener la dosis requerida para llegar a una concentración final de 1,5 mg/l de fluoruro en solución acuosa, la cual es la máxima concentración permitida para el consumo humano, en función de la concentración inicial de fluoruro para un rango de hasta 3.5 mg/l.

$$D = \frac{(C_i - 1.5 \text{ mg/l})}{[(0,087 * C_i) - 0,0172]} \quad (4.3)$$

Donde,

Cf: Concentración final de fluoruro (mg/l)

Ci: Concentración inicial de fluoruro (mg/l)

D: Dosis de adsorbente (g)

4.4.2 RANGO FLUORURO INICIAL 3.5 A 5 mg/l.

En la ecuación 4.4 se describe el comportamiento de la adsorción en función de la concentración inicial del fluoruro en solución acuosa para una rango de 3.5 a 5 mg/l.

$$C_f = 0,0176 * (C_i)^3 - 0,2776 * (C_i)^2 + 1,518 * (C_i) - 2,0571 \quad (4.4)$$

Con la ecuación 4.5 se puede obtener la dosis requerida para llegar a una concentración final de 1,5 mg/l de fluoruro en solución acuosa, la cual es la máxima concentración permitida para el consumo humano, en función de la concentración inicial de fluoruro para un rango superior a 3.5 mg/l.

$$D = \frac{(C_i - C_f)}{[-0,0096 * (C_i)^2 + 0,1997 * (C_i) - 0,3273]} \quad (4.5)$$

Donde,

Cf: Concentración final de fluoruro (mg/l)

Ci: Concentración inicial de fluoruro (mg/l)

D: Dosis de adsorbente (g).

Es importante mencionar que las ecuaciones empíricas expuestas, se ajustan a las condiciones de pH, temperatura y características del agua utilizadas en la experimentación.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES.

- La caracterización morfológica superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) realizada al adsorbente, muestra una estructura tridimensional, de superficie irregular, con presencia de sitios activos no saturados y alta porosidad, características de un buen sorbente.
- Los grupos funcionales presentes determinados por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), confirman la composición básica del material adsorbente, la cual es carbonato de calcio CaCO_3 , material con el cual se formaría fluorita, promoviendo la remoción de fluoruros en la solución acuosa.
- El Punto de Carga Cero (pH_{PCC}) del material sorbente se dio a un pH ligeramente básico, $\text{pH} = 7.7$, lo que indica que a valores de pH menores a 7.7 existe una adsorción favorable del ion fluoruro, por lo tanto el material es adecuado para implementarse en sistemas de tratamiento de agua para abastecimiento, cuyo rango de pH está dentro del rango de remoción con este material.
- A partir de la construcción de los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich, se distingue que el comportamiento del material sorbente se ajusta de mejor manera al modelo de Langmuir, que indica que el mecanismo de adsorción se da en monocapa.

- El pH óptimo encontrado experimentalmente en el presente estudio, es ligeramente ácido, con un valor de 6, el cual es adecuado para ser implementado en sistemas de remoción de fluoruros.
- A partir de la evaluación del parámetro de tamaño de partícula, se concluye que el material adsorbente es más eficiente cuando existe adsorción sobre material más fino, el tamaño presentado en este estudio como tamaño óptimo es 250 μm , esto se debe principalmente a que mientras más fino es el material, existe mayor porosidad y sitios activos insaturados.
- El tiempo de contacto óptimo encontrado en el presente estudio es de 100 minutos, tiempo con el cual se llega a un equilibrio de adsorción y todos los sitios activos presentes en el material son saturados con el contaminante.
- El mecanismo de adsorción obtenido a partir de las condiciones de equilibrio para construcción de los modelos isotérmicos, muestra que existen dos rangos de adsorción bien definidos, el primero pertenece al rango de concentración de fluoruro inicial de 0 a 3.5 mg/l, cuya tasa de adsorción es mayor que en el segundo rango, cuya concentración de fluoruro inicial es de 3.5 a 5 mg/l.
- Se puede considerar al material adsorbente como una alternativa no convencional para tratamientos de aguas de abastecimiento unifamiliares, ya que es un material inofensivo, de bajo costo y debido a que presenta una alta capacidad de adsorción de fluoruros, llegando a niveles de remoción aproximadamente de 77%, desde una concentración inicial de 4.2 mg/l.

5.2 RECOMENDACIONES.

- Se recomienda dar un tratamiento térmico adecuado a la cáscara de huevo antes de ser usado para la remoción de fluoruro en agua de abastecimiento, ya que sin un debido cuidado se puede generar un foco de infección de salmonelosis.
- Para tamaños de partícula menores el área superficial se incrementa, por lo que es recomendable aplicar la técnica utilizada en este estudio para partículas más pequeñas, con el fin de incrementar la capacidad de adsorción del material y evaluar la calidad final del agua en cuanto a turbidez y color.
- Para evitar la formación de aglomerados y sedimentación del material sorbente, lo que implica reducir la capacidad real de adsorción del material, es importante tomar en cuenta la dosis óptima de 10 g y el tamaño de partícula de 250 μm , encontrada en este estudio.
- Es necesario implementar un sistema de gestión integral, que incluya recolección y tratamiento del material, para obtener la materia prima “cáscara de huevo”, para implementarlo en un sistema de remoción de fluoruro a gran escala.
- Se recomienda ampliar el estudio agregando nuevas variables como la temperatura o velocidad de agitación, las cuales pueden ser de gran importancia para aumentar la capacidad de adsorción del material.
- Se recomienda tomar en cuenta los resultados de este estudio e implementarlos en sistemas continuos, como a filtros unifamiliares.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Sivasamy, K. S. (2001). *Studies on defluoridation of*. J. Chem. Technol. Biotechnol 76.
- Alok M., M. T. (2016). *Applications of Egg Shell and Egg Shell Membrane as Adsorbents: A Review*, *Journal of Molecular Liquids*. Mexico. doi:10.1016/j.molliq.2016.08.065.
- Amaringo, F. V. (2013). *Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes*. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental – Volumen 4 Número 2*. doi: ISSN 2145-6097
- Bhaumik R., M. N. (2011). *Eggshell Powder as an Adsorbent for Removal of Fluoride from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies*. India: E-Journal of Chemistry. doi:10.1155/2012/790401
- BIC. (2004). *Intruccion Manual for ZetaPlus, Zeta Potencial Analyzer*. Brookhaven Instruments Corporation.
- Carbajal, A. (2012). *Propiedades y funciones biológicas del agua*. Madrid: Departamento de Nutrición, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid. doi:ISBN-978-84-00-09572-7
- Castillo, S. d. (2008). *Nutricion básica humana*. Valencia, España. : Universitat de València.
- CEPAL. (2011). *Lineamientos de política pública para el sector de agua potable y saneamiento*. Santiago de Chile: Colección Documentos de proyectos.
- CESTTA. (2017). *Análisis de aguas*. RIOBAMBA: Centro de Servicios Técnicos y Transferencia Tecnológica Ambiental.
- Chacón, L. G. (2010). *Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, Ciudad de México*. Mexico: Revista internacional de contaminación ambiental.
- Coreño A., J. (2010). *Evaluación de hidroxapatita nanoparticulada como material adsorbente de iones flúor, plomo y arsénico en soluciones acuosas*. México: Superficies y Vacío.

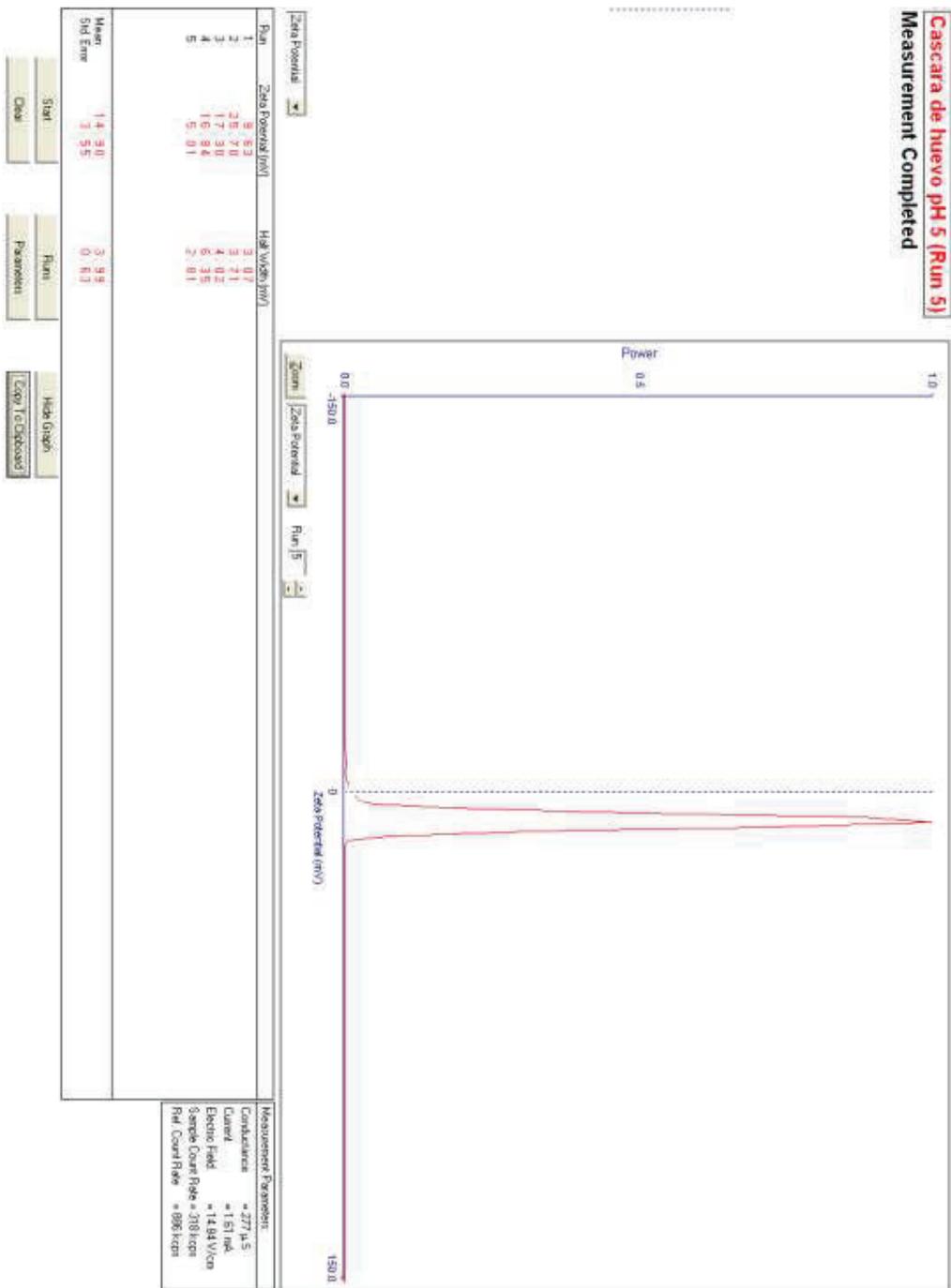
- Costa, J. (2006). *Diccionario de química física*. Barcelona, España: Ediciones Díaz de Santos.
- Cuéllar, M. E. (2012). *Distribución espacial de los fluoruros en fuentes de abasto de aguas subterráneas en cuatro provincias de Cuba*. Revista Cubana de Higiene y Epidemiología.
- EPA. (2011). *Questions and Answers on Fluoride*. Washington D.C., EE.UU. .
- Fawell, K. B. (2006). *Fluoride in Drinking Water, World Health Organization*. UK: IWA Publishing.
- Finoiu, V. (2007). *Fluorine chemistry: past, present and future*. Revue Roumaine de Chimie.
- GAD PICAIHUA. (2015). *Actualización del plan de desarrollo y ordenamiento territorial Parroquia Picaihua*.
- Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. S.A.: Compañía editorial Continental.
- Helferich, F. (1995). *Ion Exchange*. USA: Dover Publication Inc. .
- INEN. (2014). *NTE INEN 1108. Agua Potable: Requisitos*. Quito-Ecuador.
- Jagtap, S. Y. (2012). *Fluoride in drinking water and defluorination of water*. Chemical Reviews. doi:10.1021/cr2002855
- Ku, Y. (2002). *The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina*. Water, Air, and Soil Pollution. doi:10.1023/A:1012929900113
- Laufmann, L. (2001). *Carbonato de Calcio natural como Carga en la fabricación de papel*. Madrid.
- Loganathan, P. V. (2013). *Defluoridation of drinking water using adsorption processes*. Journal of Hazardous Materials 248-249, 119. .
- M.S. Onyango, Y. K. (2004). *Adsorption equilibrium modelling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent cation-exchanged zeolite F-9*. J. Colloid Interface Sci. 279 (2004) 341-350.
- MAE. (2015). *Acuerdo Ministerial 061. Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria*. Quito-Ecuador: Registro Oficial.
- Meagher, G. F. (2004). *The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.

- MSP. (1996). *Estudio del contenido natural de flúor en el agua de consumo humano de los abastecimientos del Ecuador*.
- Munavalli G R, P. V. (2009). *A comparative study of defluoridation techniques*. India: Journal of the iphe.
- Naushad, M. G.-f. (2014). *Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: Adsorption isotherm and kinetic studies*. . Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2.
- OMS. (2006). *Guías para la calidad del agua*. New York, Estados Unidos: Catalogación por la Biblioteca de la OMS.
- OMS. (2015). *Progress on sanitation and drinking water – 2015 update and MDG assessment*. Estados Unidos: WHO Library.
- ONU. (2017). *World Water Development Report*. Estados Unidos: World Water Development Report.
- Pirajan J. C. (2007). *Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones*. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.
- Rivera, V. (1993). *Flúor: Potenciales efectos adversos*. Chil. Pediatr.
- SENAGUA. (2012). *Diagnóstico de las estadísticas del agua en Ecuador*. Quito: NA.
- Tovar, L. (2014). *Preparación y modificación de carbones de hueso para la remoción de fluoruros en solución acuosa*. San Luis Potosí, Mexico: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Trejo Vázquez, H. M. (2004). *Estado del arte de la remoción de fluoruros en agua*. Mexico: Conciencia Tecnológica .
- V.K. Gupta, J. C. (2009). *Low-cost adsorbents: Growing*. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39 .
- Vazquez, M. T. (1981). *Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos químicos*. España: Materiales de Construcción.
- Yoval, L. S. (2008). *Potencial zeta como una herramienta para determinar la aglomeración de las partículas en la reducción del volumen del lodo a disponer*. Morelos: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

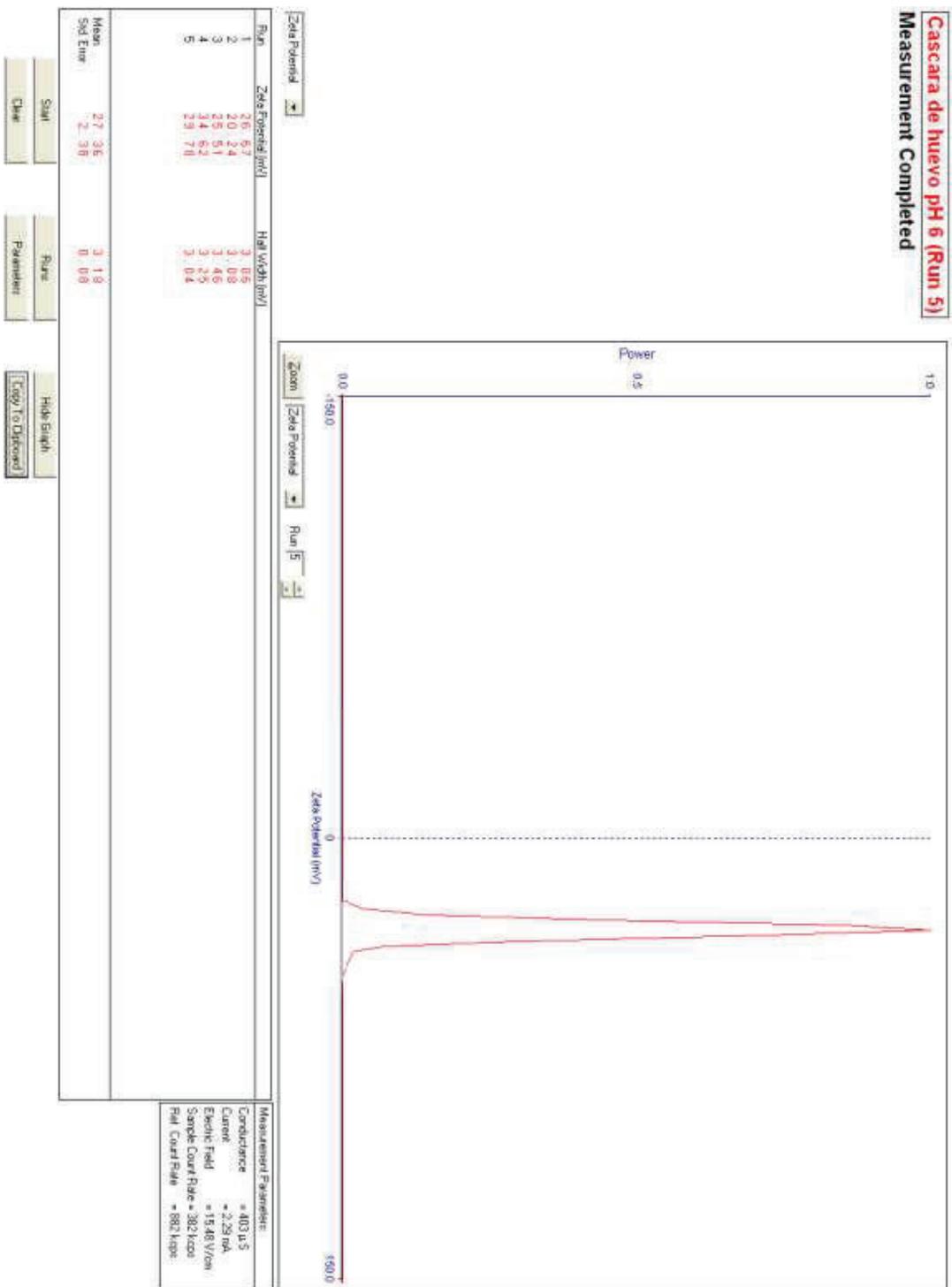
ANEXOS

ANEXO No.1
POTENCIAL ZETA PARA DIFERENTES pH

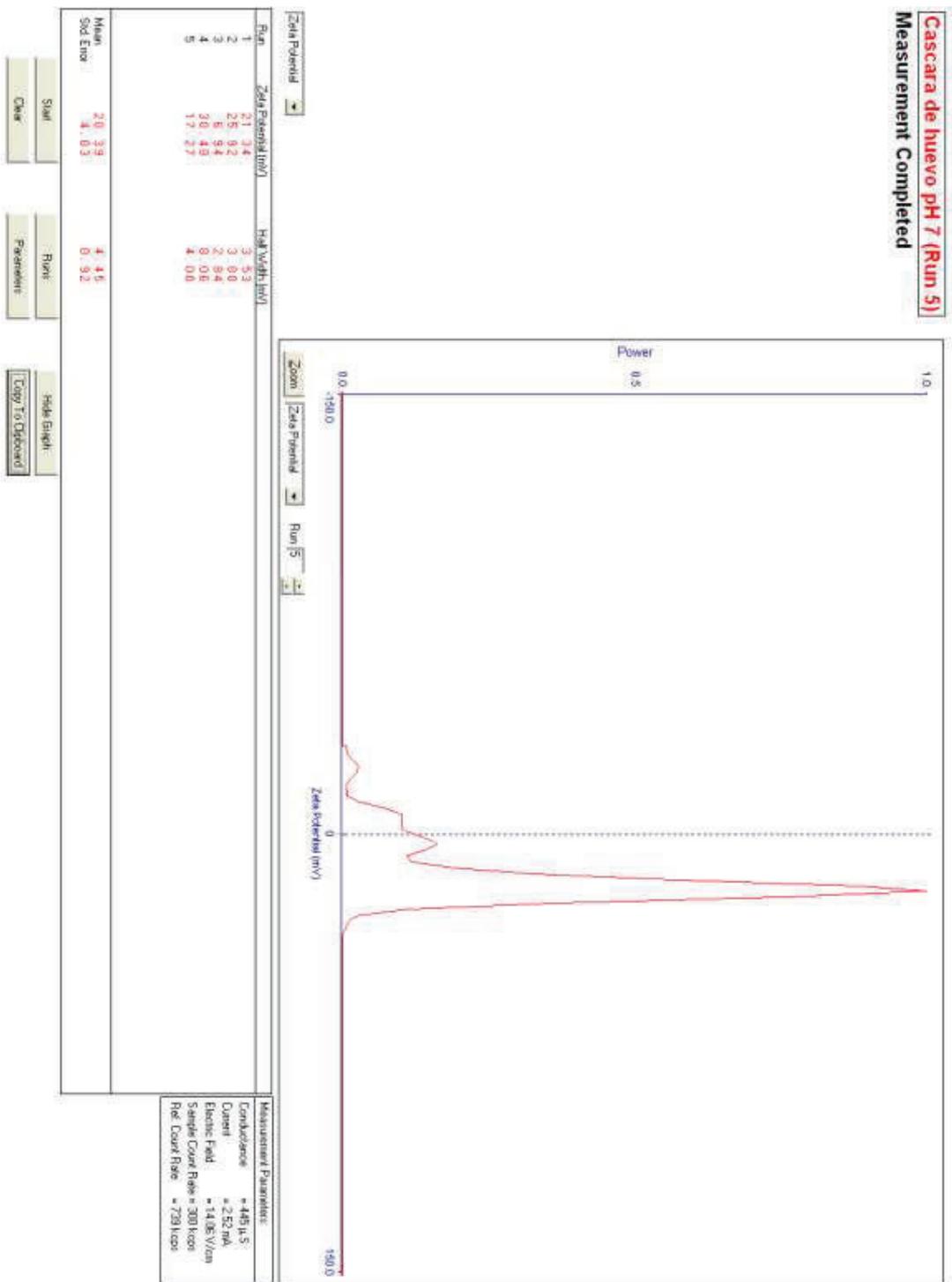
a) Potencial zeta a pH 5.



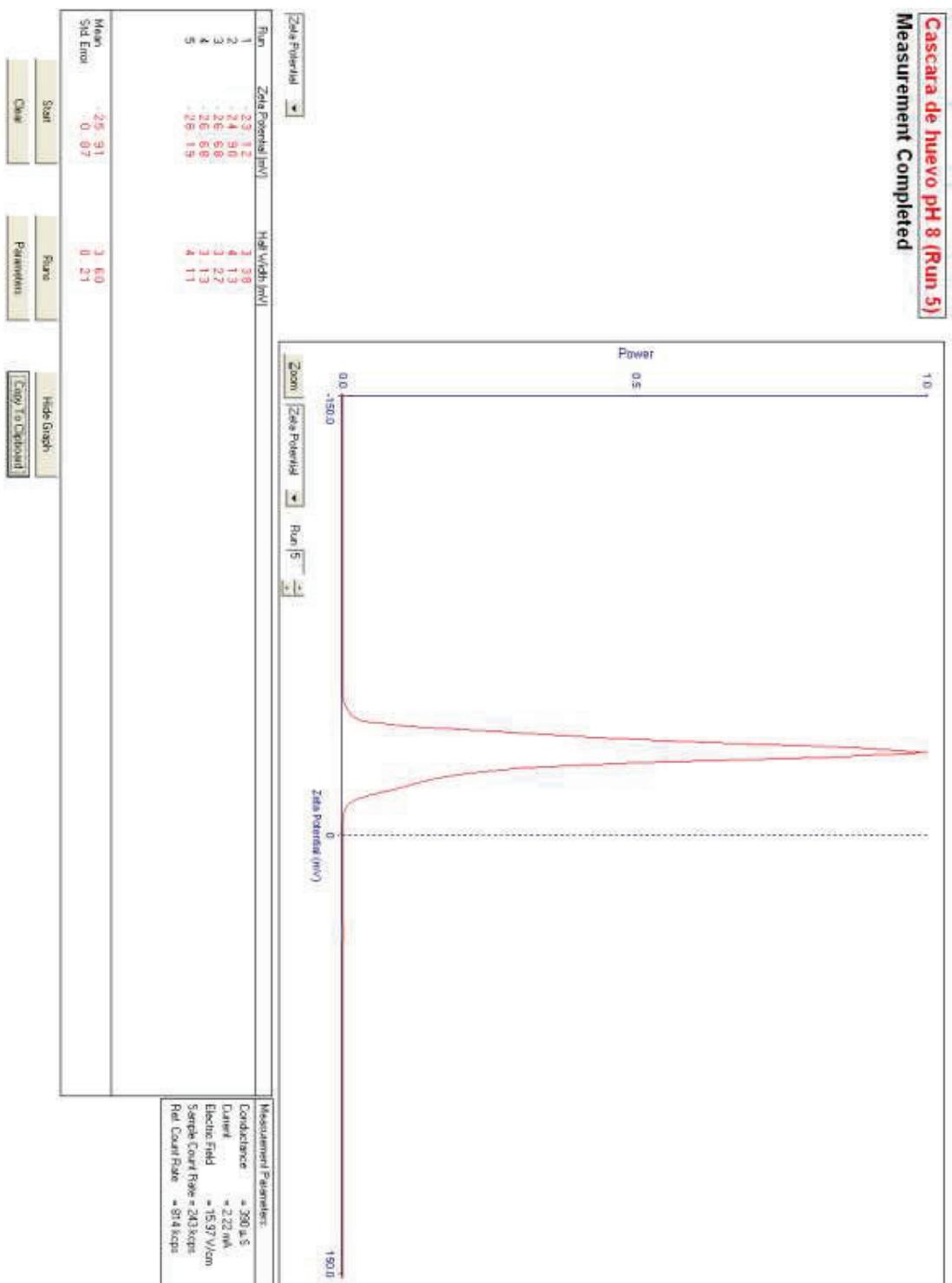
b) Potencial zeta a pH 6.



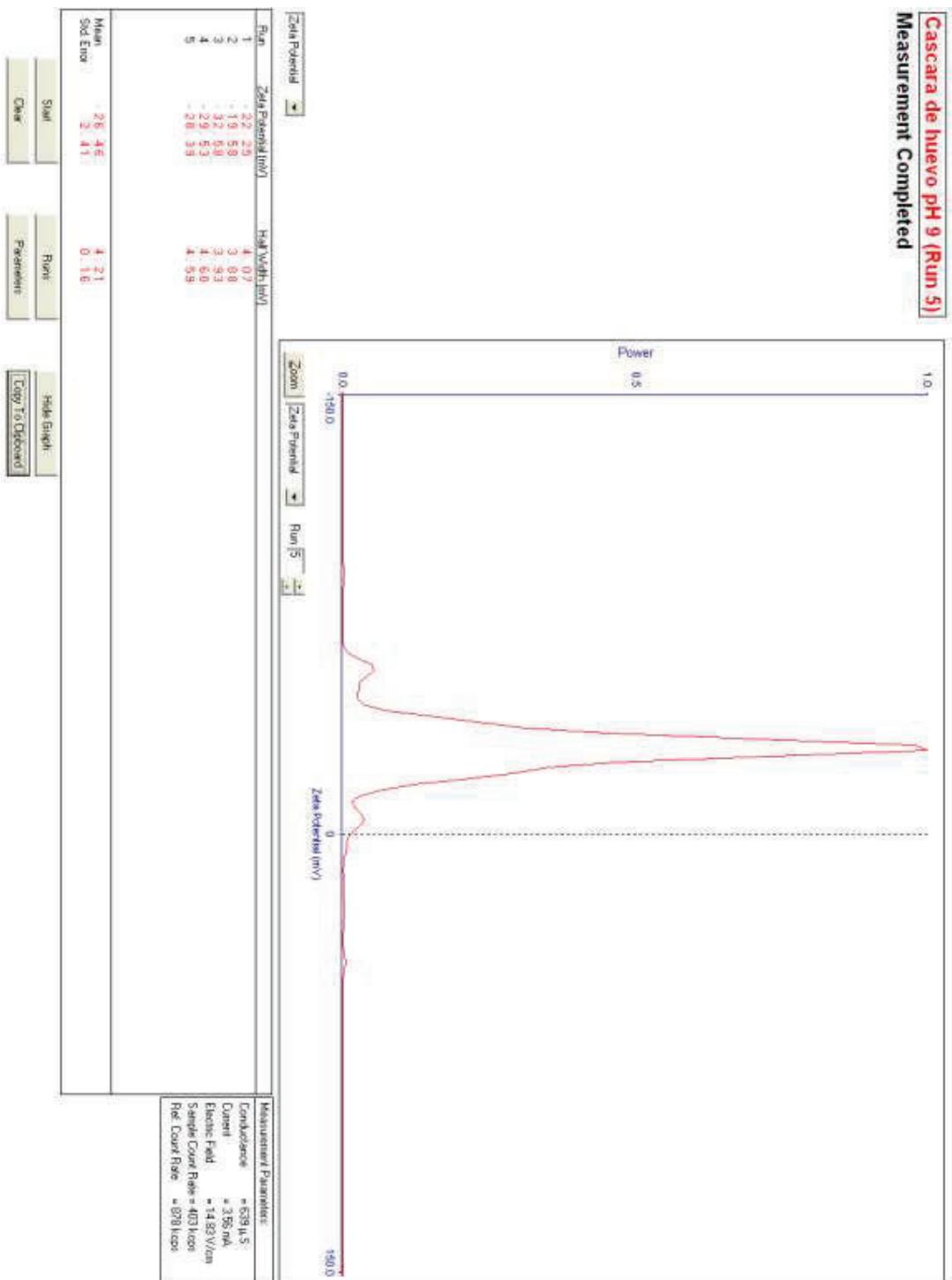
c) Potencial zeta a pH 7



d) Potencial zeta a pH 8



e) Potencial zeta a pH 9.



ANEXO No. 2.
DATOS EXPERIMENTALES DE LOS MODELOS ISOTERMICOS DE
LANGMUIR Y FREUNDLICH.

a) Datos experimentales del tiempo de equilibrio.

Tiempo (Minutos)	Fluoruro Final (mg/l)	qe (mg/g)	% Remoción
0	1,00	0,00	0,00
20	0,84	0,10	14,59
40	0,83	0,10	15,54
60	0,74	0,16	24,18
80	0,71	0,18	27,62
100	0,69	0,20	30,08
120	0,69	0,20	30,08
140	0,69	0,20	30,08
160	0,69	0,20	30,08

b) Datos experimentales de condiciones de equilibrio para la construcción de isotermas de adsorción.

Masa de adsorbente (g)	Fluoruro inicial (mg/l)	Fluoruro final (mg/l)	qe (mg/g)	% Remoción
1,5007	10,00	8,40	1,0662	16,00
1,5003	8,00	6,50	0,9998	18,75
1,5002	6,00	4,70	0,8666	21,66
1,5001	4,00	2,70	0,8666	32,50
1,5008	2,00	1,30	0,4664	35,00
1,5010	1,00	0,60	0,2665	40,00

c) Datos experimentales linealizados de modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich.

LANGMUIR	
1/Ce (l/mg)	1/qe (g/mg)
0,119	0,938
0,154	1,000
0,213	1,154
0,370	1,154
0,769	2,143
1,667	3,750

FREUNDLICH	
log Ce	log qe
0,924	0,028
0,813	0,000
0,672	-0,062
0,431	-0,062
0,114	-0,331
-0,222	-0,574

ANEXO No. 3
DATOS EXPERIMENTALES DE LAS VARIABLES DE ADSORCION APLICADAS.

a) Variable pH.

Masa de adsorbente (g)	pH	Fluoruro inicial (mg/l)	Fluoruro final (mg/l)	qe (mg/g)	% Remoción
10,0004	4	2,2	1,56	0,0640	29,09
10,0001	5	2,2	1,42	0,0780	35,45
10,0007	6	2,2	1,38	0,0820	37,27
10,0000	7	2,2	1,48	0,0720	32,72

b) Variable dosis de adsorbente.

Masa de adsorbente (g)	Fluoruro inicial (mg/l)	Fluoruro final (mg/l)	qe (mg/g)	% Remoción
2,0001	2,2	1,64	0,2800	25,45
4,0005	2,2	1,52	0,1700	30,90
6,0003	2,2	1,46	0,1233	33,63
7,9998	2,2	1,37	0,1038	37,72
10,0041	2,2	1,31	0,0890	40,45
12,0003	2,2	1,32	0,0733	40,00
14,0009	2,2	1,31	0,0636	40,45
16,0013	2,2	1,31	0,0556	40,45

c) Variable tamaño de partícula.

Masa de adsorbente (g)	Tamaño de partícula (μm)	Fluoruro inicial (mg/l)	Fluoruro final (mg/l)	qe (mg/g)	% Remoción
10,0004	425	2,2	1,57	0,0630	28,63
10,0021	300	2,2	1,30	0,0895	40,68
10,0009	250	2,2	1,17	0,1025	46,59

d) Variable tiempo de contacto.

Masa de adsorbente (g)	Tiempo (Minutos)	Fluoruro inicial (mg/l)	Fluoruro final (mg/l)	qe (mg/g)	% Remoción
10,0004	0	2,2000	2,2	0,0000	0,00

10,0019	20	2,2	1,65	0,0550	25,00
10,0009	40	2,2	1,32	0,0880	40,00
10,0007	60	2,2	1,18	0,1020	46,36
10,0005	80	2,2	0,96	0,1240	56,36
10,0004	100	2,2	0,59	0,1610	73,18
10,0014	120	2,2	0,60	0,1600	72,72
10,0009	180	2,2	0,59	0,1610	73,18

e) Variable fluoruro inicial.

Masa de adsorbente (g)	Fluoruro inicial (mg/l)	Fluoruro final (mg/l)	qe (mg/g)	% Remoción
10,0008	1,7	0,39	0,1310	77,05
10,0004	1,9	0,41	0,1490	78,42
10,0021	2,1	0,43	0,1666	79,36
10,0009	2,3	0,48	0,1820	79,13
9,9992	2,5	0,48	0,2013	80,53
10,0004	2,7	0,50	0,2200	81,48
10,0004	3,0	0,59	0,2410	80,33
10,0015	3,5	0,67	0,2823	80,66
10,0001	4,0	0,70	0,3300	82,50
10,0012	4,5	0,75	0,3743	83,18
10,0008	5,0	0,79	0,4206	84,13