

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL**

**ESTUDIO DE DOS SISTEMAS DE REMOCIÓN DE FLUORUROS  
PARA SU APLICACIÓN EN ZONAS ANDINAS: ALÚMINA  
ACTIVADA Y BENTONITA MODIFICADA.**

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

**RITHA PAOLA ASQUI GRANDA.**

pao\_laritha@hotmail.com

**Director: MSc. Nathalia Teresa Valencia Bonilla.**

nathalia.valencia@epn.edu.ec

**QUITO, FEBRERO 2018**

## DECLARACIÓN

Yo, Ritha Paola Asqui Granda, 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.

---

**RITHA PAOLA ASQUI GRANDA**



## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Ritha Paola Asqui Granda, bajo mi supervisión.

---

**MSc. NATHALIA TERESA VALENCIA BONILLA.**

**DIRECTOR DEL PROYECTO**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, agradezco a Dios, por haberme dado salud, vida, y una familia a la que quiero mucho.

A mis padres Jorge y Rosa, por el cariño y apoyo a lo largo de mi vida; en especial en los momentos más difíciles.

A la Ingeniera Nathalia Valencia por brindarme su apoyo y conocimiento en la realización del presente trabajo y a lo largo de mi formación académica

A la Escuela Politécnica Nacional por brindarme los conocimientos necesarios para realizar el presente trabajo de titulación.

Al Centro de Investigaciones y Control Ambiental (CICAM), por permitirme usar sus instalaciones para realizar este trabajo.

## DEDICATORIA

A mis padres. En especial a mi hijo Emiliano, quien alegra mi vida.

## CONTENIDO

DECLARACIÓN .....	II
CERTIFICACIÓN .....	III
AGRADECIMIENTOS .....	IV
DEDICATORIA .....	V
CONTENIDO .....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS .....	IX
ÍNDICE DE TABLAS .....	XI
SIMBOLOGÍA Y SIGLAS .....	XIII
RESUMEN .....	XIV
ABSTRACT .....	XV
PRESENTACIÓN .....	XVI
CAPÍTULO 1 .....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	2
1.2 OBJETIVOS .....	4
1.2.1 OBJETIVO GENERAL .....	4
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
1.3 ALCANCE .....	5
1.4 JUSTIFICACIÓN .....	5
CAPÍTULO 2 .....	6
MARCO TEÓRICO .....	6
2.1 FLÚOR Y FLUORUROS EN EL AGUA SUBTERRANEA .....	8
2.2 EFECTOS DEL FLÚOR EN LA SALUD HUMANA .....	9
2.2.1 FLUOROSIS DENTAL .....	10
2.2.2 FLUOROSIS ESQUELÉTICA .....	12
2.3 ALTERNATIVAS DE REMOCIÓN DE FLÚOR EN EL AGUA .....	13
2.3.1 MÉTODO DE COAGULACIÓN- PRECIPITACIÓN .....	13
2.3.2 MÉTODOS BASADOS EN MEMBRANAS .....	14
2.3.3 MÉTODOS DE INTERCAMBIO IÓNICO .....	15

2.3.4	ADSORCIÓN.....	15
2.3.5	VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE MÉTODOS CONVENCIONALES PARA REMOVER FLUORUROS.....	26
2.4	AGUA POTABLE – NORMATIVA.....	26
	CAPÍTULO 3.....	30
	METODOLOGÍA.....	30
3.1	ACTIVACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES.....	30
3.1.1	ALÚMINA ACTIVADA (AA).....	30
3.1.2	BENTONITA MODIFICADA (BM).....	30
3.2	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES.....	31
3.2.1	CARGA SUPERFICIAL.....	31
3.3	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.....	33
3.3.1	TIEMPO DE EQUILIBRIO.....	34
3.3.2	ISOTERMA DE ADSORCIÓN.....	36
3.4	PRUEBAS EN DISCONTINUO.....	37
3.5	CONSTRUCCIÓN DE LOS REACTORES PARA PUEBAS CON FLUJO CONTINUO.....	38
3.5.1	OPERACIÓN Y MONITOREO DEL REACTOR.....	38
	CAPÍTULO 4.....	39
	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	39
4.1	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	39
4.1.1	ALÚMINA ACTIVADA (AA).....	39
4.1.2	PRUEBAS EN DISCONTINUO.....	49
4.1.3	PRUEBAS EN CONTINUO.....	51
4.1.4	BENTONITA MODIFICADA (BM).....	52
4.1.5	PRUEBAS EN DISCONTINUO.....	62
4.1.6	PRUEBAS EN CONTINUO.....	62
4.2	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	63
4.2.1	COMPARACIÓN DE EFICIENCIAS DE REMOCIÓN DE FLUORUROS.....	63
4.2.2	COMPARACIÓN DE TIEMPOS DE CONTACTO.....	65

4.2.3 ANÁLISIS ECONÓMICO.....	66
CAPÍTULO 5.....	69
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	69
5.1 CONCLUSIONES.....	69
5.2 RECOMENDACIONES.....	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
ANEXOS.....	76

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 DISPONIBILIDAD DE AGUA DULCE EN EL MUNDO.....	6
FIGURA 2.2 a) DISPONIBILIDAD DE AGUA POR HABITANTE EN LAS CUENCAS DE AMÉRICA LATINA Y EL CARIBE. b) POBLACIÓN CON ACCESO AL AGUA POTABLE EN AMÉRICA LATINA Y EL CARIBE. ....	7
FIGURA 2.3. EFECTOS DE FLUOROSIS ESQUÉLETICA.....	12
FIGURA 2.4 CURVA TÍPICA DE RUPTURA.....	22
FIGURA 4.1 ALÚMINA ACTIVADA (AA).....	39
FIGURA 4.2 PUNTO DE CARGA CERO DE ALÚMINA ACTIVADA. ....	40
FIGURA 4.3 FOTOMICROFOTOGRAFÍA DE ALÚMINA ACTIVADA A DIFERENTES ESCALAS. ....	42
FIGURA 4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PARA ALÚMINA ACTIVADA (AA).....	43
FIGURA 4.5 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ALÚMINA ACTIVADA (AA) EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS.....	45
FIGURA 4.6 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ALÚMINA ACTIVADA (AA) EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS (8 PUNTOS)..	45
FIGURA 4.7 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ALUMINA ACTIVADA (AA) EN FUNCIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS. ....	46
FIGURA 4.8 DATOS DE EQUILIBRIO PARA ALÚMINA ACTIVADA (AA) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS. ....	47
FIGURA 4.9 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR PARA ALÚMINA ACTIVADA (AA) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.....	48
FIGURA 4.10 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA ALÚMINA ACTIVADA (AA) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS. ....	48
FIGURA 4.11 CURVA DE RUPTURA DE ALÚMINA ACTIVADA (AA) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS. ....	51
FIGURA 4.12 OBTENCIÓN DE BENTONITA MODIFICADA (BM).....	52
FIGURA 4.13 PUNTO DE CARGA CERO PARA BENTONITA MODIFICADA (BM).....	53

FIGURA 4.14 FOTOMICROFOTOGRAFÍA DE BENTONITA MODIFICADA (BM) A DIFERENTES ESCALAS. ....	55
FIGURA 4.15 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PARA BENTONITA MODIFICADA (BM). ....	56
FIGURA 4.16 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE BENTONITA MODIFICADA (BM) EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACION INICIAL DE FLUORUROS. ....	58
FIGURA 4.17 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE BENTONITA MODIFICADA (BM) EN FUNCIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS. ....	59
FIGURA 4.18 DATOS DE EQUILIBRIO DE LA BENTONITA MODIFICADA (BM) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS. ....	59
FIGURA 4.19 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR PARA BENTONITA MODIFICADA (BM) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS. ....	60
FIGURA 4.20 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA BENTONITA MODIFICADA (BM) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS. ....	61
FIGURA 4.21 CURVA DE RUPTURA DE BENTONITA MODIFICADA (BM) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS. ....	63



## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1. CONCENTRACIÓN DE FLUORUROS EN EL AGUA. ....	9
TABLA 2.2. CLASIFICACIÓN DE FLUOROSIS DENTAL. ....	11
TABLA 2.3 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE ADSORCIÓN FÍSICA Y QUÍMICA. ....	17
TABLA 2.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE DIFERENTES TECNOLOGÍAS DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. ....	27
TABLA 2.5. REQUISITOS DE ECUADOR PARA EL AGUA POTABLE SEGÚN NTE INEN 1108. ....	29
TABLA 3.1 CONDICIONES PARA OBTENER EL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE LA ALÚMINA ACTIVADA (AA) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.....	35
TABLA 3.2 CONDICIONES PARA OBTENER EL TIEMPO EQUILIBRIO DE BENTONITA MODIFICADA (BM) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS. ....	35
TABLA 3.3 DATOS PARA ISOTERMA DE ALÚMINA ACTIVADA. ....	36
TABLA 3.4 DATOS PARA ISOTERMA DE BENTONITA MODIFICADA. ....	37
TABLA 4.1 VALORES DE POTENCIAL ZETA PARA ALÚMINA ACTIVADA (AA) A DIFERENTE pH.....	40
TABLA 4.2 VALORES EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR EL TIEMPO DE EQUILIBRIO CON ALÚMINA ACTIVADA (AA) PARA LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ....	44
TABLA 4.3 CORRELACIÓN LINEAL DE ISOTERMAS LINEALIZADOS DE ALÚMINA ACTIVADA (AA). ....	49
TABLA 4.4 PARÁMETROS RELEVANTES DEL AGUA DE ABASTECIMIENTO A TRATAR. ....	50
TABLA 4.5 RESULTADOS DE ADSORCIÓN CON ALÚMINA ACTIVADA (AA) PARA AGUA DE ABASTECIMIENTO.....	50
TABLA 4. 6 VALORES DE POTENCIAL ZETA PARA BENTONITA MODIFICADA (bm) A DIFERENTE pH.....	53

TABLA 4.7 VALORES EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR EL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE BENTONITA MODIFICADA (BM) PARA LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ....	57
TABLA 4.8 CORRELACIÓN LINEAL DE ISOTERMAS LINEALIZADOS DE BENTONITA MODIFICADA (BM).....	61
TABLA 4.9 RESULTADOS DE ADSORCIÓN CON BENTONITA MODIFICADA (BM) PARA AGUA DE ABASTECIMIENTO. ....	62
TABLA 4.10 COTIZACIÓN DE PRODUCTOS A USAR EN OBTENCIÓN DE ALÚMINA ACTIVADA.....	66
TABLA 4.11 COTIZACIONES DE PRODUCTOS A USAR EN OBTENCIÓN DE BENTONITA MODIFICADA. ....	67

## SIMBOLOGÍA Y SIGLAS

<b>AA</b>	Alúmina activada
<b>BM</b>	Bentonita Modificada
<b>BS</b>	Bentonita sin Modificar
<b>Ce</b>	Concentración de equilibrio (mg/l)
<b>Cf</b>	Concentración final de fluoruro (mg/l)
<b>Co</b>	Concentración inicial de fluoruro (mg/l)
<b>CEPAL</b>	Comisión Económica para América Latina y el Caribe.
<b>ENOHSA</b>	Ente Nacional de Obras Hídricas de Saneamiento
<b>FAO</b>	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
<b>FTIR</b>	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
<b>INEN</b>	Instituto Ecuatoriano de Normalización
<b>K</b>	Constante de Langmuir (l/mg).
<b>k</b>	Constante de la isoterma de Freundlich $(\frac{mg}{g})(\frac{l}{g})^{\frac{1}{n}}$
<b>MAE</b>	Ministerio del Ambiente del Ecuador
<b>n</b>	Constante de la isoterma de Freundlich.
<b>NTE</b>	Norma Técnica Ecuatoriana
<b>OMS</b>	Organización Mundial de la Salud
<b>ONU</b>	Organización de la Naciones Unidas
<b>qe</b>	Capacidad de adsorción (mg/g)
<b>q<sub>max</sub></b>	Capacidad de adsorción máxima (mg/g).
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido

## RESUMEN

Con el fin de brindar alternativas de remoción de fluoruros en el agua de consumo, se plantea en el presente proyecto de titulación, el estudio de alúmina activada y bentonita modificada. La alúmina activada se obtiene mediante la calcinación de hidróxido de aluminio durante 4 horas a una temperatura de 550°C, mientras que la bentonita, es modificada mediante impregnación con cloruro de magnesio, a fin de mejorar sus características adsorbentes.

Los compuestos obtenidos son caracterizados mediante ensayos como: punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$ ), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), y Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Se estudia estos dos adsorbentes en reactores en discontinuo y continuo. En el primer caso se usa volúmenes de 500 mL, para estudiar el tiempo de equilibrio, isotermas de adsorción y finalmente dosificación de adsorbente aplicado en un caso real. Obteniéndose para alúmina activada y bentonita modificada, tiempos de equilibrio de 30 y 45 minutos, respectivamente; un comportamiento de acuerdo con la isoterma de Langmuir en ambos casos, y una dosis óptima de 3 g /L para alúmina activada.

Adicionalmente, para la evaluación en flujo continuo, se construyeron dos reactores, mismos que fueron empacados con 10 gramos de alúmina activada (AA) y 22,3 gramos de bentonita modificada (BM), cada uno alimentado con un caudal de 6 mL/min y obteniéndose un tiempo de ruptura de 10 horas para AA y 8 horas para BM. El tiempo de saturación registrado fue de 13 horas para AA y 9,5 horas para BM.

**Palabras clave:** alúmina activada, bentonita modificada, fluoruros, adsorción, aguas subterráneas.

## ABSTRACT

In order to provide alternatives for the removal of fluoride in drinking water, this final degree project is presented to study activated alumina and modified bentonite. The activated alumina is obtained by calcination of aluminum hydroxide during 4 hours at a temperature of 550 ° C. The bentonite is modified by impregnation with magnesium chloride in order to improve its adsorbent characteristics.

The compounds obtained are characterized by Zero Load Point (pH ZLP), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

These two adsorbents are studied applied in discontinuous and continuous reactors. In the first case, volumes of 500 milliliters are used to calculate the time of equilibrium, isotherms of adsorption and a dosage of adsorbent applied in a real case. As a result, it was obtained for activated alumina and modified bentonite, equilibrium times of 30 for the former and 45 minutes for the latter; a behavior according to the Langmuir isotherm in both cases, and an optimum dosage of 3 g / L for activated alumina.

Additionally, two reactors were built, which were packed with 10 grams of activated alumina and 22,3 grams of modified bentonite, each one; these were fed with a flow rate of 6 mL / min; resulting a break time of 7, 7 hours for AA and 9.2 hours for BM, additionally, the saturation times of 11.30 hours for AA and 12 hours for BM were obtained.

**Keywords:** activated alumina, modified bentonite, fluorides, adsorption, groundwater.

## PRESENTACIÓN

El presente trabajo está distribuido en cinco capítulos, expuestos a continuación.

En el **Capítulo 1**, se tiene una breve introducción del estudio, seguido del planteamiento de problema, los objetivos establecidos, el alcance y justificación.

En el **Capítulo 2**, se expone el marco teórico que envuelve el estudio, de manera más detallada; el flúor y los fluoruros en el ambiente, sus efectos en la salud; así como alternativas de remoción para poder alcanzar normativas nacionales e internacionales.

En el **Capítulo 3**, se aborda la metodología empleada para remover fluoruros del agua de abastecimiento; detallándose los pasos seguidos.

En el **Capítulo 4**, se expone los resultados obtenidos, eficiencias de remoción en agua de abastecimiento, y finalmente la elección de la mejor alternativa.

En el **Capítulo 5**, se expone las conclusiones y recomendaciones, producto de este estudio.

En el apartado **Anexos**, se puede apreciar resultados más detallados del presente estudio.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de agua dulce en el planeta es del 2,5% del total (el resto es agua salada), por esta razón su conservación y preservación es trascendental. En varias partes del mundo el uso de aguas subterráneas como agua de abastecimiento es común, debido a que son catalogadas como “aguas puras”, obteniéndolas de manantiales y pozos; con características variables (Meenakshi & Maheshwari, 2006).

Es común encontrar flúor de manera natural en aguas subterráneas como consecuencia de la lenta disolución de rocas y minerales que lo contienen, como es el caso de la fluorita y criolita. Aunque también se lo puede obtener de fuentes antropogénicas por el uso de pesticidas y fertilizantes que contengan este elemento (Yang, Jinyan, Zhang, & Yudong, 2017).

La presencia de fluoruros en el agua de abastecimiento es necesaria, debido a que en concentraciones mínimas contribuyen a la mineralización de los huesos e inhibe la acción de bacterias cariogénicas (Meenakshi & Maheshwari, 2006). Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el flúor se convierte en un contaminante del agua de abastecimiento, cuando su concentración es superior a 1,5 mg /L, debido a sus efectos perjudiciales en la salud (Yang, Jinyan, Zhang, & Yudong, 2017).

Particularmente en el Ecuador, varias comunidades en las provincias de Tungurahua, Cotopaxi, y Chimborazo, presentan niveles de fluoruros en el agua de abastecimiento, por encima del recomendado por entidades como la OMS y el establecido por la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1108.

En respuesta a esta problemática se han desarrollado varios métodos entorno a la eliminación del flúor del agua; incluyéndose, coagulación-precipitación, intercambio iónico, procesos con membranas y adsorción; siendo este último la mejor alternativa debido a su mayor accesibilidad y menor costo (Yang, Jinyan, Zhang, & Yudong, 2017).

En el presente trabajo con el fin de establecer bases para la implementación de sistemas de remoción de fluoruros en zonas andinas, se usan dos materiales adsorbentes efectivos en cuanto a la remoción de este contaminante, i) alúmina activada y ii) bentonita modificada, para ser probados en condiciones de temperatura característicos de la zona andina del Ecuador.

## **1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.**

La presencia de fluoruros en el agua de abastecimiento, presenta dos frentes ya que, si bien es cierto, la incorporación de flúor al cuerpo humano es beneficiosa (debido a la disminución en la incidencia de caries dental), su presencia también representa un problema si esta incorporación se la realiza en dosis superiores a las establecidas por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Los efectos provocados en la salud son principalmente fluorosis del esmalte dental y fluorosis esquelética, donde la magnitud y tipo de lesión, dependerá de la dosis y tiempo de exposición (Bonilla, 2002).

La presencia de altas concentraciones de fluoruros representa un gran inconveniente al momento de disponer de un agua para el consumo humano, debido a los efectos que su ingesta produce, documentándose casos como en Gaudiyan (India) en donde de los 300 habitantes que posee, 180 presentan daños óseos por la ingesta de agua con altas concentraciones de flúor (superior a 20 mg/L o ppm) (Rivera, 1993).



El uso de aguas subterráneas es común para el consumo humano, tanto en zonas urbanas como en rurales, cabe recalcar que este uso es mayor en países en vías de desarrollo, siendo vertientes y pozos profundos los más confiables (CONAGUA, 2011).

En el caso del Ecuador, los recursos subterráneos son poco conocidos, la información disponible es limitada; pese a esto, la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (1998), afirma que en la mayor parte del país existe agua subterránea dulce disponible, existiendo zonas en donde éste es el único recurso hídrico accesible, constituyéndose un elemento esencial para la seguridad alimentaria y el desarrollo de ecosistemas.

En el agua subterránea, el flúor se encuentra de manera natural y su concentración depende de las características geológicas, químicas y físicas del acuífero en específico, así como la porosidad y acidez del suelo y rocas, teniéndose concentraciones de fluoruros entre 1 mg/L a 35 mg/L (Meenakshi & Maheshwari, 2006).

La Organización Mundial de la Salud (OMS), recomienda el consumo de agua en concentraciones óptimas de fluoruros, entre 0,7 a 1,2 mg/L, a fin de disminuir la incidencia de caries dental en la población, ya que la adición de fluoruros proporcionará mayor dureza a los dientes, haciéndolos más resistentes a la acción de los ácidos, e inhibiendo el metabolismo y adhesión de bacterias cariogénicas; por lo que se ha determinado como límite máximo 1,5 mg  $F^-$ /L, valor que se repite en la Norma Técnica Ecuatoriana INEN 1108:2011, norma que fija concentraciones seguras en un agua de consumo humano.

El exceso de fluoruros en el agua de consumo se puede corregir; en algunos casos cambiando la ubicación o profundidad de la fuente, y en otros que esto no sea posible, se opta por un tratamiento correctivo. Este tratamiento no debe retirar todo

el contenido de flúor del agua, sólo debe retirar el exceso de manera que el agua tratada cumpla con la concentración requerida (ENOHSA, s.f)

En las zonas andinas de nuestro país, es común el aprovechamiento de las aguas subterráneas para abastecimiento de las comunidades, convirtiéndose en un recurso esencial para la seguridad alimentaria, por lo que, si el agua está contaminada o alguno de sus parámetros no cumple las normas establecidas, se constituye una amenaza para la población (CEPAL, 1998)

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 OBJETIVO GENERAL**

Determinar las eficiencias de remoción de fluoruros en el agua de abastecimiento mediante modelos experimentales de la alúmina activada y bentonita modificada para su aplicación en zonas andinas.

### **1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Activar hidróxido de aluminio y modificar bentonita, mediante calcinación, a fin de mejorar la capacidad de adsorción de fluoruros.
- Obtener la isoterma de adsorción de los materiales mediante ensayos experimentales, para determinar el mecanismo de adsorción respectivo.
- Determinar la influencia del tiempo de contacto en la remoción de fluoruros, mediante monitoreo experimental, con el fin de analizar tiempos de contacto óptimos.

### 1.3 ALCANCE

Mediante el presente estudio se busca encontrar el material adsorbente más eficiente entre alúmina activada y bentonita modificada, a fin de aplicarlo en aguas de abastecimiento que contengan altas concentraciones de fluoruros (de hasta 5 mg  $F^-/L$ ) con el propósito de reducirlas, y así cumplan con la norma INEN 1108, que determina 1,5 mg de  $F^-/L$  como concentración máxima, con el fin de evitar afecciones a la salud de los pobladores.

### 1.4 JUSTIFICACIÓN

En el año de 1996 mediante el Programa Nacional de Fluoruración de la Sal de Consumo Humano, se dio a conocer que en Ecuador existen varias comunidades en las provincias de Tungurahua, Cotopaxi, y Chimborazo en donde los niveles de fluoruros en el agua de abastecimiento sobrepasan los niveles óptimos establecidos, teniéndose que el riesgo por fluorosis para estas provincias es de 10%, 11.3% y 48,65% respectivamente (MSP, 1996) .

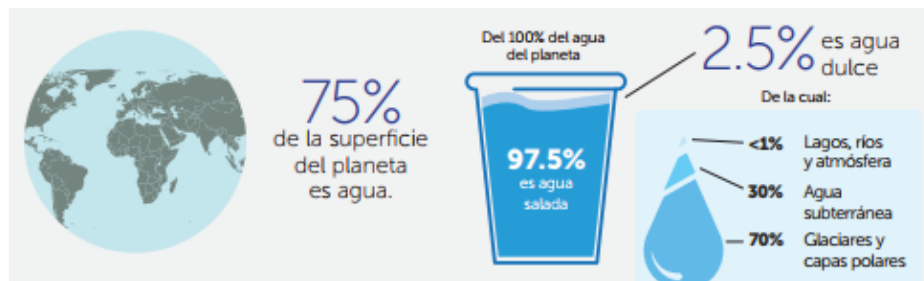
El encontrar en el país comunidades que consumen agua con elevadas concentraciones de fluoruros, debe ser motivo de preocupación, debido a las afecciones que su ingesta produce. Razón por la cual se justifica el realizar este estudio con el propósito de encontrar un método eficiente y rentable en la remoción de fluoruros en aguas de consumo humano.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

Según CONAGUA (2011), el 97,5 % del total de agua en la tierra es salada, encontrándose disponible en mares y océanos, teniéndose así, sólo el 2,5% del total, como agua dulce; de la cual el 70% se encuentra congelada; el 30% se la encuentra en el suelo y acuíferos profundos; y solamente una cantidad menor al 1% de esta agua dulce está presente en ríos, arroyos, lagunas, lagos, acuíferos y otros cuerpos superficiales, como se puede apreciar en la Figura 2.1.

**FIGURA 2.1 DISPONIBILIDAD DE AGUA DULCE EN EL MUNDO.**

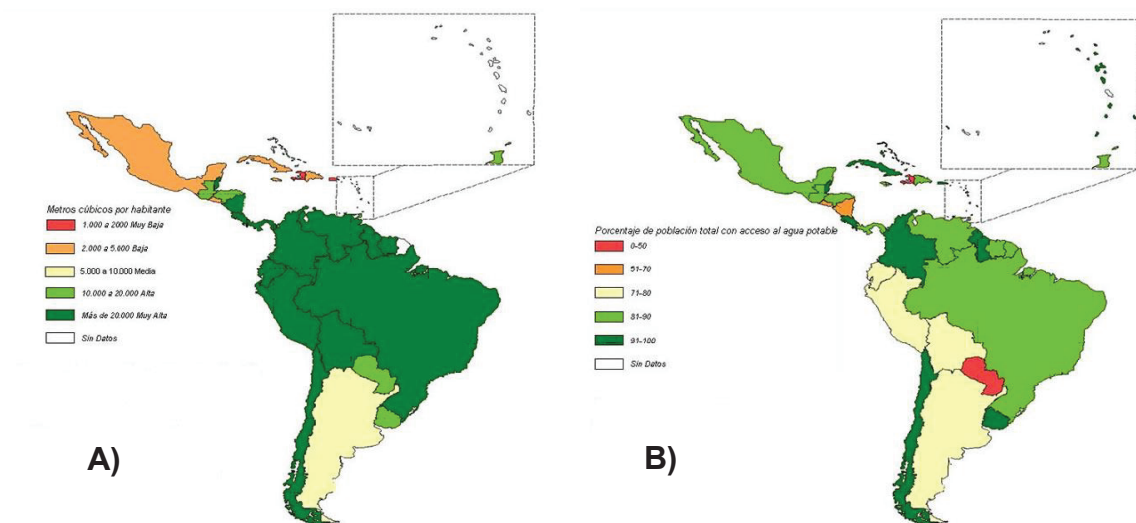


FUENTE: CONAGUA, 2011.

En el ciclo hidrológico mundial, los recursos hídricos renovables se estiman en  $42000 \text{ km}^3/\text{año}$ , de los cuales  $3900 \text{ km}^3$  se los obtiene de ríos y acuíferos: de esta cantidad  $2710 \text{ km}^3$  (70%) son destinados para riego, el 19% para la industria y el 11% para específico uso humano (FAO, 2012).

De acuerdo con TLA (2004), el 33% de los recursos hídricos renovables del planeta, pertenecen a América Latina, ya que alberga a los países con mayor disponibilidad de agua en el mundo, contando con  $3100 \text{ m}^3/\text{hab}/\text{año}$ , superando el promedio mundial, como se puede ver en la Figura 2.2 A. Aun así, teniendo estas cifras América Latina no asegura que todos sus habitantes reciban la cantidad adecuada de agua dulce, como se puede observar en la Figura 2.2 B.

**FIGURA 2.2 A) DISPONIBILIDAD DE AGUA POR HABITANTE EN LAS CUENCAS DE AMÉRICA LATINA Y EL CARIBE. B) POBLACIÓN CON ACCESO AL AGUA POTABLE EN AMÉRICA LATINA Y EL CARIBE.**



FUENTE: TLA, 2004.

Según UNESCO (2003) 2500 millones de personas a nivel mundial dependen de fuentes de aguas subterránea para satisfacer sus necesidades.

A pesar que la información sobre agua subterránea en el Ecuador es limitada, se conoce la existencia de suficientes fuentes de abastecimiento de agua dulce subterránea a lo largo del país, encontrándose acuíferos pequeños en los valles del Callejón Interandino, y los más abundantes en la cuenca del río Guayas y en el Oriente (CEPAL, 1998).

Este recurso ha sido poco estudiado, aunque se estima que posee un potencial de 10400  $hm^3$ /año, de los cuales apenas se aprovecha el 3% (MAGAP, 2011).

Si bien, el agua subterránea es más segura que el agua superficial no tratada, aunque algunos acuíferos poco profundos pueden estar contaminados, convirtiéndose en un peligro para la población (CEPAL, 1998).

La contaminación de agua subterránea se da cuando los contaminantes llegan al suelo y se desplazan hasta llegar a estas reservas, difundiéndose a un área mayor producto del movimiento del agua y la dispersión del acuífero.

La disponibilidad de agua subterránea se ve reducida por la contaminación a la que está expuesta, ya que las propiedades del acuífero son alteradas debido al contacto con residuos industriales, químicos, vertidos humanos o desechos agrícolas.

## 2.1 FLÚOR Y FLUORUROS EN EL AGUA SUBTERRANEA

El fluoruro ( $F^-$ ) está presente en el agua subterránea en concentraciones variables, las cuales están condicionadas por algunos factores como, el tipo de mineral de origen, el tiempo de residencia del agua en la roca, la fuerza iónica, la temperatura debido a la profundidad, y el pH (Huizar, 2015).

El ion fluoruro ( $F^-$ ) es uno de los principales contaminantes inorgánicos de aguas subterráneas en el mundo, debido a su elevada electronegatividad, nunca se lo encuentra en la naturaleza en forma elemental, comúnmente se lo tiene en forma de anión fluoruro fuertemente atraído por cationes, teniéndose que los compuestos fluorados más comunes en rocas son i) sellaíta ( $MgF_2$ ), ii) fluorita ( $CaF_2$ ), iii) criolita ( $Na_3AlF_6$ ) y iv) fluorapatita ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ).

En aguas superficiales la concentración de fluoruros varía de acuerdo al lugar, teniéndose una concentración que oscila entre 0,01 y 0,3 mg  $F^-/L$  para aguas dulces, mientras que el agua marina presenta concentraciones que van de 1,2 a 1,5 mg  $F^-/L$ , como se puede observar en la Tabla 2.1. Comúnmente se considera que la concentración de fluoruros en el agua es menor a 1mg  $F^-/L$ , y en el organismo en menos de 0,01% de su masa (Godoy, 2003).

**TABLA 2.1. CONCENTRACIÓN DE FLUORUROS EN EL AGUA.**

	<b>Agua Dulce</b>	<b>Agua Salada</b>
Concentración de fluoruros (mg/L).	0,01 a 0,3	1,2 a 1,4

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

La concentración de fluoruros en el agua potable no fluorada, es decir a la que no se ha añadido fluoruros para prevenir la caries dental, es variable, ya que como se mencionó anteriormente, todo dependerá del entorno geológico del que proceda el agua, llegando a poseer niveles de hasta 2 mg  $F^-$ /L. Sin embargo, en zonas donde existe fluorosis endémica de esqueleto, estas concentraciones de fluoruros en el agua de abastecimiento pueden llegar hasta 35 mg  $F^-$ /L (Meenakshi & Maheshwari, 2006).

## **2.2 EFECTOS DEL FLÚOR EN LA SALUD HUMANA.**

El flúor ( $F^-$ ) es un elemento importante para la salud humana, el cual se puede incorporar en forma de fluoruro ( $F^-$ ) principalmente por la ingesta de agua subterránea (Huizar, 2015).

Los fluoruros contenidos en el agua ingerida se absorben casi totalmente (95-97%), una vez absorbidos pasan a la sangre y se difunden a los tejidos, fijándose específicamente en los calcificados (Gómez, Gómez & Martín, 2002).

Aproximadamente el 99% de flúor corporal total está presente en el hueso y el esmalte dental, donde el ion hidroxilo es sustituido por el ion fluoruro, formando fluorapatita un componente menos soluble al ataque del ácido de las caries y más estable que la hidroxiapatita (Meenakshi & Maheshwari, 2006).

## 2.2.1 FLUOROSIS DENTAL.

### 2.2.1.1 *En el diente formado y erupcionado.*

Es la forma de actuar de las pastas de dientes fluoradas, geles fluorados, enjuagues bucales fluorados, etc. Se da por la presencia de flúor próximo a la superficie del diente la cual reduce su solubilidad confiriéndoles mayor dureza, haciéndole más fuerte a la acción de ácido y por lo tanto inicio de caries, ya que actúa sobre las bacterias cariogénicas inhibiendo su metabolismo y adhesión (Gómez, Gómez & Martín, 2002).

### 2.2.1.2 *En el diente en formación.*







En un diente en formación la mayor parte de los iones fluoruro se incorporan a la red cristalina de hidroxiapatita, propia de su estructura. Esta incorporación de fluoruros se la realiza a través de la pulpa dentaria, donde el ameloblasto ( la célula formadora de esmalte) sintetiza una matriz proteica que se calcifica (esmalte), por lo mismo si se ingiere altas concentraciones de fluoruros, éste interferirá en el metabolismo del ameloblasto generando una matriz defectuosa lo que produce un esmalte defectuoso que va desde la aparición de líneas blancas muy delgadas, hasta defectos estructurales graves, como se puede ver en la Tabla 2.2, apareciendo una entidad patológica conocida como “fluorosis dental”, . Por esta razón nunca se dará fluorosis dental cuando el esmalte este formado (Gómez, Gómez & Martín, 2002).

Para que se produzca fluorosis dental es necesario cumplir con estas condiciones:

- Consumir agua con excesiva cantidad de fluoruros (superior a 1,5 mg/L) de manera prolongada.
- El consumo debe coincidir con la etapa de formación del diente (desde etapa gestante hasta 8 años de edad).



TABLA 2.2. CLASIFICACIÓN DE FLUOROSIS DENTAL.

Valor	Categoría	Descripción	Imagen
0	Normal	El esmalte es liso, brillante y usualmente con un color blanco amarillento pálido	
1	Cuestionable	El esmalte muestra unas ligeras rayas blancas.	
2	Muy Leve	Se ven áreas opacas de color blanco disperso, pero en menos del 25% de la superficie del diente.	
3	Leve	La opacidad blanca del esmalte es más extensa, pero cubre menos del 50% del diente.	
4	Moderado	Desgaste marcado, con manchas marrones.	
5	Severa	Esmalte muy afectado, con morfología alterada, fosas y manchas marrones	

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

### 2.2.2 FLUOROSIS ESQUELÉTICA.

Este es el caso más grave de acumulación de fluoruros en el organismo debido a una exposición excesiva y prolongada, generando fracturas óseas. Se ha documentado casos en India y China en donde una ingesta de 14 mg  $F^-$ / día provoca estas afecciones; aunque otros estudios estiman 6 mg  $F^-$ / día como concentración suficiente para generar riesgos de efectos óseos (Godoy, 2003).

La afinidad de los fluoruros hacia tejidos calcificados es significativa, por su efecto de retención persistente y acumulativa en el hueso, llegando a ser mayor en organismos en crecimiento. El fluoruro se deposita especialmente en las articulaciones del cuello, rodilla, pelvis y huesos del hombro, produciendo dificultad para el movimiento. La fluorosis esquelética afecta tanto a niños como adultos, pero no se manifiesta fácilmente hasta que se alcanza una etapa avanzada, como se puede observar en la Figura 2.3.

**FIGURA 2.3. EFECTOS DE FLUOROSIS ESQUELÉTICA.**



FUENTE: Godoy, 2003.

Los síntomas de la fluorosis esquelética son similares a los de la artritis, es decir dolor esporádico, rigidez, quemazón, picazón, y hormigueo. La etapa avanzada de esta enfermedad es la osteoporosis en los huesos largos, y en las vértebras lesiones haciendo que la víctima pueda quedar lisiada (Meenakshi & Maheshwari, 2006).

La fluorosis dental y esquelética es irreversible, siendo la única medida preventiva evitar la excesiva ingesta de fluoruros (Teutli, 2014).

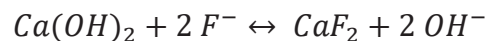
## **2.3 ALTERNATIVAS DE REMOCIÓN DE FLÚOR EN EL AGUA**

La defluorización del agua de consumo es la única opción para disminuir la incidencia de fluorosis en la población que consume agua con altas concentraciones de fluoruros.

A lo largo del tiempo se han desarrollado diferentes técnicas para remover fluoruros del agua de abastecimiento, pese a esto no se ha logrado un consenso sobre qué tipo de metodología es la más apropiada. Existiendo tecnologías que incluyen métodos de precipitación-coagulación, procesos basados en membranas, métodos de intercambio iónico, y finalmente métodos de adsorción, siendo los más usados estos últimos (Gómez, Pérez & Díaz, 2014).

### **2.3.1 MÉTODO DE COAGULACIÓN- PRECIPITACIÓN.**

En este método la adición de productos químicos es necesaria, predominando el uso de  $(Ca(OH)_2)$ , como coagulante fundamental, aunque también se suele usar alumbre, generándose en el primer caso la siguiente reacción:



El uso de la cal produce la precipitación del fluoruro presente en el agua en forma de difluoruro de calcio, obteniéndose iones hidroxilo, los cuales aumentan el pH del agua (Salazar, 2016).

La principal desventaja de este método es la necesidad de usar altas dosis de agentes precipitantes, debido a sus efectos secundarios nocivos para la salud.

### **2.3.2 MÉTODOS BASADOS EN MEMBRANAS.**

Los métodos basados en membranas son usados ampliamente debido a su alta eficiencia, según Gómez, Pérez & Díaz (2014), registran las siguientes características:

#### ***2.3.2.1 Osmosis inversa.***

Se remueven los fluoruros, mediante la aplicación de presión, para dirigir el agua a través de una membrana semipermeable selectiva en función del tamaño y carga eléctrica del ion. Este tipo de membranas pueden rechazar los contaminantes más pequeños e iones monovalentes. Actualmente se considera un proceso fiable ya que su técnica de diseño ha tenido una mejora progresiva convirtiéndolo en un proceso económicamente competitivo y muy fiable.

#### ***2.3.2.2 Nanofiltración.***

Similar al anterior, su diferencia radica en que se necesita menor presión debido a que las membranas poseen poros de mayor tamaño, lo cual es aplicable en fluoruros, ya que su elevada electronegatividad lo hace ser más hidratado que otros aniones como cloruros o nitratos.

#### ***2.3.2.3 Electrodialisis.***

Este tipo de membranas son de intercambio iónico en forma de láminas en las que se aplica una corriente eléctrica continua, a fin de separar contaminantes iónicos del agua.

Principalmente los factores que influyen en la selección de la membrana a utilizar son el coste, la recuperación, el rechazo, las características de agua a tratar y el tratamiento previo. La eficiencia del proceso se rige por las características del agua cruda, presión, temperatura y mantenimiento.

### **2.3.3 MÉTODOS DE INTERCAMBIO IÓNICO.**

Se elimina fluoruros usando resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas, que poseen grupos funcionales de amonio cuaternario. Existe una sustitución en la resina ya que los iones fluoruro poseen una gran electronegatividad y ocupan los sitios que los iones cloruros conservan, hasta que todos estos sitios estén ocupados, es decir hasta que la resina este saturada (Meenakshi & Maheshwari, 2006).

La regeneración de esta resina es posible mediante un lavado con una disolución sobresaturada de cloruro sódico, para que el fluoruro por su gran electronegatividad reaccione con el sodio y el cloruro vuelva a ocupar su sitio en la resina. Estos métodos llegan a eliminar del 90 al 95% de fluoruros, preservando el color y sabor del agua (Gómez, Perez, & Diaz, 2014).

### **2.3.4 ADSORCIÓN.**

El proceso de adsorción involucra la separación de solutos presentes en una fase líquida o gaseosa; para su posterior acumulación en la superficie de otra fase generalmente sólida y comúnmente porosa. Denominándose adsorbato al soluto que se separa, el cual puede ser un ion o molécula, y adsorbente al sólido sobre el cual ocurre esta adsorción.

La adsorción sólido-líquido se ve influenciada por dos aspectos; i) el carácter liofóbico del adsorbato por el disolvente, y ii) la afinidad del adsorbato por el adsorbente (Weber, 2003).

#### ***2.3.4.1 Tipos de Adsorción.***

De acuerdo a la fuerza que interactúe entre el adsorbente y el adsorbato, se tienen dos tipos principales de adsorción; i) adsorción física o fisisorción, en donde los enlaces entre las moléculas de adsorbato y adsorbente son débiles (fuerzas de Van der Waals); ii) adsorción química o quimisorción, en donde existe la formación de un enlace químico.

##### ***2.3.4.1.1 Adsorción física o fisisorción.***

Se da principalmente por fuerzas de Van der Waals. Este tipo de adsorción es absolutamente reversible, ya que las moléculas del adsorbente y adsorbato no comparten ni transfieren electrones; mantienen su individualidad; existiendo desorción a la misma temperatura, además de no ser específica, y tener un calor de adsorción bajo, comúnmente menor a 83 kJ/mol (García, 2014).

##### ***2.3.4.1.2 Adsorción química o quimisorción.***

Este tipo de adsorción se diferencia de la fisisorción ya que implica la formación de un enlace químico entre la molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente, además de ser un proceso específico. La adsorción tiene lugar en zonas específicas del adsorbente (sitios activos), provocando enlaces químicos, y generando así un proceso irreversible con calores de adsorción de entre 83 y 420 kJ/mol (García, 2014). La quimisorción es un proceso activado, es decir al aumentar la temperatura se favorece la adsorción.

Las principales diferencias entre adsorción química y adsorción física, se resume en la Tabla 2.3.

**TABLA 2.3 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE ADSORCIÓN FÍSICA Y QUÍMICA.**

<b>Propiedad</b>	<b>Adsorción Física</b>	<b>Adsorción Química</b>
Entalpía de adsorción	<83 KJ/mol	83-420 KJ/mol
Especificidad	Baja	Alta
Tipo de interacción	Fuerzas dispersivas	Enlaces químicos
Reversibilidad	Reversible	Irreversible
Control de reacción	Difusión	Reacción química

Elaboración: García, 2014.

#### **2.3.4.2 Cinética de Adsorción.**

Según Weber (2003), debido a que la adsorción ocurre en los sitios activos, el adsorbato necesita de cierto tiempo para movilizarse desde el seno de la fase líquida hasta los sitios activos. Es así que una vez en contacto el adsorbente con la fase líquida, la adsorción se da en los siguientes pasos:

- *Difusión Externa.* - se refiere a la transferencia del adsorbato desde el seno de la disolución hasta las superficies externas del adsorbente (García, 2014).
- *Difusión Interna.* - se refiere a la transferencia del adsorbato desde la superficie externa y porosa del adsorbente hasta los lugares superficiales internos (Gordón, 2017).
- *Adsorción en los Sitios Activos.* - una vez concluido los dos pasos anteriores, la adsorción en los sitios activos, se da inmediatamente (Gordón, 2017).

Los factores que influyen en el proceso de adsorción en fase líquida, son los siguientes:

- *Área superficial específica.* - la adsorción es un fenómeno superficial, en consecuencia, la capacidad de adsorción será proporcional al área superficial específica del adsorbente, es decir mientras más fino, dividido y poroso sea

este, se tendrá una mejor adsorción. Dándose un aumento de la misma en función del inverso del diámetro de las partículas adsorbentes (Weber, 2003).

- *Naturaleza del adsorbato.* - se debe tener en cuenta en la adsorción factores como la solubilidad del adsorbato, su estructura química o naturaleza iónica. Es así que según la regla de Lundelius, a mayor afinidad del adsorbato por el disolvente, menor capacidad de adsorción (García, 2014).
- *Naturaleza del adsorbente.* - en la adsorción en fase líquida tiene gran importancia dos factores i) las propiedades químicas superficiales del adsorbente, y ii) las características estructurales, en el caso de la primera influye en los enlaces que forme con el adsorbato; mientras que la segunda determina la cantidad de adsorbato retenida en el equilibrio y la cinética del proceso (García, 2014).
- *pH.*- el pH de la fase líquida afecta tanto al adsorbente como el adsorbato. En primer lugar, el adsorbato se ve afectado por la competencia que se da al tener un pH alto o bajo, por la presencia de los iones hidronio o hidroxilo, respectivamente. En segundo lugar, el pH afecta el grado de disociación del adsorbato, así se puede aumentar la solubilidad en la fase líquida o su retención en la fase sólida (García, 2014).
- *Temperatura.* - al ser la adsorción un proceso exotérmico libera calor; por lo mismo un aumento en la temperatura generará una disminución en la adsorción (Weber, 2003).
- *Naturaleza del disolvente.* - la naturaleza química del disolvente determina las interacciones que tenga con el adsorbato, por lo mismo la adsorción dependerá del tipo de disolvente en el cual este inmerso el soluto.
- *Competencia entre otros adsorbatos.* - la existencia de otros adsorbatos en la solución produce la competencia del adsorbato por los sitios activos del adsorbente, en consecuencia, se reducirá la capacidad de adsorción (Marín, 2011).



### **2.3.4.3 Equilibrio de Adsorción.**

En la adsorción de un sistema sólido-líquido se produce la acumulación del soluto en la superficie del sólido adsorbente, la cual influye en la concentración de soluto presente en la solución, ya que ésta va disminuyendo. Es así que la velocidad de adsorción disminuye a medida que lo hace la diferencia de concentración entre ambas fases, mientras que la velocidad de desorción ira aumentando.

En determinado tiempo estas dos velocidades (adsorción y desorción) se igualarán, llegando al equilibrio de adsorción, un equilibrio dinámico, en donde el adsorbente no admitirá más acumulación de soluto. Este equilibrio se expresa como cantidad de soluto adsorbido por masa de adsorbente ( $q_e$ ), en función de la concentración de soluto en solución ( $C_e$ ) y las representaciones gráficas de este equilibrio reciben el nombre de isotermas de adsorción, siempre y cuando se las haga a temperatura constante (García, 2014).

La isoterma de adsorción proporciona información cualitativa del proceso de adsorción. Los isotermas más comúnmente usados para tratar datos experimentales de determinado estudio fueron desarrollados por Freundlich y Langmuir.

#### **2.3.4.3.1 Isoterma de Freundlich.**

La isoterma de Freundlich, es una ecuación empírica la cual asume una superficie del adsorbente heterogénea, en la cual la adsorción será distinta en cada punto; considerándose que la adsorción se da en multicapa (Marín, 2011). La ecuación de esta isoterma es la siguiente:

$$q_e = k * C_e^{\frac{1}{n}}$$

Donde:

$k$ : constante que señala la intensidad de la capacidad de adsorción del adsorbente (L/mg).

$n$ : constante que indica la intensidad de adsorción (adimensional).

La forma linealizada del isoterma de Freundlich se expresa de la siguiente manera:

$$\log(q_e) = \log k + \left(\frac{1}{n \log(C_e)}\right)$$

Los valores de  $k$  y  $\frac{1}{n}$  se obtienen a partir del gráfico lineal de  $\log(q_e)$  vs  $\log(C_e)$ .

#### 2.3.4.3.2 *Isoterma Langmuir.*

La isoterma de Langmuir se basa en que i) la adsorción se da en una superficie homogénea, la cual proporciona un limitado número de posiciones para la adsorción, mismas que solamente serán ocupadas por una sola molécula de soluto, ii) la adsorción máxima se da en una capa monomolecular. Iii) la desorción es constante (Universidad de Valencia, s.f.).

Esta isoterma es característica del proceso de quimisorción.

La isoterma de Langmuir corresponde a la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{max} * K * C_e}{1 + K * C_e}$$

Donde:

$q_{max}$ : cantidad de adsorbato a cobertura de monocapa completa ( $mg/g$ ).

$C_e$ : Concentración de adsorbato en la fase líquida, en equilibrio con  $q_e$  (mg/L).

$K$ : constante que relaciona afinidad del adsorbente por el adsorbato (L/mg).

$q_e$ : cantidad de soluto adsorbido por masa de adsorbente en equilibrio con  $C_e$  (mg/g).

La forma linealizada de la isoterma de Langmuir se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$$

Los valores de  $q_{max}$  y  $K$  se los obtienen de la gráfica de  $1/q_e$  vs  $1/C_e$  (Thakre, Rayalu, Kawade, & Meshram, 2010).

#### 2.3.4.4 *Curva de Adsorción.*

Para entender la dinámica de este proceso se considera una disolución con una concentración de soluto  $C_0$ , misma que fluye de forma continua a través de un lecho fijo empacado con material adsorbente, inicialmente libre de soluto.

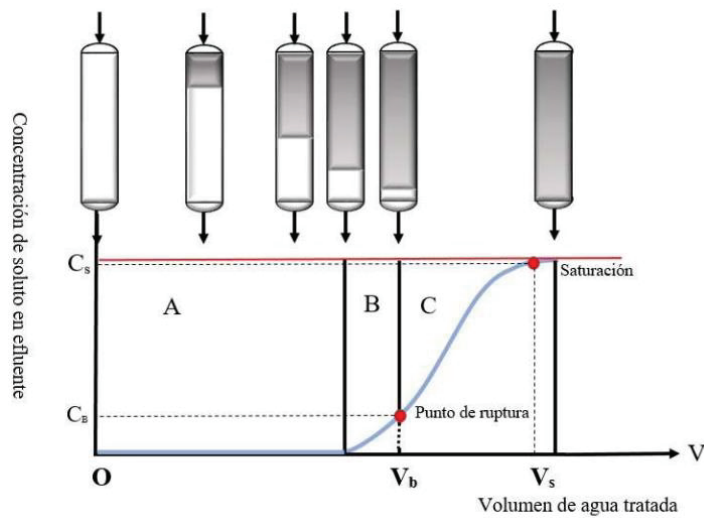
En esta situación de flujo descendente, la parte más alta del lecho realiza la adsorción más efectiva, siendo las zonas inferiores las encargadas de eliminar por completo el soluto indeseable; la zona saturada se mueve a lo largo del lecho precedida por una zona activa en la cual se da la adsorción.

Inicialmente el efluente de la parte inferior del lecho saldrá libre de soluto, debido a que la circulación de la disolución hará que el material adsorbente se vaya saturando de soluto, produciéndose un desplazamiento vertical de la zona de adsorción. Llegado cierto tiempo el frente de la zona activa de adsorción alcanza el fondo del lecho, produciéndose un aumento apreciable en la concentración del efluente, a esto se le denomina, punto de ruptura, en ausencia de otros datos se suele suponer que corresponde a un 5–10 % de la concentración de entrada. Sin embargo, para el fluoruro se suele tomar 1,5 mg/L, concentración máxima admitida por la NTE INEN 1108, vigente actualmente.

Una vez llegado al punto de ruptura, la concentración del soluto en el efluente se eleva rápidamente, produciéndose inmediatamente una saturación completa del lecho, en consecuencia, la concentración del efluente se aproximará a  $C_o$ . El agotamiento es definido como  $C_f=0,95C_o$ .

Se denomina curva de ruptura al fragmento de la curva donde la concentración del efluente está entre el punto de ruptura y la saturación. En la Figura 2.4 se puede apreciar la curva típica de ruptura.

**FIGURA 2.4 CURVA TÍPICA DE RUPTURA.**



FUENTE: Salazar, 2016.

Según Salazar (2016), la curva de ruptura estará determinada por la velocidad del proceso de adsorción, la naturaleza del equilibrio, la velocidad del fluido, la concentración del soluto y la longitud del lecho.

Para que se tenga un desarrollo completo de la zona de adsorción, es necesario que transcurra un tiempo mínimo de contacto, para lograr la eliminación óptima del contaminante.

#### *2.3.4.5 Adsorbentes de fluoruro.*

Para determinar qué tipo de adsorbente es el más adecuado a utilizar en un proceso de defluorización de agua, se debe considerar algunos criterios, como la capacidad de adsorción, el pH, el tiempo necesario para llegar a la concentración deseada, la estabilidad del tratamiento, la posibilidad de regenerarlos y reciclarlos, posibles interferencias con otros iones presentes en el agua de interés, y obviamente el coste y accesibilidad.

Es así que durante estos últimos años se ha investigado varios materiales sintéticos, naturales e incluso desechos de algunas industrias con el propósito de eliminar fluoruros del agua de abastecimiento: alúmina activada e impregnada, arcillas, sílices impregnados, materiales carbonosos, materiales basados en calcio, zeolitas, desechos de industrias. A pesar de estos esfuerzos muchos de estos materiales no son capaces de llevar las concentraciones de fluoruros por debajo del límite de 1,5 mg  $F^-$  /L impuesto por la OMS y la NTE INEN 1108.

Otro problema también radica en el valor del pH, ya que en muchos casos este es el factor más importante, teniéndose una adsorción efectiva a valores extremos, como es el caso del carbón activo (Gómez, Perez, & Diaz, 2014)

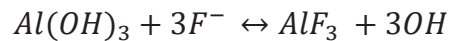
##### *2.3.4.5.1 Alúmina activada.*

La alúmina activada es un adsorbente inorgánico, usado desde 1930 para la remoción de fluoruros en el agua de consumo, debido a que es un material con excelentes propiedades de adsorción. La alúmina activada es ideal para la remoción de fluoruros ya que es uno de los aniones más afines a este material, incluso más eficiente que las resinas de intercambio aniónico (Mohapatra, Anand, Mishra, & Giles, 2009).

La adsorción de fluoruros por parte de la alúmina activada se da mediante un intercambio del anión a remover con hidroxilos superficiales de alúmina, en unas reacciones altamente específicas y complejas.

La alúmina activada que se usa para tratar agua de consumo, generalmente posee un material de tamaño de grano entre 0,3 y 0,6 mm de diámetro, conformado por óxidos amorfos y óxidos gamma alumínicos  $\gamma - Al_2 O_3$ , mismos que se los obtiene de la deshidratación a altas temperaturas de  $(Al(OH)_3)$ .

La siguiente reacción describe la adsorción de fluoruros para alúmina activada.



Para la alúmina activada los aniones son mejor adsorbidos a un  $pH < 8,2$ , ya que la alúmina superficial cuenta con una carga netamente positiva, existiendo un exceso de protones capaces de generar la ecuación de adsorción antes descrita (Mohapatra, Anand, Mishra, & Giles, 2009).

Los factores que influyen en la adsorción de fluoruros con alúmina activada.

- *Efecto del pH.* - la adsorción con alúmina activada es un proceso altamente dependiente del pH, factor que la controla, registrándose máximos de adsorción en valores de pH de entre 5,5 a 7,5. Existiendo disminución de adsorción a un pH cercano a 8.8 debido a la competencia que se tienen con  $OH^-$ .
- *Efecto de aniones principales.* - existen varios aniones presentes en compuestos que contienen fluoruros en el agua, existiendo estudios donde se examinó el efecto de  $HCO_3, SO, HPO_4, y Cl$  de los cuales el anión de mayor impacto en la remoción de fluoruros es el  $HPO_4$ , registrándose disminución de un 26%.
- *Efecto de elementos tóxicos competidores.* - el arsénico (As) y selenio (Se) coexisten en el agua subterránea con el flúor y son adsorbidos por óxidos metálicos como la alúmina activada, reduciendo significativamente la adsorción

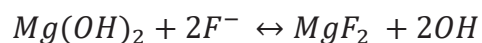
de fluoruros a lo largo de todos los valores de pH (Tang, Guan, Su, Gao, & Wang, 2008).

Según Salazar (2016), entre las ventajas de este material están la eliminación del fluoruro hasta un 90%, además que el tratamiento es efectivo en comparación al coste. Este como los demás métodos tiene limitaciones, una de ellas es que es necesaria una regeneración del lecho, reduciéndose la eficacia del adsorbente, después de dicho proceso.

#### 2.3.4.5.2 *Bentonita modificada.*

El usar arcilla de bentonita no es una alternativa eficiente al momento de remover fluoruros del agua; esto se debe a la muy baja capacidad de intercambio aniónico de arcillas. Según Thakre, Rayalu, Kawade, & Meshram (2010), el adicionar una sal de magnesio a esta bentonita la convierte en una gran alternativa de remoción de fluoruros a bajo costo.

La adición de la sal de magnesio hará que se forme en la superficie de la bentonita MgO, el cual puede formar en contacto con agua  $Mg(OH)_2$ , el mismo que reaccionará con el fluoruro presente en el agua a descontaminar para formar  $MgF_2$ , mediante la sustitución de iones hidróxido, dando como resultado una adsorción química. Como lo describe la siguiente ecuación.



Este intercambio de iones fluoruro e hidróxido se debe a que ambas especies tienen un radio iónico comparable y naturaleza isoeléctrica.

Esta bentonita modificada (MB) registra eficiencias de remoción de hasta el 96% y es usada en un rango de pH que va desde 3 a 10; abarcando pH de 6 a 7, el cual

es propio de agua de abastecimiento, disminuyendo costes de operación al no tener que incurrir en gastos de adición de químicos para ajustar el pH.

### **2.3.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE MÉTODOS CONVENCIONALES PARA REMOVER FLUORUROS.**

En la actualidad existen diversas tecnologías aplicadas en la remoción de fluoruros, todas las tecnologías nombradas anteriormente han sido usadas, registrándose un adecuado funcionamiento y eficiencia, sin embargo, según Meenakshi & Maheshwari (2006), existen diferentes limitantes para cada una de ellas, mismas que se describen en la Tabla 2.4.

## **2.4 AGUA POTABLE – NORMATIVA**

La incorporación de fluoruros genera efectos en la salud humana, tanto beneficiosos como perjudiciales, existiendo un rango pequeño entre las ingestiones asociadas con efectos beneficiosos y adversos. Por lo mismo se debe establecer niveles de ingesta de fluoruros para así maximizar lo beneficioso (reducir la incidencia de caries dental), y minimizar lo adverso (fluorosis dental y fluorosis esquelética (OMS, 2013).

Se necesita medidas de salud tanto nacionales como internacionales a fin de garantizar la entrega de un agua con concentraciones dentro de lo recomendado, por lo que se deberá identificar zonas en donde existan afecciones a la salud relacionados con fluoruros para reducir dichas concentraciones, y también identificar zonas en donde los fluoruros sean insuficientes para incorporarlos a una dosis adecuada con el propósito de evitar el deterioro dental (OMS, 2013).



**TABLA 2.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE DIFERENTES TECNOLOGÍAS DE REMOCIÓN DE FLUORUROS.**

<b>Tecnología</b>	<b>Remoción</b>	<b>Ventaja</b>	<b>Desventaja</b>
Coagulación - precipitación	M	Técnica Nalgonda, eficaz en eliminación de fluoruros.	Solo se elimina la porción más pequeña de fluoruro (18-33%).
Adsorción con Alúmina activada	A	Remoción hasta el 90%. Tratamiento rentable.	Dependiente del pH. Necesita pretratamiento. Generación de lodos. Regeneración cada 4-5 meses.
Adsorción con Bentonita modificada.	A	Remoción a bajo costo. Eficiencia de hasta el 96%. Funciona a varios rangos de pH (3-10).	Incurrir en gastos de cloruro de magnesio. Aumenta el pH del agua
Intercambio iónico	A	Remoción hasta 90-95% Intacto sabor y color del agua.	Menor eficiencia en presencia de Sulfatos, carbonatos, fosfatos y alcalinidad; Costosa. Pretratamiento, regeneración. Agua tratada con pH bajo y altos niveles de cloruro.
Proceso con Membranas.	A	Efectivo en remoción de fluoruros: Sencillo y confiable. No requiere productos químicos y poco tratamiento. Funciona a amplio rango de pH. No interferencia de otros iones.	Remineralización necesaria. Costoso. Necesita corrección e pH. Gestión de residuos (salmuera).
A: Alta remoción mayor al 80%; M: Media remoción de 20 a 80%; B: Baja remoción menor al 20%.			

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

El fluoruro que se usa en agua potable es calificado como carcinógeno para seres humanos de acuerdo al esquema de clasificación de la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC).

La OMS recomienda como valor de referencia 1,5 mg  $F^-$ /L en el agua potable, señalando que el establecimiento de normas nacionales dependerá de las características propias de la zona como condiciones climáticas.

El fluoruro es un elemento que se lo considera esencial ya que genera resistencia a la caries dental, es por esto que se ha recomendado que los suministros públicos de agua potable contengan concentraciones de fluoruros de entre 0,7 y 1,2 mg  $F^-$ /L.

En adultos una ingesta total de fluoruros superior a 5 mg  $F^-$ /día generará un riesgo significativo de fluorosis esquelética. Siendo suficiente en el caso de agua, una dosis de 5 a 10 mg  $F^-$ /L durante al menos 10 años, con una ingestión de 2L de agua/día para generar fluorosis esquelética paralizante.

En el caso del Ecuador, el agua potable debe cumplir con los requisitos establecidos en la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1108, descritos en la Tabla 2.5.

En esta norma se establece 1,5 mg  $F^-$ /L como concentración máxima a fin de evitar afecciones en la salud de la población, tales como fluorosis del esmalte dental, estos límites atienden a la necesidad citada en alcance del presente estudio.

**TABLA 2.5. REQUISITOS DE ECUADOR PARA EL AGUA POTABLE SEGÚN NTE INEN 1108.**

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite máximo permitido</b>
Color	Unidades de color aparente (Pt-Co)	15
Turbiedad	NTU	5
Olor	---	No objetable
Sabor	---	No objetable
Antimonio, Sb	mg/L	0,02
Bario, Ba	mg/L	0,7
Boro, B	mg/L	0,5
Cadmio, Cd	mg/L	0,003
Cianuros, CN	mg/L	0,07
Cloro libre residual	mg/L	0,3 a 1,5
Cobre, Cu	mg/L	2,0
Cromo, Cr	mg/L	0,05
Fluoruros	mg/L	1,5
Manganeso, Mn	mg/L	0,4
Mercurio, Hg	mg/L	0,006
Níquel Ni	mg/L	0,07
Nitratos, NO <sub>3</sub>	mg/L	50
Nitritos, NO <sub>2</sub>	mg/L	0,2
Plomo, Pb	mg/L	0,01
Selenio, Se	mg/L	0,01

ELABORADO POR: Ministerio de Salud Pública, 2017.

## **CAPÍTULO 3**

### **METODOLOGÍA**

#### **3.1 ACTIVACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES.**

##### **3.1.1 ALÚMINA ACTIVADA (AA).**

Para la obtención de alúmina activada a partir de hidróxido de aluminio de grado extra puro se usó la metodología sugerida por Villavicencio (2016), con la cual se procedió de la siguiente manera: previamente se secó el hidróxido de aluminio por un tiempo de 12 horas; este producto se calcinó a una temperatura de 550°C durante 4 horas, a pasos de 1°C/min, con el objetivo que se forme la alúmina activada.

El secado de hidróxido de aluminio se lo realizó en una estufa de marca Lindberg/Blue, con lo que aseguró la eliminación de la mayor cantidad de humedad para su posterior calcinación. La calcinación se la realizó en una mufla, la cual se programó para que la temperatura aumente progresivamente, con el objetivo que se forme el producto deseado. Ambos equipos están disponibles en el Centro de Investigaciones y Control Ambiental (CICAM).

##### **3.1.2 BENTONITA MODIFICADA (BM).**

La bentonita usada en el siguiente estudio fue BARA-KADE 200, la cual es una bentonita de sodio cuyas características son óptimas para este tratamiento de agua. El cloruro de magnesio con el cual se modificó la bentonita tiene una pureza del 98%.

Para obtener bentonita modificada se usó el método propuesto por Thakre, Rayalu, Kawade, & Meshram (2010). Se eligió esta técnica de modificación, ya que el cloruro de magnesio es una sustancia inofensiva (en dosis correctas), para la salud de las personas, registrándose beneficios como: purificar la sangre, estimulador del sistema cardiovascular, fortalecer el sistema inmunitario, actúa como fijador de calcio en los huesos, entre otros.

El procedimiento de modificación fue el siguiente: se pesó 10 g de bentonita sin modificar (BS), y se agitó con 100mL de una solución de cloruro de magnesio al 1,25M, durante 6 horas.

Después de agitar se secó en la estufa a 150°C. La masa seca se molió finamente en un mortero de porcelana, y se calcinó a 450°C en la mufla durante 4 horas. Este material calcinado se enfrió a temperatura ambiente, y se lavó dos veces con agua destilada en relación 1:20, y se secó a 70°C durante 6 horas.

Para asegurar un tamaño de partícula uniforme finalmente se tamizó en una malla N° 40 de tamaño de partícula 425µm. La serie de tamices Tyler se encuentra disponible en el Laboratorio de Ensayo de Materiales, Mecánica de Suelos, y Rocas (LEMSUR) de la FICA.

## **3.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES.**

### **3.2.1 CARGA SUPERFICIAL.**

El conocimiento de la carga superficial de un material es importante, ya que esta característica determina la capacidad del material para retener contaminantes iónicos. Siendo así que un material atraerá iones con carga opuesta a la suya (Gordón, 2017).

Esta carga superficial depende del pH, ya que este factor establecerá a que valores el material estará cargado positiva o negativamente.

### ***3.2.1.1 Punto de carga cero.***

Para la determinación del punto de carga cero, se usó un analizador de partículas marca Brookhaven Instruments Corporation, modelo 90 Plus, disponible en el laboratorio de Nuevos Materiales (LANUM), perteneciente a la Facultad de Ingeniería Mecánica, de la Escuela Politécnica Nacional.

Para realizar esta prueba, se preparó en agua ultrapura 5 suspensiones de cada uno de los materiales adsorbentes a una concentración de 2 g/L. Posteriormente se ajustó el pH de cada solución a valores de 5, 6, 7, 8, y 9 para alúmina activada; y 7, 8, 9 y 10 para bentonita modificada, con la ayuda de soluciones de Na (OH) 1 N o  $HNO_3$  0,2 N; según sea el caso. A continuación, se procedió a la lectura del potencial zeta de las cinco suspensiones, con lo cual finalmente se obtuvo el punto de carga cero.

### ***3.2.1.2 Microscopia.***

#### ***3.2.1.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).***

El Microscopio Electrónico de Barrido es el mejor método para estudiar la morfología de superficies. El SEM usa un haz de electrones el cual barre una zona determinada de la superficie de la muestra, transformando esta información en una señal eléctrica la cual es captada en detectores que proporcionan información acerca de la morfología superficial de la muestra (Gordón, 2017).

Para la realización de esta prueba se utilizó un microscopio electrónico de barrido, marca BRUKER, modelo XFlash 6/10, disponible en el laboratorio de

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

Para realizar esta prueba, se colocó 0,1 g de cada uno de los materiales adsorbentes, en una banda doble de carbono, con un valor de potencial de 10 kV, con el objetivo de visualizar fotomicrografías de 100, 50, 10 y 5  $\mu\text{m}$ , mediante el programa VEGA3 TESCAN.

### **3.2.1.3 *Microestructura.***

#### **3.2.1.3.1 *Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).***

Es una técnica usada para la identificación de los grupos funcionales de las moléculas que componen los materiales adsorbentes. Se basa principalmente en la absorción de energía en la región infrarroja por parte de las moléculas del compuesto al vibrar. Cada enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta; razón por la cual se puede conocer los grupos funcionales presentes en la muestra (Gordón, 2017).

Para esta prueba se usó 0,2 gramos de cada material adsorbente, el cual se colocó dentro de un espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, disponible en el Laboratorio de Nuevos Materiales, perteneciente a la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Escuela Politécnica Nacional.

## **3.3 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.**

El equipo usado para realizar los experimentos de adsorción en discontinuo (Batch) fue una prueba de jarra modelo 7790-901B, misma que se encuentra disponible en el Centro de Investigaciones y Control Ambiental (CICAM).

Para la realización de las isotermas de adsorción, en primer lugar, se obtiene el tiempo de equilibrio para cada material; para lo cual se preparó una solución madre de concentración 100 mg de  $F^-$  /L (ppm), a partir de KF. Para esta concentración se pesó 0,308 g de KF y se aforó a 1 litro.

A partir de esta concentración madre se prepararon jarras de 500 mL con una concentración de 5 mg de  $F^-$  /L (ppm) cada una. Para cada material se procedió según lo detallado en los numerales siguientes, en función de la prueba a ejecutarse.

### **3.3.1 TIEMPO DE EQUILIBRIO.**

#### **3.3.1.1 Alúmina activada (AA).**

Como primer paso, se ajustó el pH de cada jarra a valores entre 7 y 8, con la ayuda de soluciones de Na (OH) 1N o  $HNO_3$  0,2N, según sea el caso; se eligió este valor de pH ya que es propio del agua de abastecimiento. Adicionalmente, se midió la conductividad y turbiedad del agua en cada recipiente.

Posteriormente, a cada jarra se añadió 2 g del material (concentración 4 g de AA/L), y se agitó a 120 rpm. Las condiciones a las que se realizaron estas pruebas se las puede observar en la Tabla 3.1

Transcurridos los primeros dos minutos de agitación se tomaron los primeros 10 mL de muestra, a los 4 minutos se tomó la segunda muestra y consecutivamente a los 6, 8, 10, 12, 15, 30 45, 60, 75 y 90 minutos. Las revoluciones y la dosis del material empleadas, son reportadas como óptimas para este caso según Salazar (2016).



**TABLA 3.1 CONDICIONES PARA OBTENER EL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE LA ALÚMINA ACTIVADA (AA) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.**

<b>pH</b>	7,6
<b>Co (mg <math>F^-</math>/L)</b>	5
<b>Dosis de AA (g/L)</b>	4
<b>Volumen de Jarra (mL)</b>	500
<b>RPM</b>	120

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

### **3.3.1.2 Bentonita modificada (BM).**

Para la bentonita modificada (BM), se procedió de igual manera que con la alúmina activada en el ajuste de pH, medición de turbiedad y conductividad.

A cada jarra de 500 mL se añadió en primer lugar una dosis de 1,5 g de material (concentración 3 g de BM/L); dosis que según Thakre, Rayalu, Kawade, & Meshram (2010), es considerada como óptima, y se agitó a 150 rpm. Posteriormente, a los 5 minutos se tomó una muestra de 10 mL de la primera jarra, la segunda a los 10 minutos y así sucesivamente a los 20, 30, 40, 55, 60, 90, 120, 150, y 210 minutos. Las condiciones a las que se realizaron estas pruebas se las puede observar en la Tabla 3.2

**TABLA 3.2 CONDICIONES PARA OBTENER EL TIEMPO EQUILIBRIO DE BENTONITA MODIFICADA (BM) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.**

<b>Ph</b>	7,6
<b>Co (mg <math>F^-</math>/L)</b>	5
<b>Dosis de BM (g/L)</b>	7
<b>Volumen de Jarra (mL)</b>	500
<b>RPM</b>	150

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

Tanto para la alúmina activada como para la bentonita modificada la determinación de fluoruros se realizó mediante el método colorimétrico SPADNS, usando un espectrofotómetro marca HACH. Adicionalmente se midió pH, turbidez y conductividad.

Una vez encontrado el tiempo de equilibrio para cada material, se determinó la capacidad de adsorción de fluoruros.

### 3.3.2 ISOTERMA DE ADSORCIÓN

#### 3.3.2.1 Alúmina activada (AA).

Se prepararon 7 soluciones de 500 mL con diferentes concentraciones de fluoruro, como se muestra en la Tabla 3.3.

**TABLA 3.3 DATOS PARA ISOTERMA DE ALÚMINA ACTIVADA.**

<b>Número de Muestra</b>	1	2	3	4	5	6	7
<b>Concentración (mg F/L).</b>	15	10	7	5	4	3	2,5
<b>Volumen de muestra (mL)</b>	500	500	500	500	500	500	500

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

Posteriormente se reguló el pH a valores cercanos a 7, y se midió la turbidez y conductividad de cada jarra.

A continuación, se añadió a cada recipiente de 500 mL la dosis antes especificada para este material y se agitó a 120 rpm, hasta que se cumpla el tiempo de equilibrio. Una vez transcurrido este tiempo se procedió a filtrar cada muestra y registrar la conductividad, pH, turbidez y remoción de fluoruros.

### 3.3.2.2 *Bentonita modificada (BM).*

Para este material se prepararon 7 soluciones de 500 mL, con diferentes concentraciones, como se muestra en la Tabla 3.4.

**TABLA 3.4 DATOS PARA ISOTERMA DE BENTONITA MODIFICADA.**

<b>Número de muestra</b>	1	2	3	4	5	6	7
<b>Concentración (mg /L).</b>	16	11	8	5	4	3	2
<b>Volumen de muestra (mL)</b>	500	500	500	500	500	500	500

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

Se siguen los mismos pasos que con alúmina activada, para ajuste de pH, medición de turbiedad, conductividad y remoción de fluoruros.

## 3.4 PRUEBAS EN DISCONTINUO

Para realizar estas pruebas en discontinuo se usó el agua de abastecimiento de la parroquia Picaihua, perteneciente al cantón Ambato, provincia de Tungurahua; misma que registra concentraciones de fluoruros por encima de la NTE INEN 1108.

El agua a usar se la obtuvo de un punto previo a la entrada de la planta potabilizadora, misma que fue recogida el 21 de octubre de 2017, y fue refrigerada a 4°C, como indica la preservación de muestras de fluoruros.

Para estas pruebas se empleó el mismo equipo usado para hallar el tiempo de equilibrio e isotermas de adsorción. Se procedió a encontrar la dosis óptima para este caso en específico, ya que existen otros factores como por ejemplo la competencia de iones. Es así que, se añadió al primer recipiente 0,5 g AA/L, al

segundo 1 g AA/l, y así sucesivamente: 2; 3; 4 y finalmente 4,5 g de AA/L, se agitó a 120 rpm durante 30 minutos, luego se filtró y midió la concentración de fluoruros presentes.

### **3.5 CONSTRUCCIÓN DE LOS REACTORES PARA PUEBAS CON FLUJO CONTINUO.**

Para la construcción de los lechos, tanto de alúmina activada como de bentonita modificada, se usó dos tubos de polietileno de 3 cm de diámetro y 45 cm de longitud, mismos que se los empacó con 5 cm de grava y arena, como material de soporte y 10 gramos de alúmina activada (AA) y 22,6 gramos de bentonita modificada (BM) como material adsorbente, respectivamente.

Se hizo fluir el agua de concentración conocida (4.6 mg  $F^-$ /L), a un caudal constante de 6 mL/min, gracias a la ayuda de una bomba peristáltica marca Cole-Parmer, modelo 755370 y una manguera de 3mm de diámetro.

#### **3.5.1 OPERACIÓN Y MONITOREO DEL REACTOR.**

El agua de entrada estaba a temperatura ambiente, y fue bombeada desde el interior de un tanque, a partir del cual descendió por acción de la gravedad hasta la columna de material adsorbente.

Se monitoreó los reactores a un intervalo de tiempo inicial de 15 minutos, y posteriormente a intervalos de 1 hora; con el fin de encontrar el tiempo de ruptura y tiempo de saturación.

## CAPÍTULO 4

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

#### 4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

##### 4.1.1 ALÚMINA ACTIVADA (AA).

El  $Al(OH)_3$  adquirido fue calcinado a pasos como se indicó en el numeral 3.1.1 del presente trabajo, se consideró esta metodología con el fin de lograr la correcta formación de alúmina activada. De los 50 g de  $Al(OH)_3$  inicial, se reduce a 30 g de alúmina activada, al final del proceso. El producto terminado, se lo puede ver en la Figura 4.1

FIGURA 4.1 ALÚMINA ACTIVADA (AA).



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

##### 4.1.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

###### 4.1.1.1.1 *Carga superficial: Punto de carga cero.*

Con el objetivo de entender mejor el comportamiento de la alúmina activada como adsorbente de fluoruros, se tiene la Tabla 4.1 en la misma que se especifica los valores de potencial zeta a cada pH.

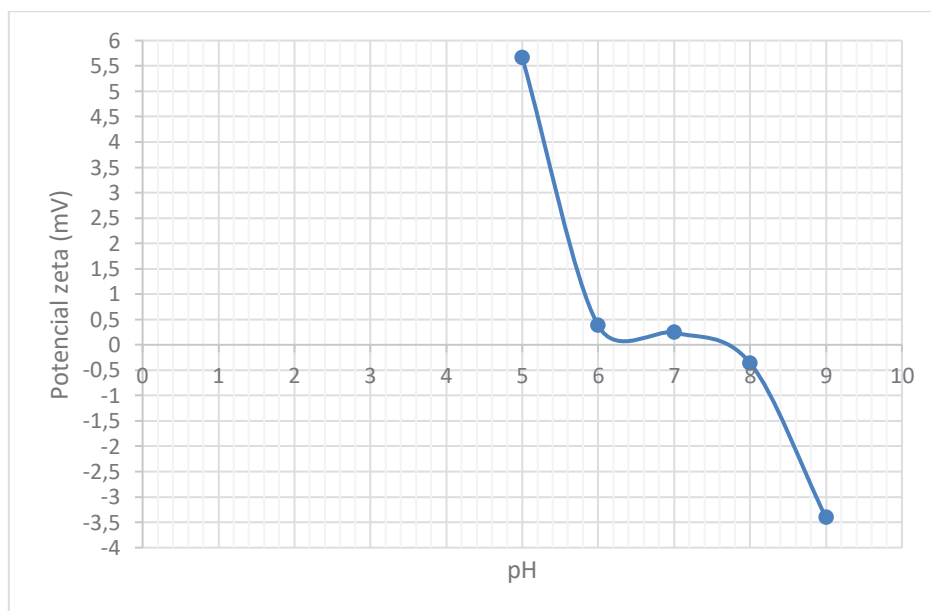
**TABLA 4.1 VALORES DE POTENCIAL ZETA PARA ALÚMINA ACTIVADA (AA) A DIFERENTE pH**

pH	9	8	7	6	5
<b>Potencial Zeta (mV)</b>	-3,41	-0,36	0,24	0,38	5,66

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

En la Figura 4.2 se expone gráficamente los valores de Potencial Zeta a cada pH, hallándose el punto de carga cero para alúmina activada a un pH de 7,8; lo que indica que a valores menores a este pH se removerán aniones, debido a que el material estará cargado positivamente.

**FIGURA 4.2 PUNTO DE CARGA CERO DE ALÚMINA ACTIVADA.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

#### **4.1.1.1.2 *Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).***

La microscopia electrónica de barrido, se la realizó con el objetivo de estudiar la morfología de la alúmina activada, y así tener conocimiento del tamaño del material y distribución de los poros.

En la Figura 4.3 b) se puede apreciar un material adsorbente con alta porosidad, tamaño de partícula pequeña, y una estructura tridimensional, misma que indica un gran área específica, y por lo tanto determina un buen adsorbente.

De acuerdo a las Figuras 4.3 c) y 4,3 d); la alúmina activada presenta partículas totalmente desagregadas y homogéneas.

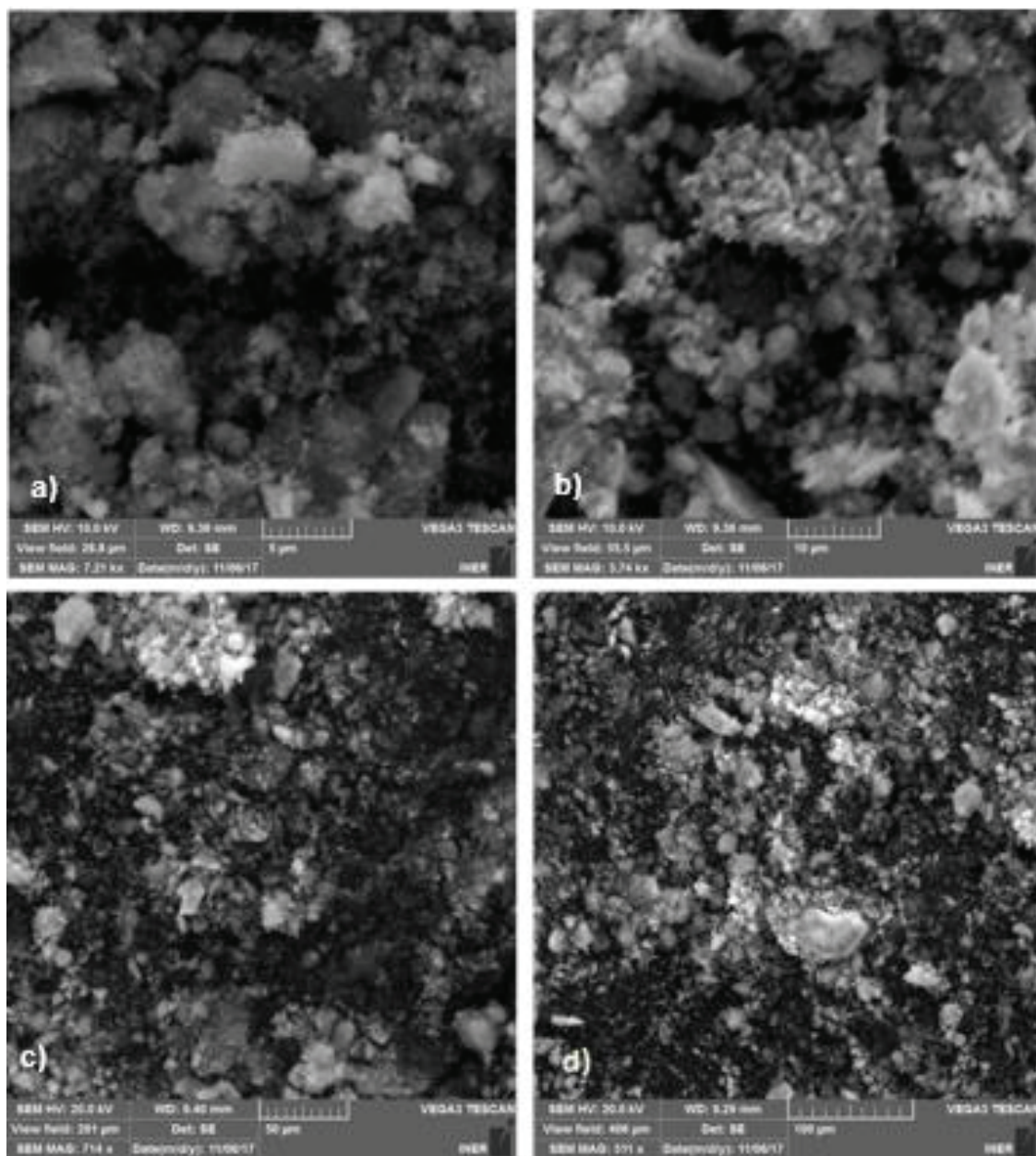
#### **4.1.1.1.3 *Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).***

Este espectro de absorbancia permite identificar los enlaces entre moléculas y grupos funcionales presentes en la superficie de la alúmina activada. En la Figura 4.4 se distinguen los picos de absorbancia a distintas longitudes de onda, propios del espectro infrarrojo de este material.

En el espectro infrarrojo de la alúmina activada, se puede observar una banda en  $723.4 \text{ cm}^{-1}$ , la misma que se atribuye a la formación de O-Al-O. La banda de  $1102.4 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye al grupo  $Al^{+3}$  e iones  $Al^{-2}$  en la superficie, como lo reporta Nurudeen , Abdulkarim , Mohammed, & Saidu (2015).

Finalmente, la banda de  $3255.42 \text{ cm}^{-1}$ , se atribuye al estiramiento del -OH, posiblemente por humedad adsorbida en la superficie del material (Adamczyk & Dlugon, 2012).

FIGURA 4.3 FOTOMICROFOTOGRAFÍA DE ALÚMINA ACTIVADA A DIFERENTES ESCALAS.

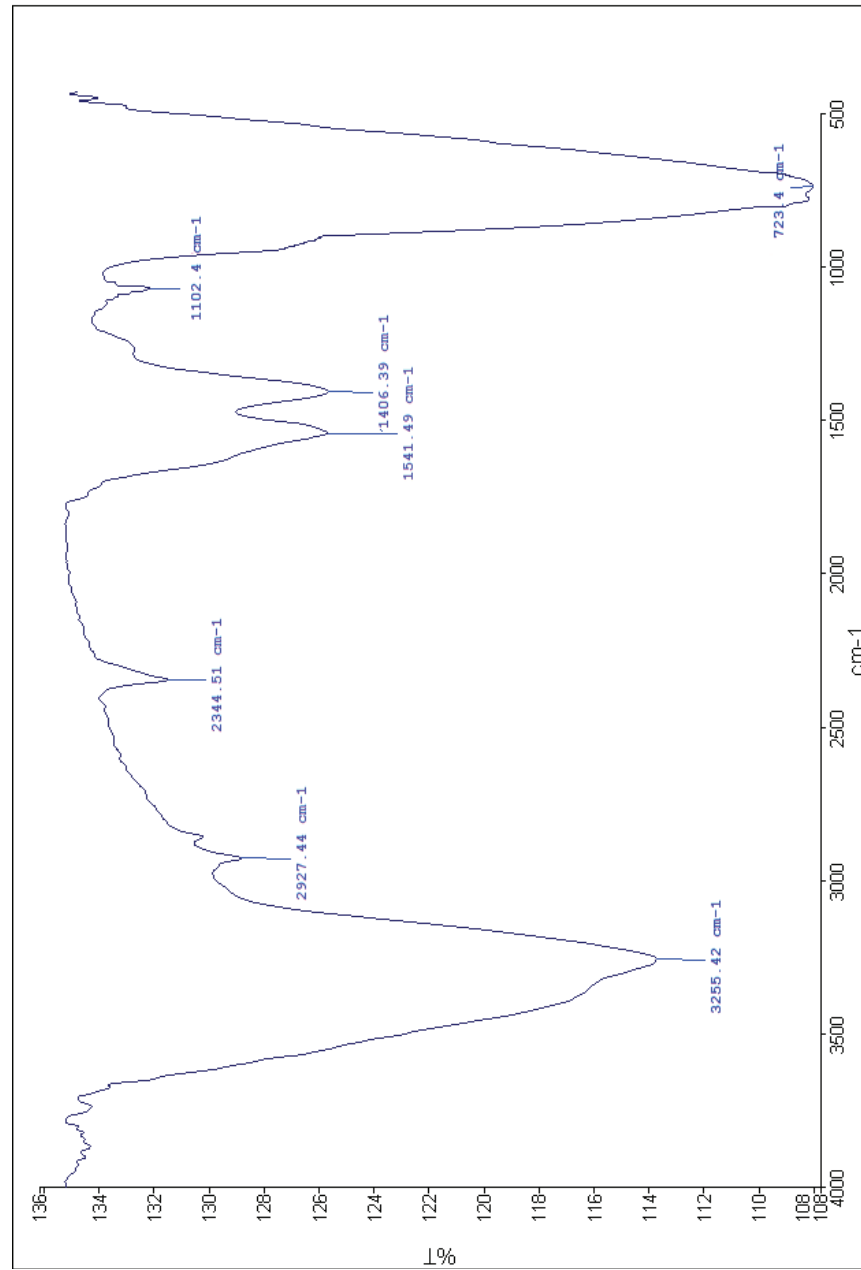


Escala a) 5  $\mu$ m; b) 10  $\mu$ m; c) 50  $\mu$ m; d) 100  $\mu$ m.

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.



FIGURA 4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PARA ALÚMINA ACTIVADA (AA).



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

#### 4.1.1.2 TIEMPO DE EQUILIBRIO

En la Tabla 4.2 se puede observar los valores de adsorción de la alúmina activada a diferentes tiempos, existiendo gran capacidad de remoción de fluoruros a los pocos minutos. Se alcanza el equilibrio a los 30 minutos, tiempo en el cual se tiene una remoción del 96,86 %. En la Figura 4.5 se puede observar de manera gráfica lo descrito anteriormente, incluyendo el valor de la concentración inicial.

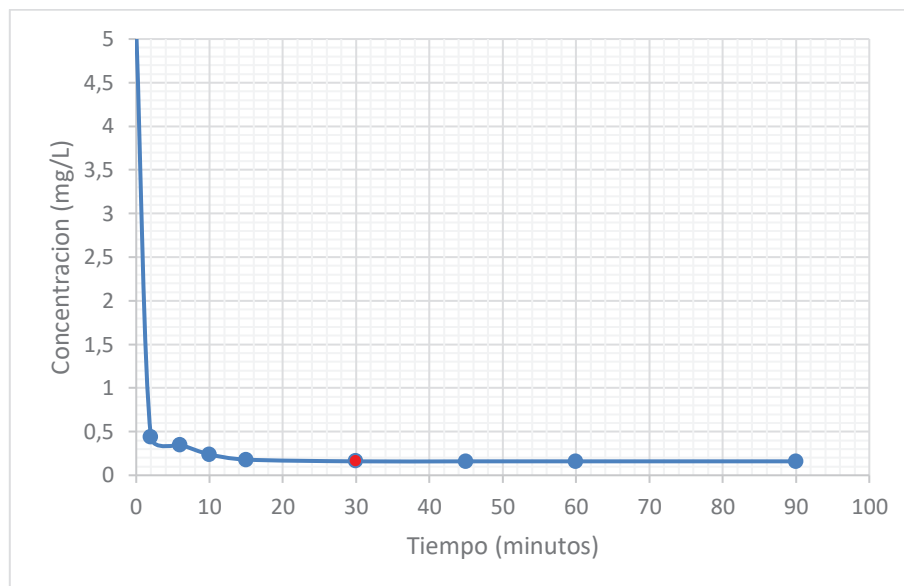
Debido a que la capacidad de adsorción de la alúmina activada sobre fluoruros es alta, incluso a los pocos minutos, es útil la Figura 4.6; en la cual se grafica solamente los últimos 8 puntos, con el objetivo de observar de mejor manera el comportamiento de la curva de equilibrio.

**TABLA 4.2 VALORES EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR EL TIEMPO DE EQUILIBRIO CON ALÚMINA ACTIVADA (AA) PARA LA REMOCIÓN DE FLUORUROS.**

<b>Tiempo (minutos)</b>	<b>Concentración Final (mg/L)</b>	<b>Remoción %</b>
2	0,44	91,37
6	0,35	93,14
10	0,24	95,29
15	0,18	96,47
<b>30</b>	<b>0,16</b>	<b>96,86</b>
45	0,16	96,86
60	0,16	96,86
90	0,16	96,86

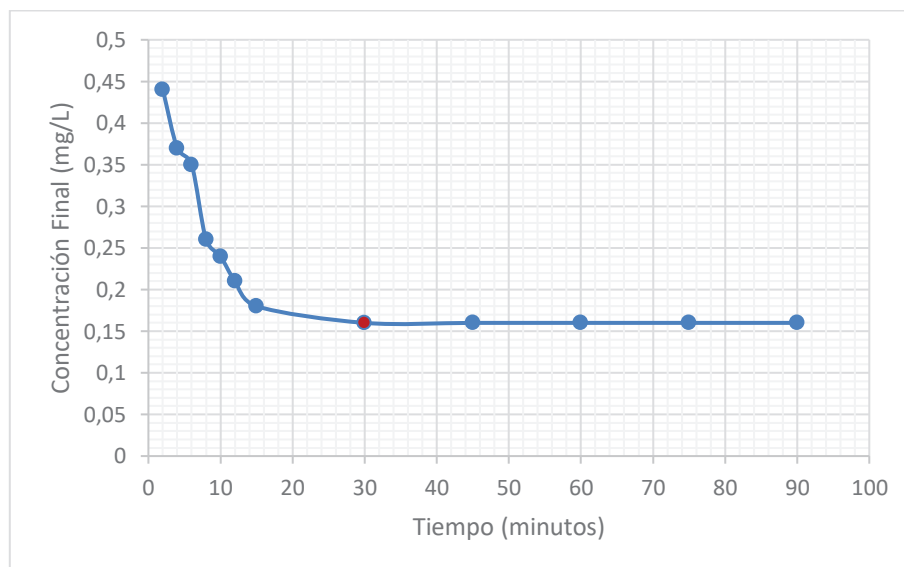
ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

**FIGURA 4.5 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ALÚMINA ACTIVADA (AA) EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

**FIGURA 4.6 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ALÚMINA ACTIVADA (AA) EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS (8 PUNTOS).**

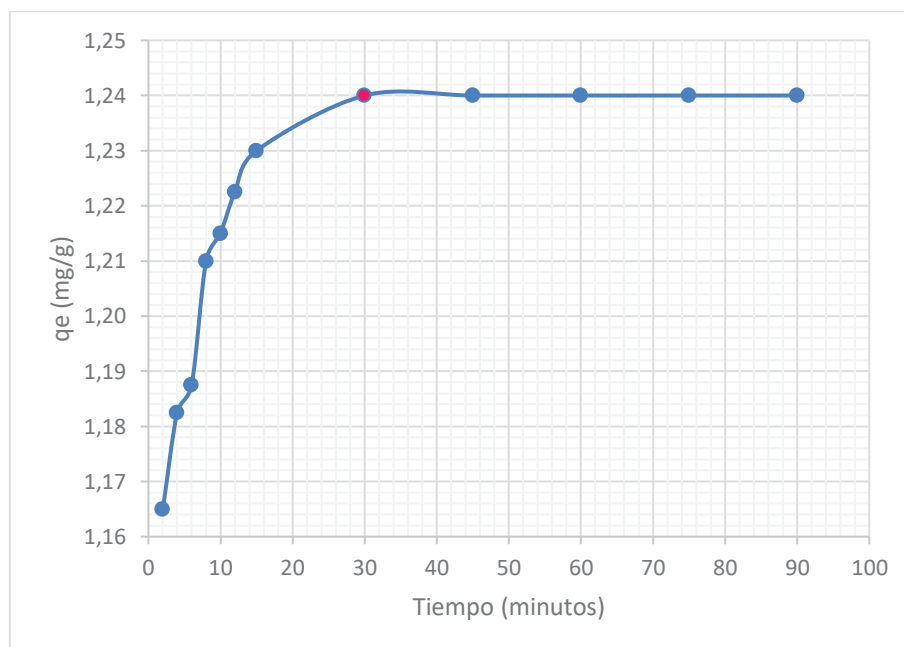


ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

La Figura 4.7, indica la capacidad de adsorción de alúmina activada en función del tiempo de equilibrio. Obteniéndose un valor de 1,24 mg de fluoruros por cada gramo de alúmina activada; con lo que se comprueba la afinidad de este material por los fluoruros como lo indica Salazar (2016).

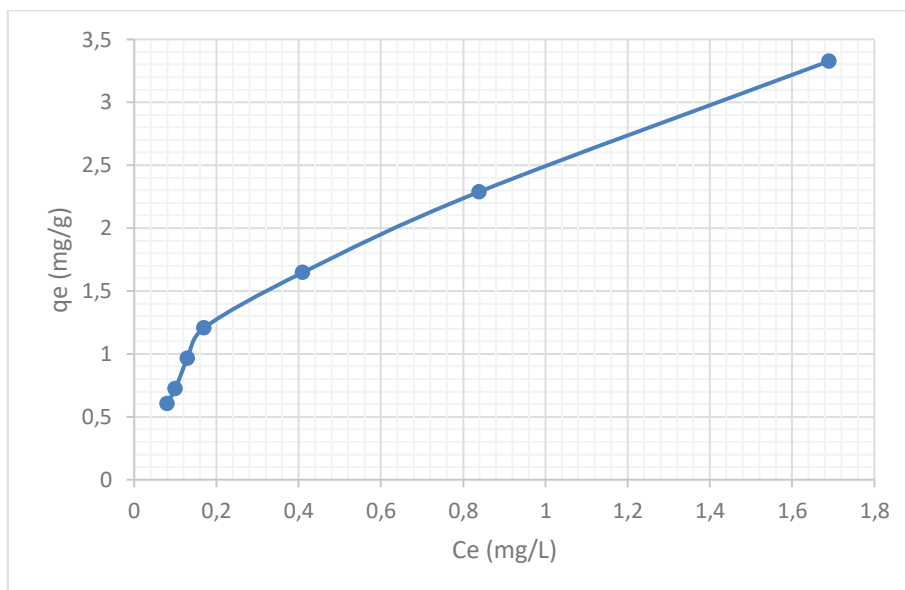
En la Figura 4.8 se aprecia el gráfico no linealizado de los datos en equilibrio de la alúmina activada como adsorbente de fluoruros, en el cual se puede visualizar que, a concentraciones bajas de fluoruros, la adsorción es alta, debido a que existen mayor disponibilidad de sitios activos, mientras que, a concentraciones altas, la adsorción es menor debido a la saturación del material adsorbente, esto se puede evidenciar por una menor pendiente.

**FIGURA 4.7 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ALUMINA ACTIVADA (AA) EN FUNCIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

**FIGURA 4.8 DATOS DE EQUILIBRIO PARA ALÚMINA ACTIVADA (AA) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

Este tipo de tendencia, cóncava con respecto al eje de las abscisas es propio de una isoterma tipo L, el cual se lo puede explicar mediante el modelo de Langmuir o Freundlich

#### **4.1.1.2.1 Isoterma de Langmuir.**

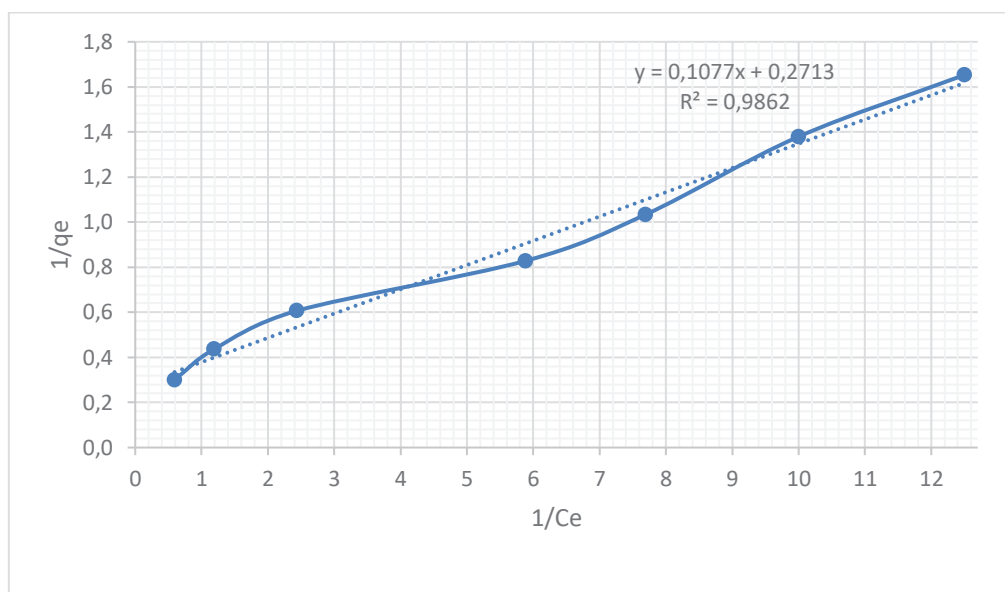
Para obtener la isoterma de Langmuir y sus constantes, es necesario en primer lugar linealizar los datos de equilibrio. Como se indica en la Figura 4.9.

Para esta isoterma linealizada se obtienen los siguientes valores;  $q_{max} = 9,29$  mg F/g AA;  $k = 0,4$ ; y un valor de correlación de 0,9862.

#### **4.1.1.2.2 Isoterma de Freundlich.**

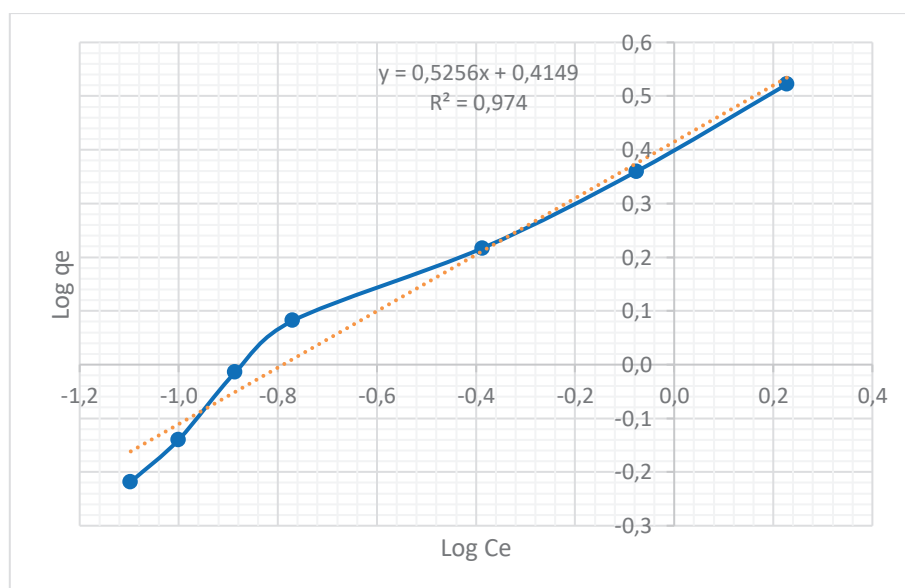
Para obtener la isoterma de Freundlich y sus constantes, se linealiza los datos de equilibrio. Como se indica en la Figura 4.10.

**FIGURA 4.9 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR PARA ALÚMINA ACTIVADA (AA) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

**FIGURA 4.10 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA ALÚMINA ACTIVADA (AA) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

Se halla el valor de las constantes de esta isoterma linealizada, teniéndose así,  $k= 2,6$ ; para  $n= 1,9$  y finalmente una correlación de 0,974.

**TABLA 4.3 CORRELACIÓN LINEAL DE ISOTERMAS LINEALIZADOS DE ALÚMINA ACTIVADA (AA).**

	<b>Langmuir</b>	<b>Freundlich</b>
<b>Correlación</b>	0,99	0,97

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

Como se puede observar en la Tabla 4.3, el valor de correlación de la isoterma de Langmuir es mayor al obtenido en Freundlich; por lo tanto, la adsorción de alúmina activada obedece al modelo de Langmuir, teniéndose una adsorción química y en monocapa.

#### **4.1.2 PRUEBAS EN DISCONTINUO**

Como se indicó en el numeral 3.3 para estas pruebas se utiliza agua de abastecimiento con altas concentraciones de fluoruros; la misma que presenta las características descritas en la Tabla 4.4.

Una vez determinados estos parámetros, se procede a realizar pruebas en discontinuo, de acuerdo a las dosis y condiciones determinadas en el numeral 3.3 de este documento, registrándose en la Tabla 4.5 los valores obtenidos, mismos que indican que es necesario tener una dosis de adsorbente de 3 g/L, para que la concentración de fluoruros cumpla la norma; dosis de adsorbente menor a este valor no logra una óptima remoción.

**TABLA 4.4 PARÁMETROS RELEVANTES DEL AGUA DE ABASTECIMIENTO A TRATAR.**

PARÁMETRO	UNIDAD	MEDIDA
pH	-----	7,7
Fluoruros	mg/L	4,6
Color Real	(Pt-Co)	0,3
Turbiedad	NTU	5
Conductividad	$\mu$ S/cm	827
Solidos Disueltos Totales.	mg/L	502

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

Por otra parte, existe una menor remoción de fluoruros cuando se utiliza agua de abastecimiento, esto se puede atribuir a varios factores, como la temperatura a la que se realiza la prueba, pero principalmente a la competencia de iones y el valor de pH del agua, ya que como se mencionó en el numeral 2.3.3 una de las especies que compite mayormente con los fluoruros en adsorción es el radical  $OH^-$ .

**TABLA 4.5 RESULTADOS DE ADSORCIÓN CON ALÚMINA ACTIVADA (AA) PARA AGUA DE ABASTECIMIENTO**

Número de Jarra	Dosis AA (g/L)	Fluoruro final (mg/L)	qe (mg/L)	%Remoción
1	0,5	3,4	2,40	26,09
2	1	3,3	1,30	28,26
3	2	1,6	1,50	65,21
4	3	1,5	1,03	67,39
5	4	0,9	0,93	80,43
6	4,5	0,6	0,89	86,95

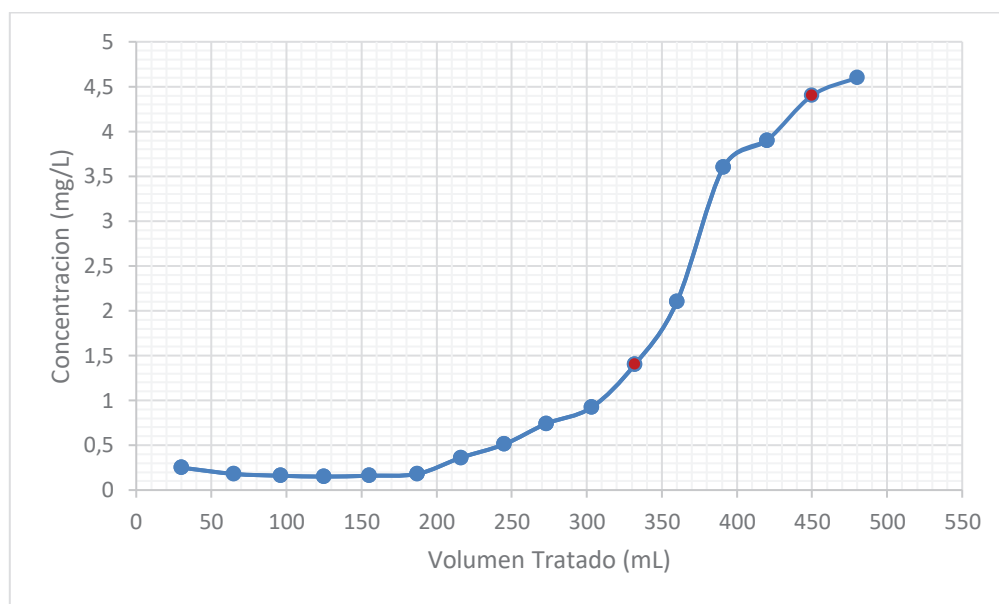
ELABORACIÓN: Asqui, 2017.



### 4.1.3 PRUEBAS EN CONTINUO

Se realiza esta prueba a fin de realizar una comparación entre los dos materiales adsorbentes. En la Figura 4.11 se puede apreciar la curva de ruptura para alúmina activada, bajo las condiciones descritas en el Anexo 1 del presente estudio.

**FIGURA 4.11 CURVA DE RUPTURA DE ALÚMINA ACTIVADA (AA) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

El punto de ruptura estará establecido por el límite máximo permisible para fluoruros según la NTE INEN 1108 ( $1,5 \text{ mg F}^-/\text{L}$ ). El volumen de agua tratado hasta alcanzar este valor es de 338 mL, en un tiempo igual a 10,12 horas.

Por otro lado, se llega a la saturación a un volumen de agua tratada de 450 mL, con un valor de  $4,4 \text{ mg F}^-/\text{L}$ , mismo que corresponde al 95% de la concentración inicial, a un tiempo de 13 horas.

#### 4.1.4 BENTONITA MODIFICADA (BM).

La bentonita modificada se la obtuvo siguiendo los pasos descritos en el numeral 3.1.2, se consiguió una bentonita modificada de color ligeramente blanco, como se puede apreciar en la Figura 4.12.

Existió pérdida de material, ya que al secarse la bentonita se impregna a las paredes de los crisoles, razón por la cual, de cada 10 g de bentonita sin modificar, se obtiene 9,43 g de bentonita modificada.

**FIGURA 4.12 OBTENCIÓN DE BENTONITA MODIFICADA (BM).**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

##### 4.1.4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

###### 4.1.4.1.1 *Carga Superficial: Punto de carga cero*

Para determinar el comportamiento de la bentonita modificada como adsorbente de fluoruros, se tiene la Tabla 4.6 en la que se expone los diferentes valores de potencial zeta a cada pH dado. Para un mejor entendimiento véase el Anexo 3 de este documento.

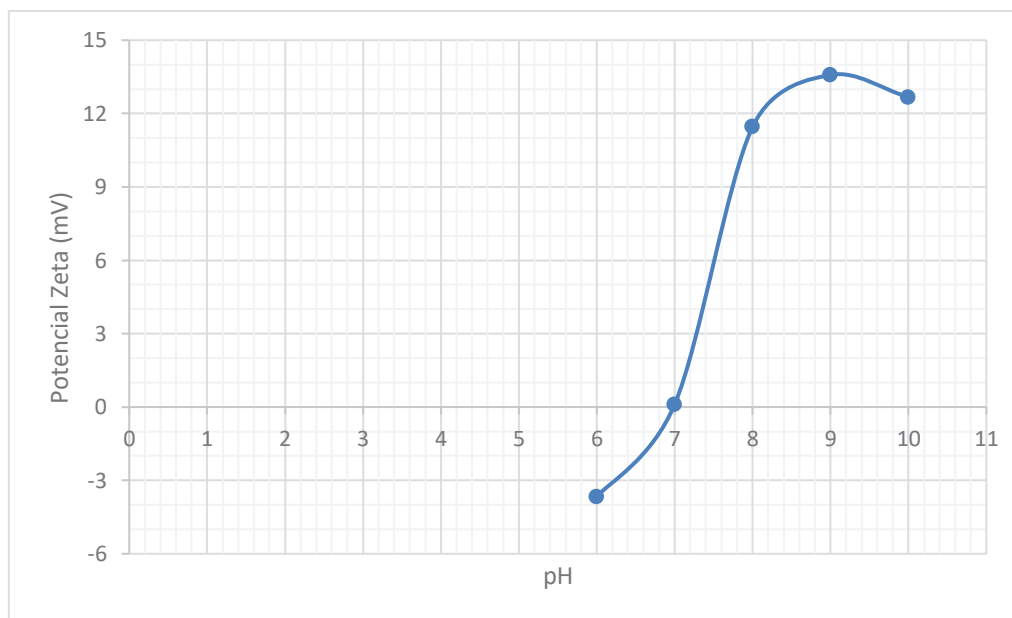
**TABLA 4. 6 VALORES DE POTENCIAL ZETA PARA BENTONITA MODIFICADA (BM) A DIFERENTE PH**

pH	10	9	8	7	6
<b>Potencial Zeta (mV)</b>	12,67	13,58	11,46	0,11	-3,66

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

En la Figura 4.13 se puede ver la gráfica de potencial zeta para cada pH, hallándose el punto de carga cero para bentonita modificada a un pH de 6,9; lo que indica que a valores mayores a este pH se removerán aniones, debido a que el material estará cargado positivamente.

**FIGURA 4.13 PUNTO DE CARGA CERO PARA BENTONITA MODIFICADA (BM).**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

#### **4.1.4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).**

La microscopia electrónica de barrido, se la realizó con el objetivo de estudiar la morfología de la bentonita modificada, y así tener conocimiento del tamaño del material y distribución de los poros.

De acuerdo con la imagen SEM a escala 50 $\mu$ m para bentonita modificada (BM), se puede apreciar una apariencia del material esponjosa con una superficie de estructura irregular.

Las fotomicrofotografías a escala 5 $\mu$ m y 10 $\mu$ m de la Figura 4.14, revelan un material altamente poroso en naturaleza, además de poseer aglomerados de MgO. Estos poros se pueden deber a la hinchazón de la arcilla bentonita durante el tratamiento con la sal de magnesio, la cual en el secado y la calcinación conduce a la formación de grupos MgO.

Según la fotomicrofotografía a escala 5  $\mu$ m los grupos MgO generan poros más grandes que los existentes en las arcillas convencionales, revelando una estructura porosa con huecos abiertos.

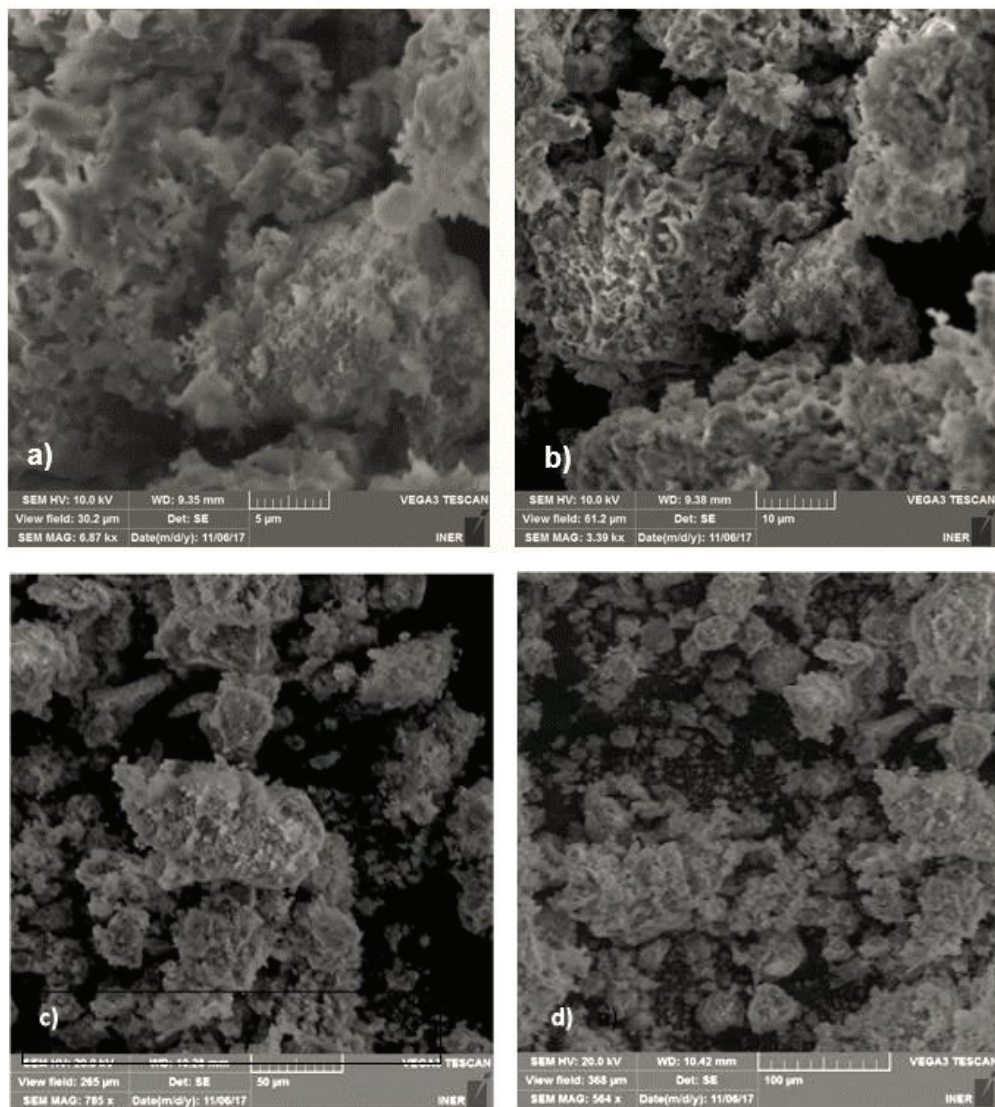
#### **4.1.4.1.3 Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).**

Este espectro de absorbancia permite identificar los enlaces entre moléculas y grupos funcionales presentes en la superficie de la bentonita modificada. En la Figura 4.15 se distinguen los picos de absorbancia a distintas longitudes de onda, propios del espectro infrarrojo de este material.

De acuerdo con la Figura 4.15, las bandas específicas de 1631.76  $cm^{-1}$  y 3702.30  $cm^{-1}$ , indican la presencia de Mg=O, como lo reporta Li, Zhang, Shi, & Ma (2017), con esto se puede afirmar que la adsorción será producto de esta interacción.

También se puede apreciar la banda de  $3253.39\text{ cm}^{-1}$ , misma que se atribuye a la presencia de  $-\text{OH}$  en la muestra, lo cual puede deberse al contacto que tuvo la solución de magnesio con agua (Mendoza & Amezcua, s.f).

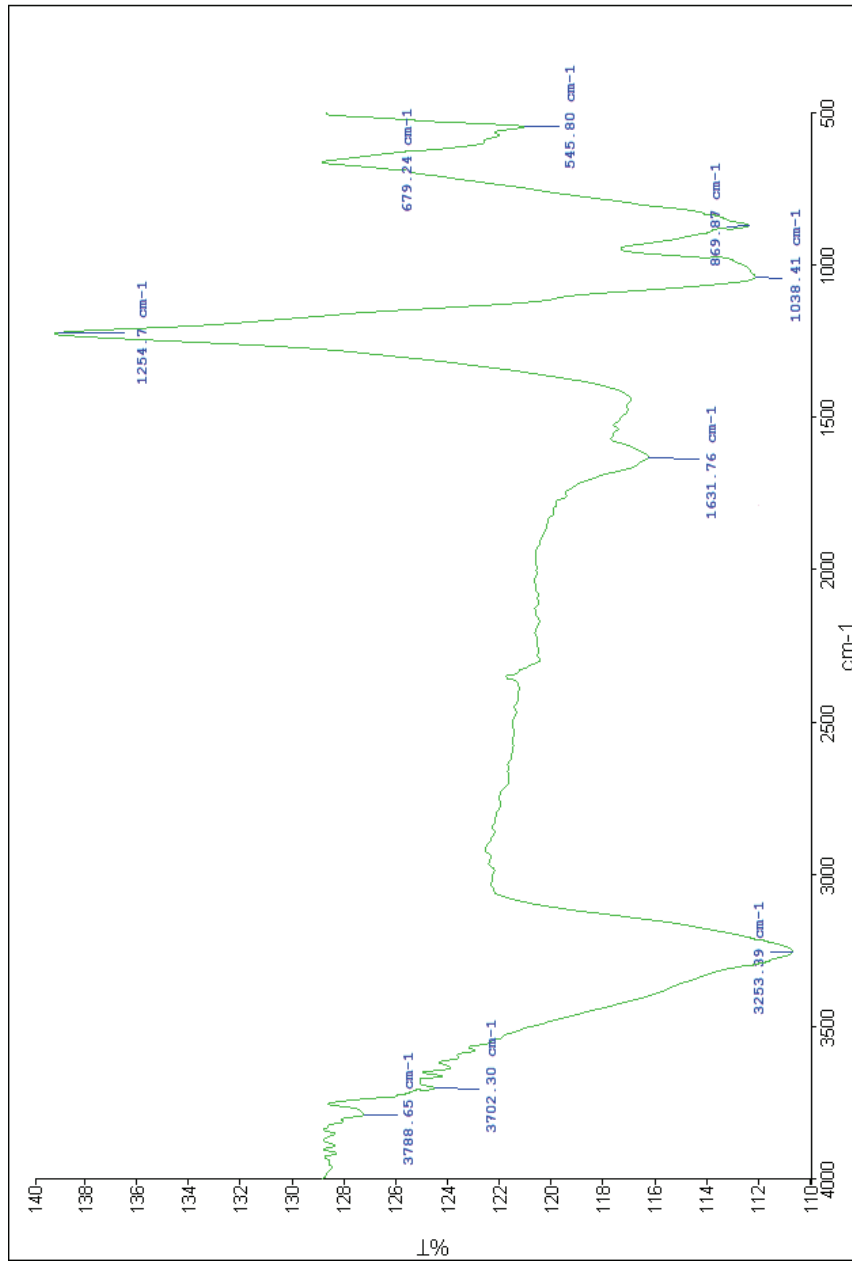
**FIGURA 4.14 FOTOMICROFOTOGRAFÍA DE BENTONITA MODIFICADA (BM) A DIFERENTES ESCALAS.**



Escala a)  $5\mu\text{m}$ ; b)  $10\mu\text{m}$ ; c)  $50\mu\text{m}$ ; d)  $100\mu\text{m}$ .

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

FIGURA 4.15 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PARA BENTONITA MODIFICADA (BM).



ELABORACIÓN: Asqui, 2011.

#### 4.1.4.2 TIEMPO DE EQUILIBRIO

En la Tabla 4.7 se observa los valores de adsorción de bentonita modificada a diferentes tiempos, encontrándose el tiempo de equilibrio a los 45 minutos, con una remoción del 50,98%.

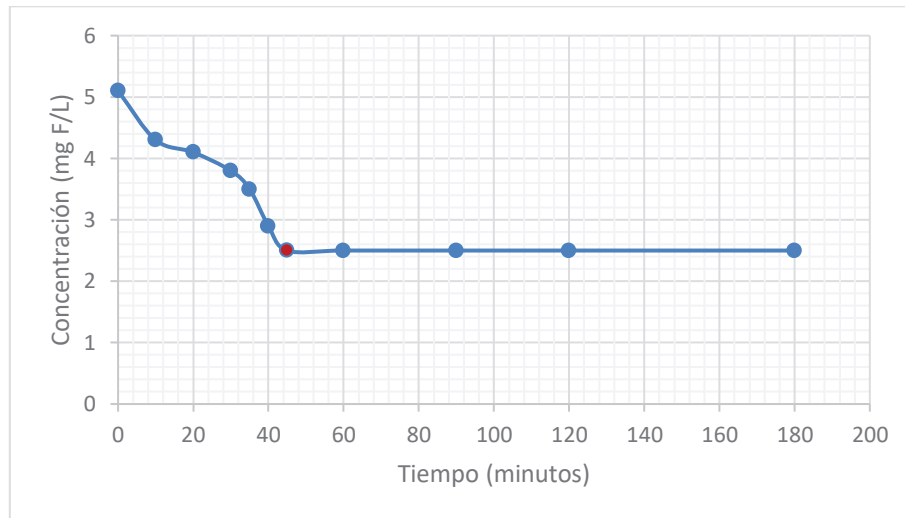
**TABLA 4.7 VALORES EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR EL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE BENTONITA MODIFICADA (BM) PARA LA REMOCIÓN DE FLUORUROS.**

<b>Tiempo (minutos)</b>	<b>Concentración Final (mg/L)</b>	<b>Remoción %</b>
0	5,1	0,00
10	4,3	15,69
20	4,1	19,61
30	3,8	25,49
35	3,5	31,37
40	2,9	43,14
45	2,5	50,98
60	2,5	50,98
120	2,5	50,98
180	2,5	50,98

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

En la Figura 4.16 se puede observar la relación concentración inicial de fluoruros, frente al tiempo; determinándose un tiempo de equilibrio gráfico de 45 minutos, tiempo luego del cual la curva se mantiene horizontal, incluso pasado los 180 minutos, con lo que se demuestra que la bentonita modificada es un adsorbente estable, es decir no se registra rápida desorción.

**FIGURA 4.16 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE BENTONITA MODIFICADA (BM) EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACION INICIAL DE FLUORUROS.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

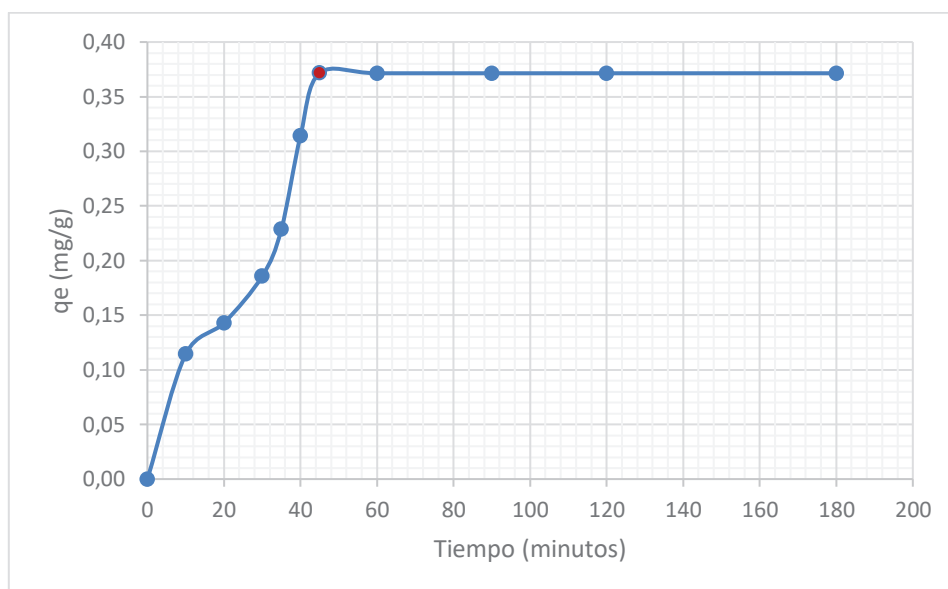
La Figura 4.17 relaciona la capacidad de adsorción de fluoruros por gramo de bentonita modificada, misma que se da a los 45 minutos; con un valor de 0,37 mg  $F^-$  /g resultando menor que la reportada por Thakre, Rayalu, Kawade, & Meshram (2010), la cual es de 2,26 mg  $F^-$ /g.

En la Figura 4.18 se aprecia el gráfico no linealizado de los datos en equilibrio de la bentonita modificada como adsorbente de fluoruros. Se puede observar lo mismo que ocurre con la alúmina activada, es decir a concentraciones bajas de fluoruros, la adsorción es alta, mientras que, a concentraciones altas, la adsorción es menor debido a la saturación del material adsorbente, esto se puede evidenciar por una menor pendiente.

Este tipo de tendencia, cóncava con respecto al eje de las abscisas es propio de un isoterma tipo L, el cual se lo puede explicar mediante el modelo de Langmuir o Freundlich.

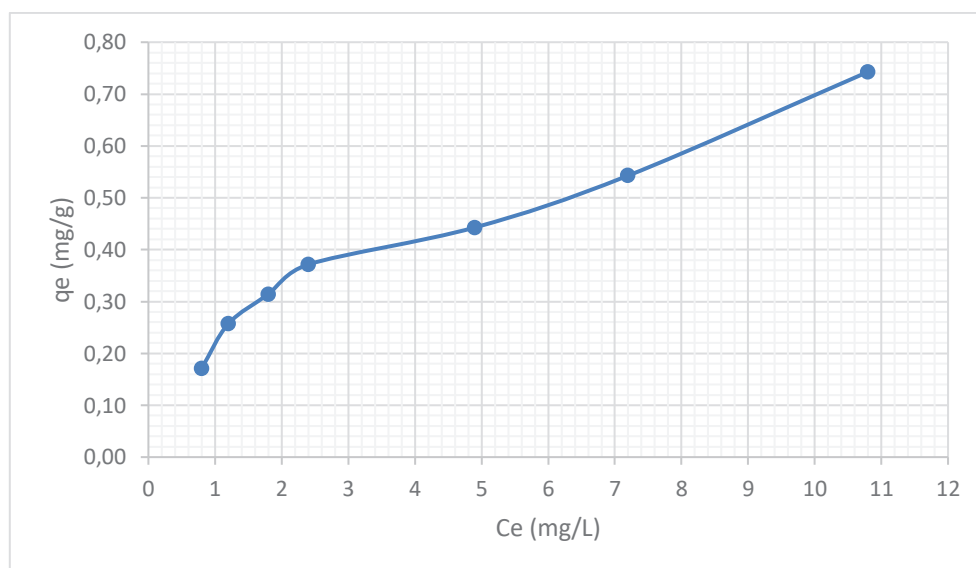


**FIGURA 4.17 TIEMPO DE EQUILIBRIO DE BENTONITA MODIFICADA (BM) EN FUNCIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

**FIGURA 4.18 DATOS DE EQUILIBRIO DE LA BENTONITA MODIFICADA (BM) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.**

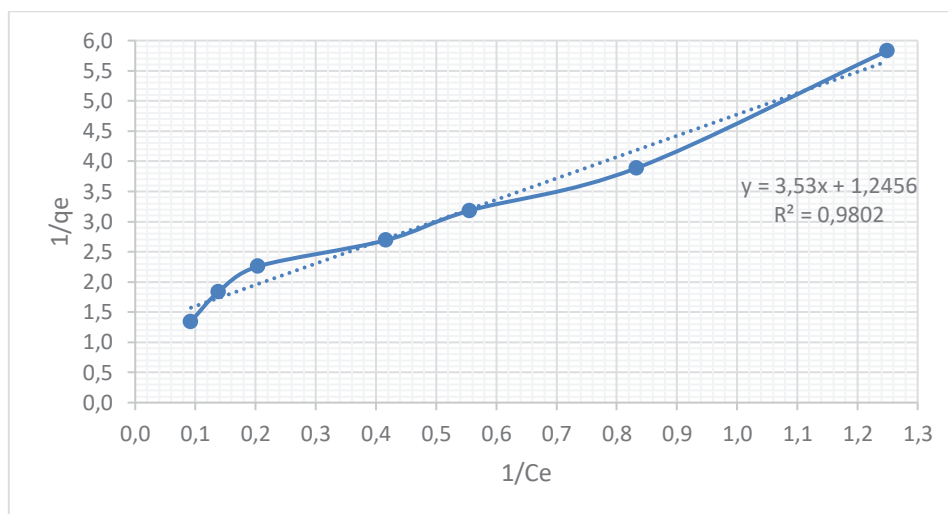


ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

#### 4.1.4.2.1 *Isoterma de Langmuir.*

En primer lugar, se linealiza los datos de equilibrio, con el objetivo de conseguir esta isoterma y sus constantes, como se visualiza en la Figura 4.19.

**FIGURA 4.19 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR PARA BENTONITA MODIFICADA (BM) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

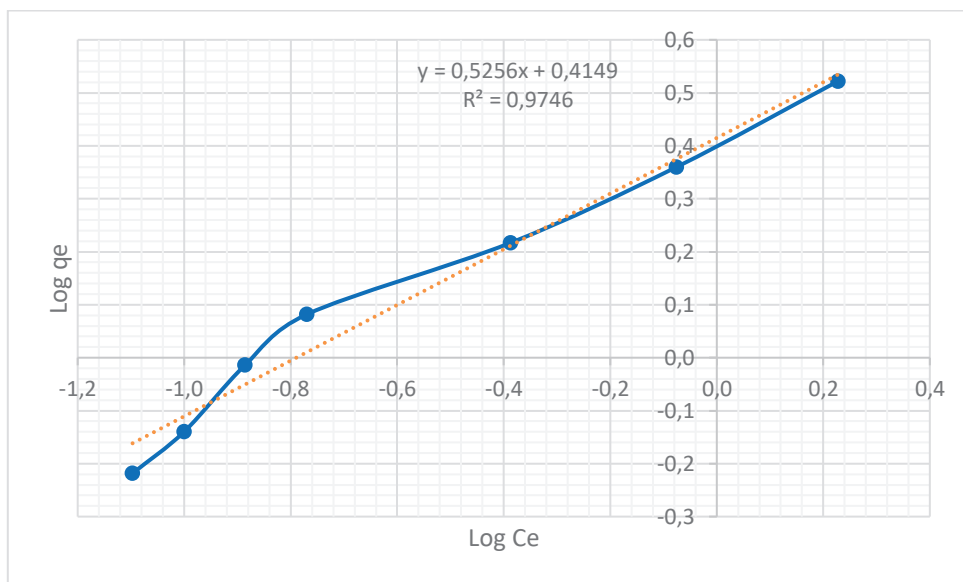
Obteniéndose los siguientes valores de la isoterma linealizada;  $q_{max} = 0,28 \text{ mg } F^{-}/\text{g}$ ,  $k=0,36$  y finalmente se tiene una correlación de 0,9802.

#### 4.1.4.2.2 *Isoterma de Freundlich.*

Para obtener la isoterma de Freundlich y sus constantes, se linealiza los datos de equilibrio. Como se indica en la Figura 4.20.

Se halla el valor de constantes de esta isoterma linealizada, teniéndose,  $k= 0,22$ ; para  $n= 2$  y finalmente una correlación de 0,9746.

**FIGURA 4.20 FORMA LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA BENTONITA MODIFICADA (BM) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

**TABLA 4.8 CORRELACIÓN LINEAL DE ISOTERMAS LINEALIZADOS DE BENTONITA MODIFICADA (BM).**

	Langmuir	Freundlich
Correlación	0,98	0,97

ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

Como se puede observar en la Tabla 4.8, el valor de correlación de la isoterma de Langmuir es mayor al obtenido en Freundlich; por lo tanto, la adsorción de bentonita modificada obedece al modelo de Langmuir, teniéndose una adsorción química y en monocapa.

#### 4.1.5 PRUEBAS EN DISCONTINUO.

Las pruebas en discontinuo se las realiza a una velocidad de agitación de 150 rpm, tiempo de contacto de 45 minutos y 6 jarras de 500 mL. La dosificación del material, así como los resultados obtenidos se los expone en la Tabla 4.9.

**TABLA 4.9 RESULTADOS DE ADSORCIÓN CON BENTONITA MODIFICADA (BM) PARA AGUA DE ABASTECIMIENTO.**

Número de Jarra	Dosis BM (g/L)	Fluoruro final (mg/L)	qe (mg/L)	% Remoción
1	4,00	2,2	0,6	52,17
2	7,00	2,3	0,33	50,00
3	10,00	2,4	0,22	47,83
4	14,00	2	0,19	56,52

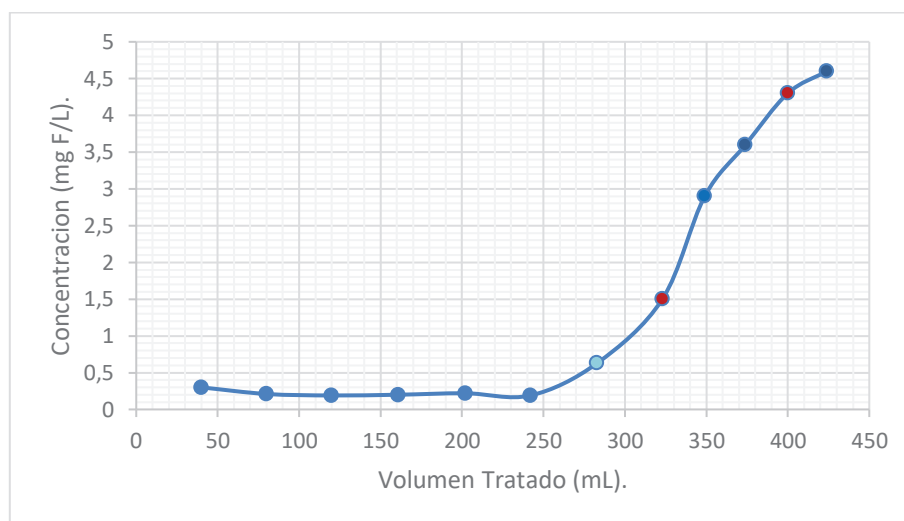
ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

Como se puede observar, a pesar de aumentar la concentración de bentonita modificada hasta 14 g/L no se consigue una adsorción que logre situar bajo norma la concentración de fluoruros. Razón por la cual, se opta por realizar pruebas en continuo, a fin de lograr este objetivo.

#### 4.1.6 PRUEBAS EN CONTINUO.

Los parámetros característicos del lecho de bentonita modificada (BM), se indican en el Anexo 1. En la Figura 4.21 se puede observar la curva de ruptura para la bentonita modificada.

**FIGURA 4.21 CURVA DE RUPTURA DE BENTONITA MODIFICADA (BM) COMO ADSORBENTE DE FLUORUROS.**



ELABORACIÓN: Asqui, 2017.

Como ya se mencionó anteriormente el punto de ruptura en este caso estará establecido por el límite máximo permisible para fluoruros según la NTE 1108 (1,5 mg  $F^-$  /L). El volumen de agua tratado hasta alcanzar este valor es de 323mL, en un tiempo igual a 8 horas.

Por otro lado, se llega a la saturación a un volumen de agua tratada de 400 mL, con un valor de 4,3 mg  $F^-$  /L, mismo que corresponde al 95% de la concentración inicial, a un tiempo de 9,5 horas.

## 4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.2.1 COMPARACIÓN DE EFICIENCIAS DE REMOCIÓN DE FLUORUROS.

#### **4.2.1.1 Experimentos en discontinuo.**

Como se puede apreciar en la Tabla 4.6, se tiene para la alúmina activada una mejor eficiencia de remoción de fluoruros, ya que un rango de dosis de 3 a 4,5 g AA/L, son suficientes para colocar bajo norma la concentración de fluoruros en este caso de estudio, registrándose remociones de (65,9 a 86,36%). A pesar de ser este un material altamente dependiente del pH se ha comprobado que puede ser aplicada en el agua de Picaihua como solución a sus altas concentraciones.

En el caso de la bentonita modificada (BM), a pesar que la eficiencia de remoción es menor que la alúmina activada obtenida, se probó en discontinuo con el agua del caso de estudio, teniéndose valores de remoción buenos, aunque no lo suficiente para cumplir con la norma establecida; llegándose a registrar una remoción máxima de 54,55% (2 mg  $F^-$  /L) a 14 g BM/L, una dosis aproximadamente el triple de la máxima empleada con alúmina activada.

Por lo tanto, en términos de eficiencia, es mejor la alúmina activada, debido a que una pequeña dosis logra una remoción satisfactoria de fluoruros, a pesar que el pH del agua este cerca del valor de punto de carga cero de este material adsorbente.

#### **4.2.1.2 Experimentos en continuo.**

Se construyó el lecho de bentonita modificada, debido a que los resultados de las pruebas en discontinuo para este material no fueron satisfactorios; obteniéndose los valores registrados en el Anexo 3, de los cuales se puede concluir que, para una altura del material de 4 centímetros igual a 22,6 g, se encuentra el punto de ruptura a 323 mL tratados con un caudal de 6 mL/ min.

Adicionalmente, se construyó un lecho de alúmina activada, para conocer el comportamiento de este material en continuo, de igual manera el lecho tenía 4

centímetros de este material, que corresponde a 10 gramos; obteniéndose el punto de ruptura a un volumen de 338 mL.

Como se puede observar el mejor material adsorbente en este caso continúa siendo la alúmina activada, ya que, a condiciones iguales de funcionamiento, el volumen tratado es superior al registrado por la bentonita modificada; llegando a tener un volumen de saturación de 450 mL, el cual es superior al obtenido por la bentonita modificada que es 400 mL.

## **4.2.2 COMPARACIÓN DE TIEMPOS DE CONTACTO**

### ***4.2.2.1 Experimentos en discontinuo***

Para la alúmina activada, es suficiente tener un tiempo de contacto de 30 minutos para tener una remoción satisfactoria, en la mayoría de dosis estudiadas. En cuanto a la bentonita modificada un tiempo de 45 minutos considerado el tiempo de equilibrio, no es suficiente para remover la concentración de fluoruros a valores deseados; razón por la cual se considera a la alúmina activada un mejor adsorbente en este caso.

### ***4.2.2.2 Experimentos en continuo***

Debido a que la altura de lecho influye en el tiempo de contacto, se elige una misma longitud (4 centímetros), tanto para alúmina activada y bentonita modificada, a fin de tener condiciones similares para esta comparación.

De acuerdo con los datos reportados en el Anexo 3 y Anexo 4, se puede apreciar que la alúmina activada, posee mejores eficiencias de remoción, a pesar de tener menor cantidad de material adsorbente empacado en el lecho.

Los tiempos de ruptura y saturación, para alúmina activada son de 10,12 horas y 13 horas, respectivamente; valores que son superiores a los registrados por bentonita modificada (8 y 9,5 horas); determinando así un mayor tiempo de funcionamiento, para la alúmina activada.

En este caso influye en el tiempo de contacto la dispersión axial, ya que, a mayor altura, obviamente el material será más tiempo retenido y se demorará más tiempo en difundirse por el lecho

A pesar que el flujo volumétrico en ambos casos es el mismo, se debe considerar la dispersión axial, debido a que los flujos de laboratorio son pequeños, siendo así que la alúmina activada al ser un material pequeño, tendrá mayor dispersión axial, lo que implica una mejor adsorción, y por lo mismo mayor tiempo de saturación y tiempo de ruptura.

#### 4.2.3 ANÁLISIS ECONÓMICO.

##### 4.2.3.1 ALÚMINA ACTIVADA (AA).

En el proceso de activación, el hidróxido de aluminio se reduce a 30 gramos de alúmina activada. Obteniéndose los valores indicados en la Tabla 4.10.

**TABLA 4.10 COTIZACIÓN DE PRODUCTOS A USAR EN OBTENCIÓN DE ALÚMINA ACTIVADA.**

<b>Adsorbente</b>	<b>Cantidad (gramos)</b>	<b>Precio (USD)</b>
Hidróxido de Aluminio	50	8
<b>TOTAL*</b>		<b>8</b>

\*Esta cotización corresponde al valor generado por la compra de cada 50 gramos de material.



Por gastos de electricidad, se necesita USD0,074 adicionales por cada 4 horas que dura la activación.

Es decir, el valor total de la activación de 30 g de alúmina activada, es USD 8,07.

#### 4.2.3.2 *BENTONITA MODIFICADA (BM).*

En el proceso de obtención de bentonita modificada, se utilizaron los materiales expuestos en la Tabla 4.11.

**TABLA 4.11 COTIZACIONES DE PRODUCTOS A USAR EN OBTENCIÓN DE BENTONITA MODIFICADA.**

<b>Material</b>	<b>Cantidad (gramos)</b>	<b>Precio (USD)</b>
Bentonita Comercial.	22679,6	21
Cloruro de Magnesio	500	20,10
<b>TOTAL*</b>		<b>41,10</b>

\*Esta cotización corresponde al valor generado por la compra de esa cantidad de material.

Para obtener 1 libra de bentonita modificada (BM), se necesita USD 25,08.

Por gastos de electricidad, se necesita USD 0,42 centavos por cada 24 horas que dura la modificación.

Generándose un total de 25,5 dólares en la obtención de 1 libra de bentonita modificada.

#### 4.2.3.3 *INTERCAMBIO IÓNICO.*

Según Millar, Couperthwaite, Wellner, Macfarlane & Dalzell (2017), es común usar resinas de intercambio iónico, tales como LanxessTP208, Tulsion A-27, Lewatit

MIH-59, Amberlite IRA-400, para la remoción de fluoruros, las cuales en nuestro país, son adquiridas alrededor de USD185 por cada 500 g.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 CONCLUSIONES.

- De acuerdo con la caracterización por Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), para la bentonita modificada (BM), la impregnación con  $MgCl_2$ , le confiere una estructura esponjosa y porosa, cualidad que contribuye a la adsorción. En cuanto a la alúmina activada, sus fotomicrofotografías revelan un material poroso, con un tamaño de partícula menor a la BM, por lo tanto, superficie específica alta.
- La Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), confirma la formación de  $Al_2O_3$ , en el caso de alúmina activada (AA) y la formación de MgO, para la bentonita modificada (BM), especies que se intercambiarán con  $F^-$ , en la adsorción.
- El punto de carga cero para la alúmina activada, se lo encuentra a un pH de 7,8, lo que indica una favorable adsorción de fluoruros a valores menores a este. Para la bentonita modificada el punto de carga cero se lo encuentra a un pH de 6,9, removiéndose aniones a valores de pH superiores a este.
- En los experimentos en discontinuo se tiene un menor tiempo de contacto para la remoción de fluoruros por parte de la alúmina activada, ya que se registra un valor de 30 minutos, el cual es inferior a los 45 minutos registrados por la bentonita modificada.
- Ambos materiales adsorbentes obedecen la isoterma de Langmuir, presentando una adsorción química y en monocapa.

- En los experimentos en discontinuo se registra una mejor eficiencia en la remoción de fluoruros por parte de la alúmina activada, ya que con una concentración de 3 g/L se logra tener una concentración de fluoruros que cumple la norma; situación que no ocurre con la bentonita modificada, ya que a pesar de aumentar la dosis de bentonita modificada a 14 g/L, no se logra entrar en la norma establecida.
- Para alúmina activada, se tiene una menor remoción de fluoruros en el agua de abastecimiento, ya que su pH es de 7,7; valor cercano al punto de carga cero encontrado; razón por la cual existe competencia con el  $OH^-$ , lo que se traduce en una menor adsorción de fluoruros.
- La alúmina activada es mejor adsorbente de fluoruros que la bentonita modificada obtenida, debido a que los resultados de las pruebas de adsorción, revelan una alúmina activada más eficiente tanto en pruebas en continuo, como en discontinuo, con una concentración de soluto adsorbido por masa de adsorbente máxima de 9,19 mg F/g de AA frente a 0,28 mg F/g de BB, determinándose como la mejor opción entre estos dos adsorbentes.
- Se elige una altura de lecho de 4 centímetros, debido a que, a longitudes mayores, se tendrá tiempos de alimentación mayor, ya que existe más adsorbente y por lo tanto mayor adsorción. Si bien es cierto el aumentar la altura, mejora la pureza del producto, pero reduce la productividad del ciclo y aumenta el consumo energético.
- En cuanto a costos, para la alúmina activada, se necesita USD 1,06, para tratar 1 litro de agua, con concentración inicial de 5 mg F/L, este precio resulta ventajoso, en comparación con otros métodos de remoción de fluoruros como intercambio iónico, en el cual se usan resinas aniónicas como Lanxess TP208,

Amberlite IRA-400, Lewatit MIH-59, cuyos precios de tratamiento de 1 litro de agua están alrededor de USD 1,85, valor superior al de la alúmina activada.

- En el caso de bentonita modificada, esta resulta ser un material económico, debido a que tratar 1 litro de agua tiene un precio de USD 0,70, valor inferior al obtenido para alúmina activada e intercambio iónico.

## **5.2 RECOMENDACIONES.**

- Un menor tamaño de partícula mejora la eficiencia de remoción de fluoruros, ya que aumenta el área específica, se recomienda usar un método de trituración de bentonita modificada más eficiente a fin de obtener partículas más finas.
- Realizar estudios de regeneración de los materiales, a fin de optimizar los recursos y disminuir los costos debido a la compra de materiales nuevos.
- Realizar una correcta disposición final de los materiales usados, ya que esto reducirá el impacto asociado a los residuos que deja el proceso de adsorción.
- Estudiar la posibilidad de realizar un lecho adsorbente empacado con alúmina activada y bentonita modificada, a fin de mejorar eficiencias y reducir costos, al no solo usar alúmina activada.
- En el caso de la adsorción de alúmina activada para agua de abastecimiento, se recomienda usar reguladores de pH a fin de establecer valores óptimos y así alcanzar una mejor eficiencia de remoción de fluoruros como la registrada con el agua sintética.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adamczyk, A., & Dlugon, E. (2012). *The FTIR studies of gels and thin films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>* (Vol. 89). Elsevier. doi:10.1016/j.saa.2011.12.018
- Bonilla, A. T. (2002). *Análisis de riesgos para la salud pública ocasionado por la exposición a fluoruros en el estado de Aguascalientes*. México: Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 18 (4), 171-177.
- CEPAL. (1998). *Evaluación de los Recursos de Ecuador*. Recuperado el 28 de Febrero de 2017, de [http://www.cepal.org/deype/noticias/noticias/6/44576/04\\_EC-evaluacion-recursos-agua.pdf](http://www.cepal.org/deype/noticias/noticias/6/44576/04_EC-evaluacion-recursos-agua.pdf)
- CONAGUA. (2011). *Agua en el Mundo*. Recuperado el 28 de Febrero de 2017, de [http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/SINA/Capitulo\\_8.pdf](http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/SINA/Capitulo_8.pdf)
- ENOHSA. (s.f). Remoción de Flúor. Recuperado el 16 de Marzo de 2017, de <https://www.ministeriodesalud.go.cr/index.php/investigacion-y-tecnologia-en-salud/inventarios/inventario-tecn-de-agua-de-consumo-humano/tratamiento-y-desinfeccion-del-agua-para-consumo>
- España, D. d. (2014). *Fluoración del Agua de Consumo en la CAPV, Recuperado el 16 de julio de 2017 de*,. Obtenido de [https://www.osakidetza.euskadi.eus/contenidos/informacion/sanidad\\_ambiental/es\\_1249/adjuntos/agua%20-%20documentos%20tecnicos/fluoracion\\_es.pdf](https://www.osakidetza.euskadi.eus/contenidos/informacion/sanidad_ambiental/es_1249/adjuntos/agua%20-%20documentos%20tecnicos/fluoracion_es.pdf)
- FAO. (2012). *El Estado de los Recursos de Tierras y Aguas del Mundo para la Alimentación y la Agricultura*. Recuperado el 27 de Agosto de 2017, de <http://www.fao.org/3/b-i1688s.pdf>
- García, N. (2014). *Una Nueva Generación de Carbones Activados de Altas Prestaciones para Aplicaciones Medioambientales*. (tesis doctoral). Recuperado el 24 de 09 de 2017, de

[http://digital.csic.es/bitstream/10261/103330/1/Tesis\\_Natalia%20Garc%C3%ADa%20Asenjo.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/103330/1/Tesis_Natalia%20Garc%C3%ADa%20Asenjo.pdf)

- Godoy, J. (2003). Aplicación de Medios Filtrantes para Reducción de Fluoruros en Agua para Consumo. (tesis de posgrado). Universidad San Carlos de Guatemala.
- Gómez, L. P., Perez, J., & Diaz, I. (2014). *Materiales compuestos de zeolita-hidroxiapatita para la eliminación de fluoruro del agua potable* (Vol. 110 (4)). Anales de Química.
- Gordón, F. (2017). Aplicabilidad del Composito Goethita/Oxido de Grafeno Reducido para Remover Metales Pesados de Aguas Contaminadas. (tesis pregrado). Obtenido de <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/18363/1/CD-8127.pdf>
- Hortiguera, L., Pérez, J., & Díaz, I. (2014). *Materiales compuestos de zeolita-hidroxiapatita para la eliminación de fluoruro del agua potable* (Vol. 110). Anales de Química.
- Huízar, R. C.-5. (2015). Fluoruro en el agua subterránea: niveles, origen y control natural en la región de Tenextepango, Morelos, México. *Investigaciones Geográficas, UNAM*, 90, 40-58. doi:dx.doi.org/10.14350/ig.47374.
- Li, X., Zhang, K., Shi, R., & Ma, X. (2017). *Enhanced flame-retardant properties of cellulose fibers* (Vol. 176). Elsevier. doi:10.1016/j.carbpol.2017.08.096
- MAGAP. (2011). Plan Nacional de Riego y Drenaje. Recuperado el 27 de Agosto de 2017, de <http://rrnn.tungurahua.gob.ec/documentos/ver/518d6325bd92eabc1500000>
- Marín, A. (2011). *Estudio de adsorción de Boro con Amberlite IRA 743*, (tesis de pregrado). Universitat Politècnica de Catalunya.
- Meenakshi, R., & Maheshwari, C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 453-463. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.024
- Mendoza, D., & Amezcua, F. (s.f). *Interpretación de espectros de la región infrarroja*. Recuperado el 20 de 11 de 2017, de

- <http://www.dzne.ugto.mx/Contenido/MaterialDidactico/amezquita/Analitica4/Apendices%20IR.pdf>
- Millar, G., Couperthwaite, S., Wellner, D., Macfarlane, D., & Dalzell, S., (2017). *Eliminación de iones fluoruro de la solución mediante resina quelante con funcionalidad imino-diacetato* (Vol. 20). Journal of Environmental Management. doi:10.1016/j.jwpe.2017.10.004
- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B., & Giles, D. (2009). *Review of fluoride removal from drinking water* (Vol. 91). Journal of Environmental Management. doi:10.1016/j.jenvman.2009.08.015
- MSP. (1996). Estudio del Contenido Natural de Flúor en el Agua de Consumo Humano de los Abastecimiento del Ecuador. *Programa Nacional de Fluoruración de la Sal de Consumo Humano*.
- Nurudeen , A., Abdulkarim , S., Mohammed, D., & Saidu, W. (2015). *Estudio de síntesis, caracterización y adsorción de alúmina activada de tamaño nanométrico sintetizada a partir de caolín utilizando un método novedoso* (Vol. 280). Elsevier. doi:10.1016/j.powtec.2015.04.024
- OMS. (2013). Obtenido de [http://www.paho.org/hq/index.php?option=com\\_content&view=article&id=8193%3A2013-fluor-agua-consumo&catid=4716%3Ageneral&Itemid=39798&lang=es](http://www.paho.org/hq/index.php?option=com_content&view=article&id=8193%3A2013-fluor-agua-consumo&catid=4716%3Ageneral&Itemid=39798&lang=es)
- Ranjini, N., Kien, T., Gooyong, L., & Kyoung, H. (2016). *Synthesis of a unique nanostructured magnesium oxide coated*. doi:10.1016/j.seppur.2016.11.008
- Rivera, S. G. (1993). *Flúor: Potenciales Efectos Adversos*. Recuperado el 28 de Febrero de 2017, de <http://www.scielo.cl/pdf/rcp/v64n4/art07.pdf>
- Salazar. (2016). *Adsorción de Fluoruro por Alúmina Activada, (tesis de pregrado)*. España: Universidad de la Laguna.
- Tang, Y., Guan, X., Su, T., Gao, N., & Wang, J. (2008). *Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions* (Vol. 337). Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.11.027



- Teutli, E. (2014). Estudio Comparativo de Adsorbentes para la Remoción de Iones Fluoruro del Agua de Uso y Consumo en México. (Tesis de pregrado). Universidad Autónoma del Estado de México.
- Thakre, D., Rayalu , S., Kawade, R., & Meshram, S. (2010). *Magnesium incorporated bentonite clay for defluorination of drinking water* (Vol. 180). Journal of Hazardous Materials. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.001
- TLA. (2004). *Situación Hídrica de América Latina, Recuperado el 24 de septiembre de 2017 de*,. Obtenido de <http://tragua.com/situacion-hidrica-en-america-latina/>
- UNESCO. (2003). Agua para Todos, Agua para la Vida. Recuperado el 27 de Agosto de 2017, de <http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001295/129556s.pdf>
- Villavicencio, J. (2016). *OBTENCION DE ALUMINA ACTIVADA Y SU APLICACION COMO SOPORTE DE CATALIZADOR, (tesis de pregrado)*. Quito, Ecuador.
- Weber, W. (2003). Control de la Calidad del Agua. Procesos fisicoquímico. Recuperado el 24 de 09 de 2017, de [https://books.google.com.ec/books?id=TLpzh5HQYvgC&pg=PA248&lpg=PA248&dq=adsorcion+weber&source=bl&ots=hQ8YZOzaQw&sig=tP\\_UHdncDtDQReEyugfG-vok3U4&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjflLeQ0L7WAhVR9WWMKHTyiDjgQ6AEIOzAD#v=onepage&q=adsorcion%20weber&f=false](https://books.google.com.ec/books?id=TLpzh5HQYvgC&pg=PA248&lpg=PA248&dq=adsorcion+weber&source=bl&ots=hQ8YZOzaQw&sig=tP_UHdncDtDQReEyugfG-vok3U4&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjflLeQ0L7WAhVR9WWMKHTyiDjgQ6AEIOzAD#v=onepage&q=adsorcion%20weber&f=false)
- Yang, Y., Jinyan, G., Zhang, X., & Yudong, L. (2017). *Aplicación de la concentración de congelación para la eliminación de fluoruro de la solución de agua* (Vol. 19). Elsevier. doi:10.1016/j.jwpe.2017.05.009

## **ANEXOS**

**ANEXO No.1**  
**ESPECIFICACIONES DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN.**

a) Dimensión.

	<b>Centímetros (cm)</b>
<b>Diámetro</b>	3
<b>Área</b>	7,07
<b>Longitud</b>	45

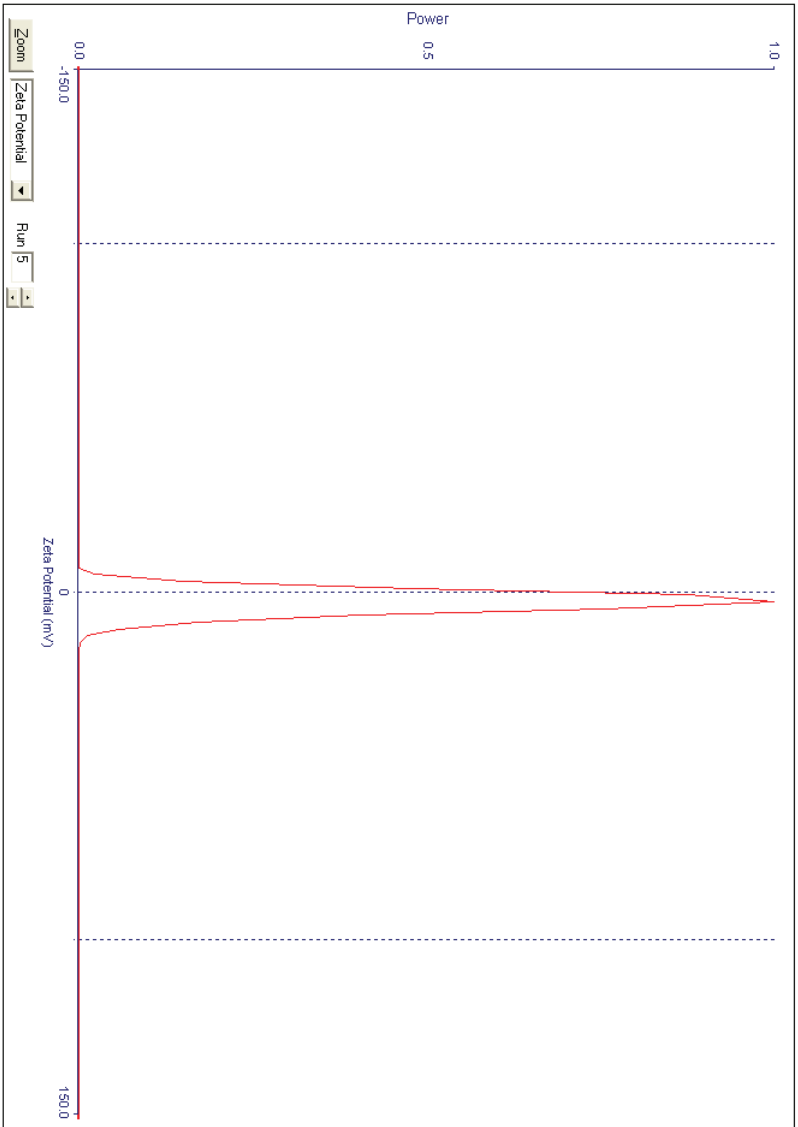
b) Características del Lecho.

<b>Parámetro.</b>	<b>Unidad</b>	<b>Medida</b>	
		<b>Alúmina activada</b>	<b>Bentonita modificada</b>
Caudal	(mL/min)	6	6
Peso del material adsorbente	g	10	22,6
Altura arena	cm	5	5
Altura grava	cm	5	5
Altura de seguridad	cm	5	5

**ANEXO No.2**  
**POTENCIAL ZETA DE ALÚMINA ACTIVADA.**

a) Potencial zeta a pH 5.

**AA pH5 (Run 5)**  
**Measurement Completed**



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	5.82	3.35
2	2.85	3.94
3	8.86	2.70
4	7.81	3.56
5	2.93	3.60

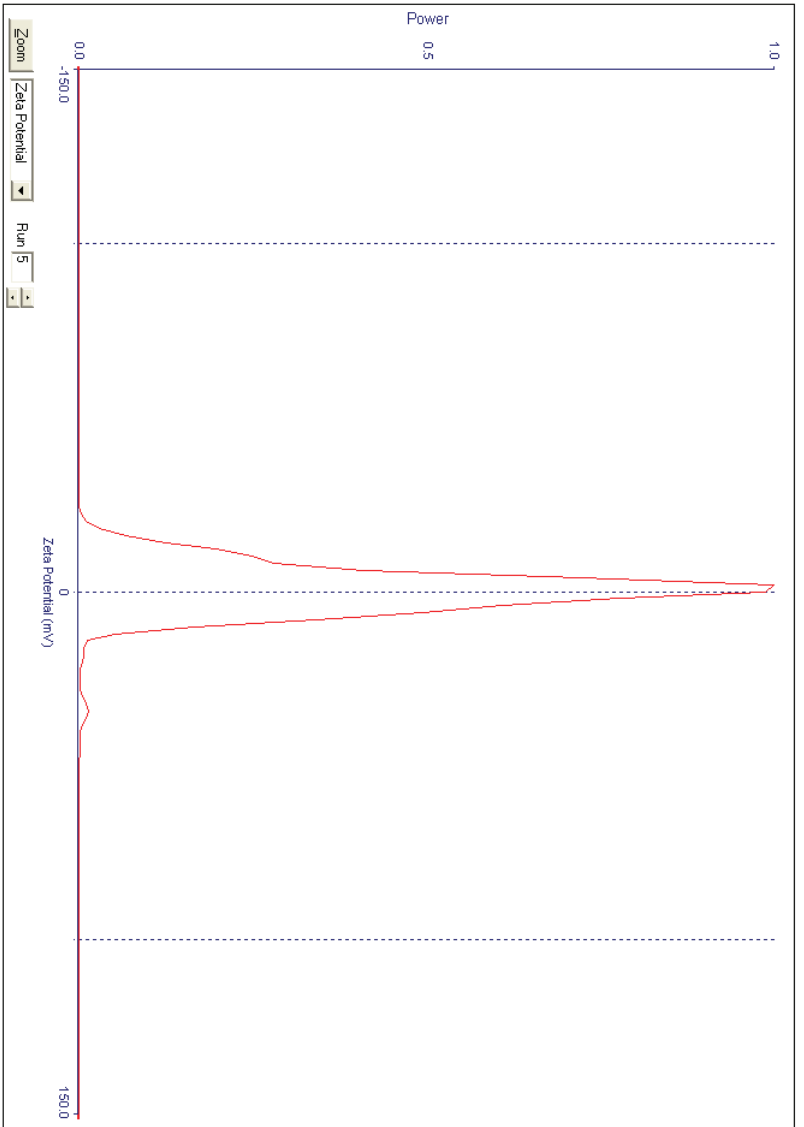
  

Mean	5.66	3.43
Std. Error	1.23	0.21

Measurement Parameters:  
Conductance = 614  $\mu$ S  
Current = 3.43 mA  
Electric Field = 16.07 V/cm  
Sample Count Rate = 367 kcps  
Ref. Count Rate = 762 kcps  
Uncorrected Temp. = 23.0 °C

Start      Runs      Hide Graph  
Clear      Parameters      Copy To Clipboard

**AA pH6 (Run 5)**  
**Measurement Completed**



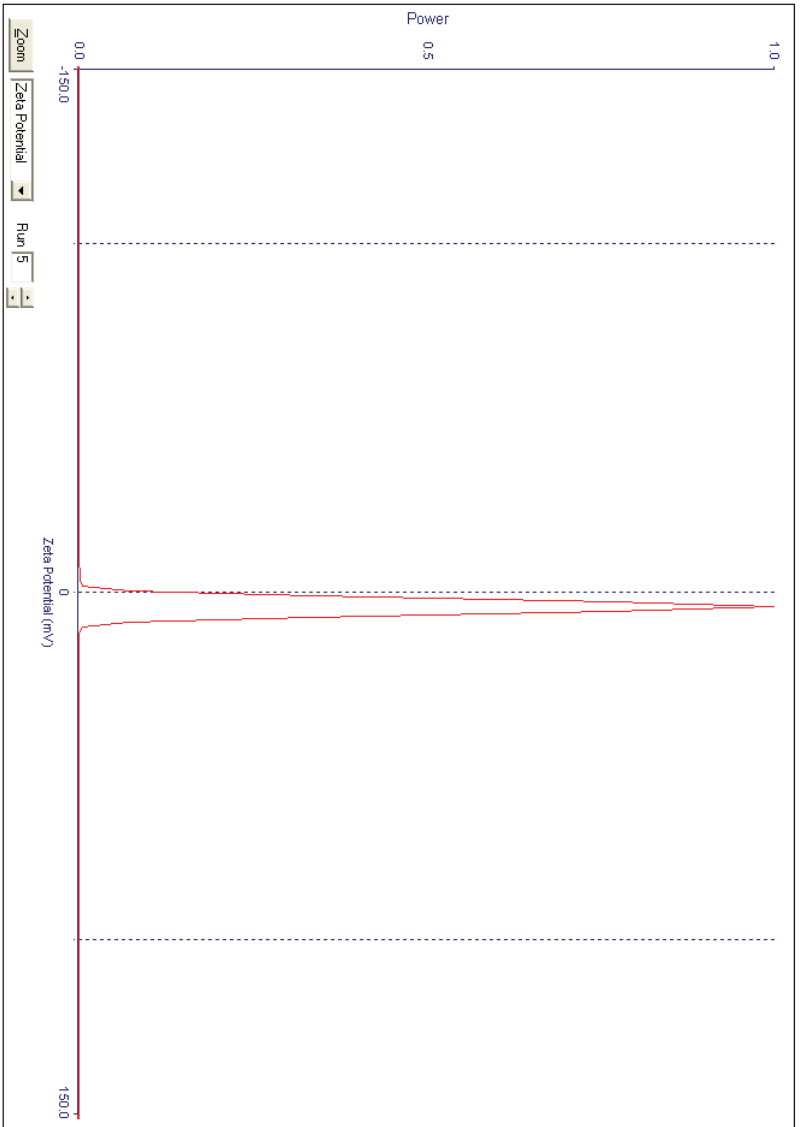
Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	1.42	2.85
2	6.46	2.76
3	3.05	3.59
4	7.00	3.77
5	2.02	5.71
Mean	0.38	3.74
Std. Error	2.29	0.53

Measurement Parameters:  
 Conductance = 507.15  
 Current = 2.85 mA  
 Electric Field = 14.53 V/cm  
 Sample Count Rate = 350 kcps  
 Ref. Count Rate = 927 kcps  
 Uncorrected Temp. = 22.5 °C

Start Runs Hide Graph  
 Clear Parameters Copy To Clipboard

b) Potencial zeta a pH 6.

**AA pH7 (Run 5)**  
**Measurement Completed**



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	1.29	2.51
2	2.29	2.44
3	9.29	5.31
4	2.80	3.38
5	4.27	2.42

Mean	0.24	3.21
Std. Error	2.40	0.55

Measurement Parameters:	
Conductance	= 536 $\mu$ S
Current	= 3.01 mA
Electric Field	= 15.91 V/cm
Sample Count Rate	= 300 kcps
Ref. Count Rate	= 808 kcps
Uncorrected Temp.	= 22.5 °C

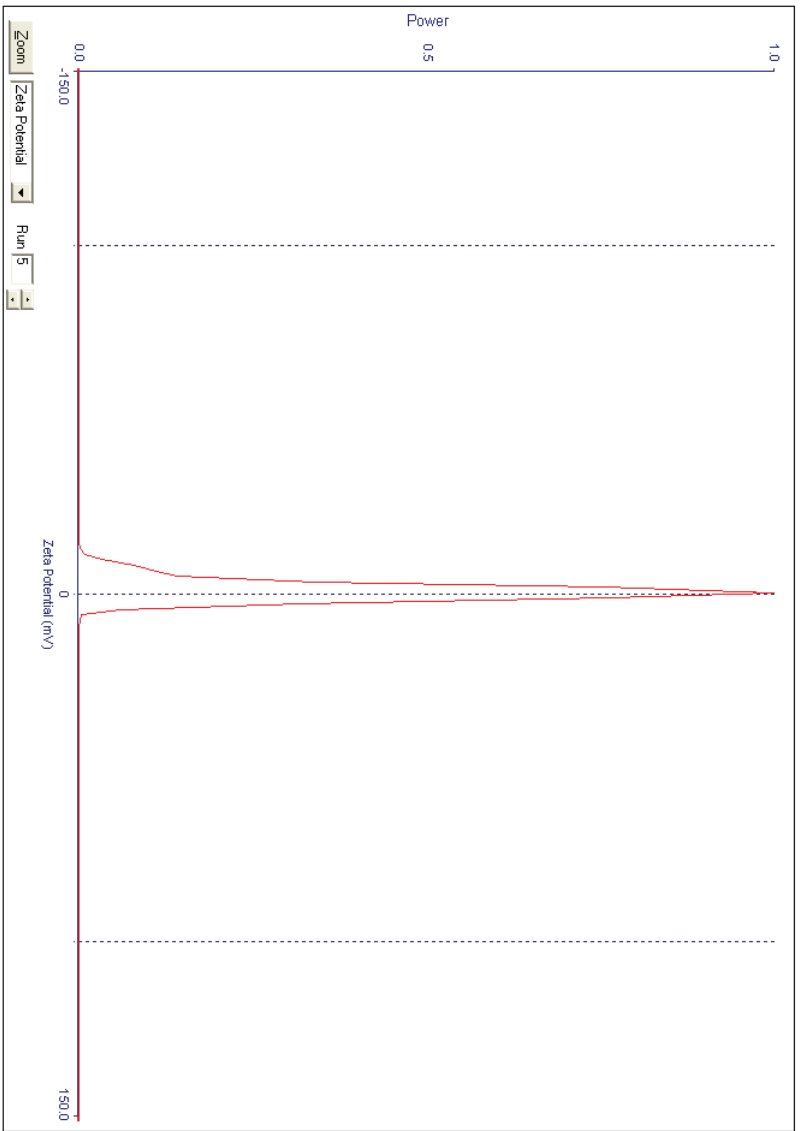
c) Potencial zeta a pH 7.

Start      Runs      Hide Graph

Clear      Parameters      Copy to Clipboard



**AA pH8 (Run 5)**  
**Measurement Completed**



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	1.77	2.52
2	-1.37	2.88
3	-1.79	4.29
4	-0.22	2.59
5	-0.23	2.53

Mean	-0.36	2.96
Std. Error	0.59	0.34

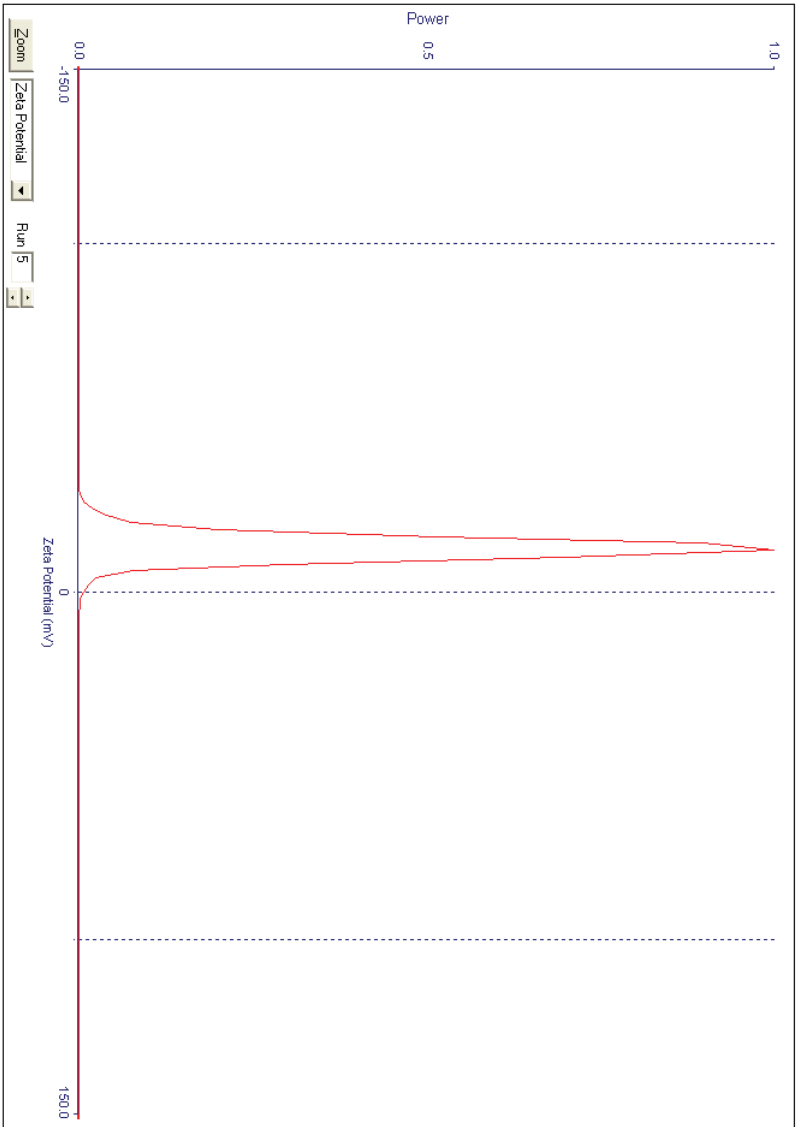
Measurement Parameters:	
Conductance	= 749 $\mu$ S
Current	= 4.16 mA
Electric Field	= 15.21 V/cm
Sample Count Rate	= 347 kcps
Ref. Count Rate	= 854 kcps
Uncorrected Temp.	= 22.5 °C

Start      Runs      Hide Graph

Clear      Parameters      Copy to Clipboard

d) Potencial zeta a pH 8.

**AA pH9 (Run 5)**  
**Measurement Completed**



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	1.39	3.32
2	-0.23	2.89
3	-0.23	2.73
4	-6.07	3.59
5	-11.87	3.50

Mean	-3.41	3.21
Std. Error	2.47	0.17

Measurement Parameters:	
Conductance	= 571 $\mu$ S
Current	= 3.20 mA
Electric Field	= 14.78 V/cm
Sample Count Rate	= 444 kcps
Ref. Count Rate	= 926 kcps
Uncorrected Temp.	= 23.0 °C

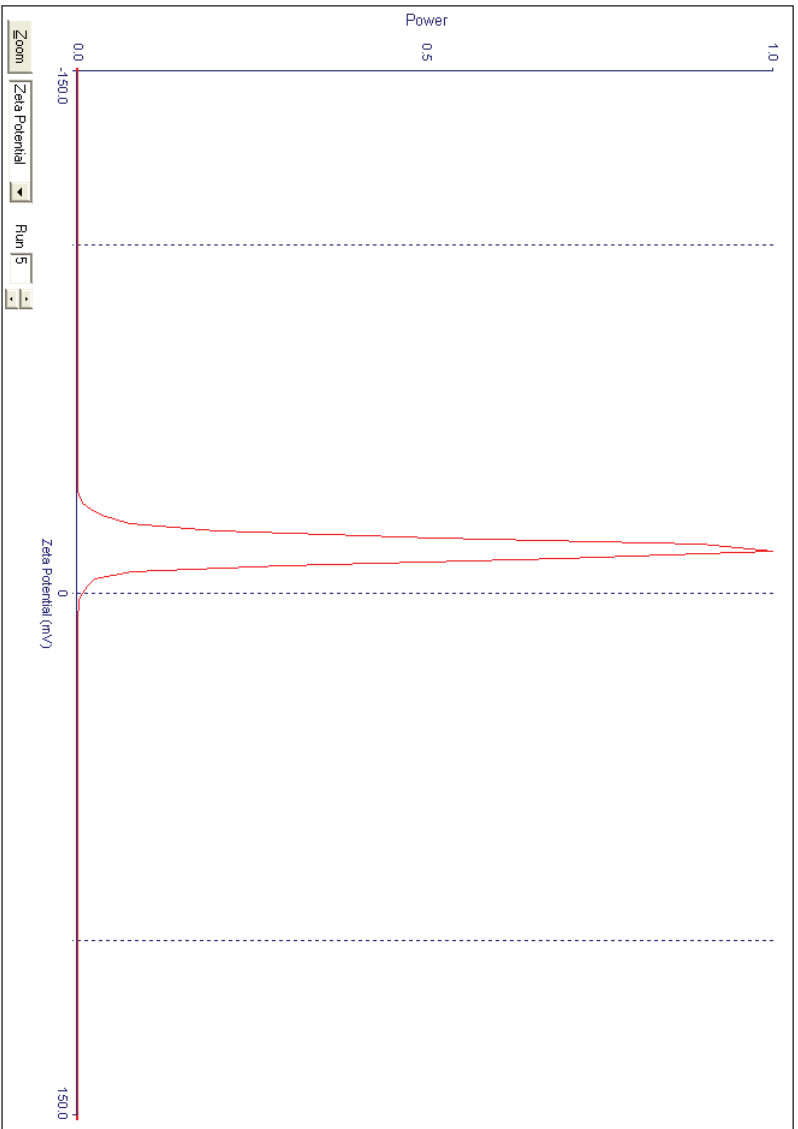
Start Runs  
Clear Parameters  
Hide Graph  
Copy To Clipboard

e) Potencial zeta a pH 9.

**ANEXO No.3**  
**POTENCIAL ZETA DE BENTONITA MODIFICADA.**

a) Potencial Zeta a pH 6.

**BM pH6 (Run 5)**  
**Measurement Completed**

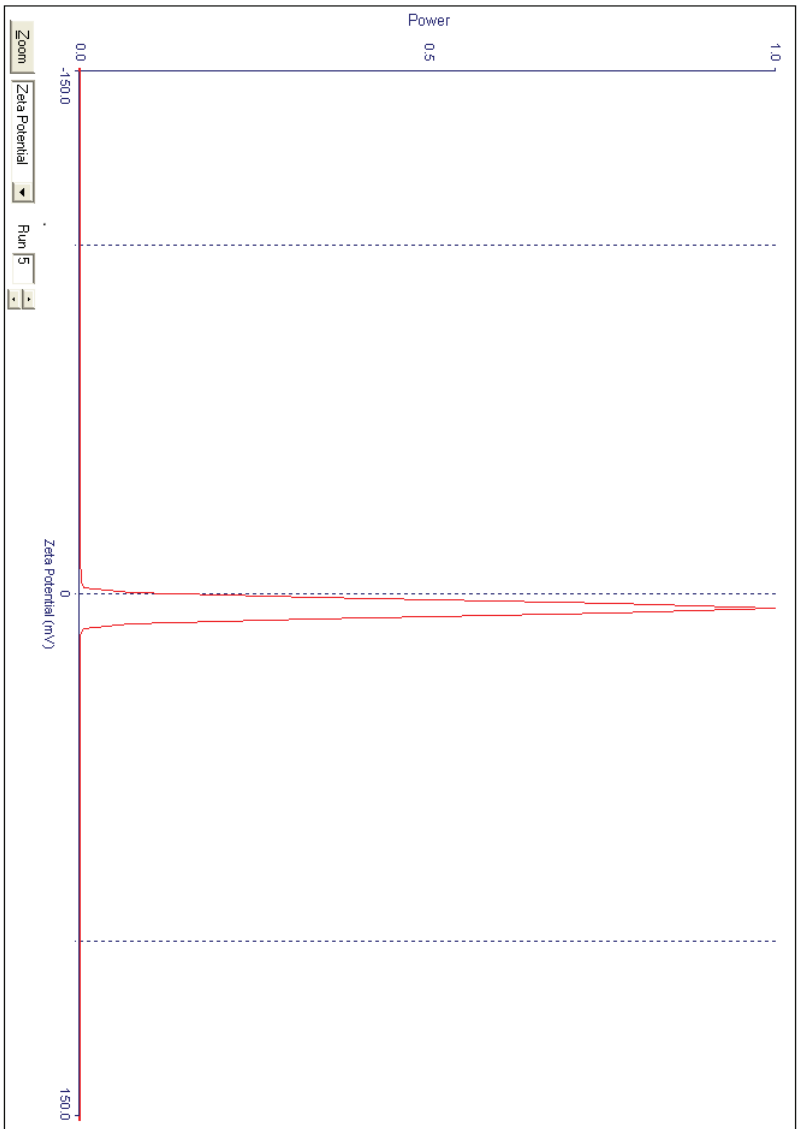


Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	-1.35	3.57
2	-8.62	3.82
3	-5.26	2.98
4	6.07	2.69
5	-11.87	3.46
Mean	-3.66	3.30
Std. Error	3.11	0.21

Measurement Parameters:  
 Conductance = 985  $\mu$ S  
 Current = 7.63 nA  
 Electric Field = 63.13 V/cm  
 Sample Count Rate = 373 kcps  
 Ref. Count Rate = 497 kcps  
 Uncorrected Temp. = 23.5 °C

Start Parameters Hide Graph Copy To Clipboard Clear

**BM pH7 (Run 5)**  
**Measurement Completed**



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	-6.30	3.57
2	-8.62	3.82
3	5.25	2.98
4	5.03	2.69
5	5.18	3.46

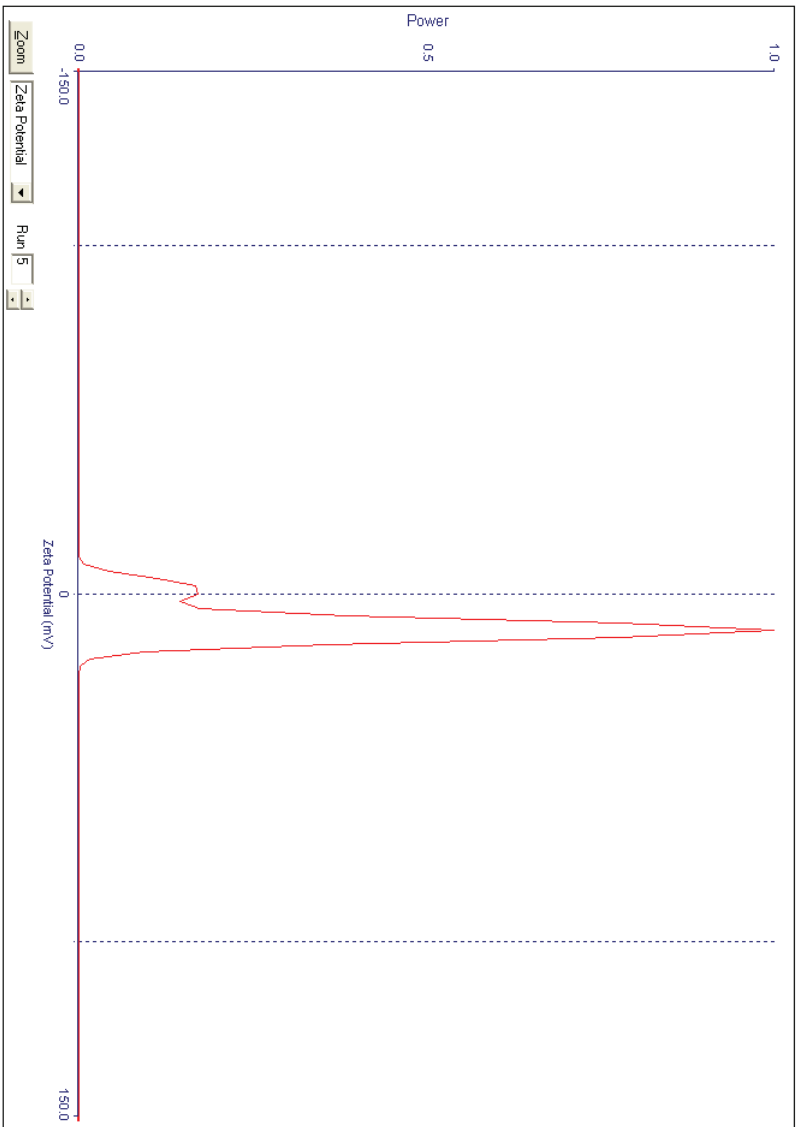
Mean: 0.11  
Std. Error: 3.11

Measurement Parameters:  
Conductance = 1392  $\mu$ S  
Current = 7.63 mA  
Electric Field = 13.29 V/cm  
Sample Count Rate = 373 kcps  
Ref. Count Rate = 960 kcps  
Uncorrected Temp. = 23.5  $^{\circ}$ C

Start Parameters Hide Graph  
Clear Copy to Clipboard

b) Potencial Zeta a pH 7.

**BM pH8 (Run 5)**  
**Measurement Completed**



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	12.94	3.69
2	11.63	3.82
3	7.33	3.88
4	15.02	2.87
5	10.38	3.50
Mean	11.46	3.55
Std. Error	1.29	0.18

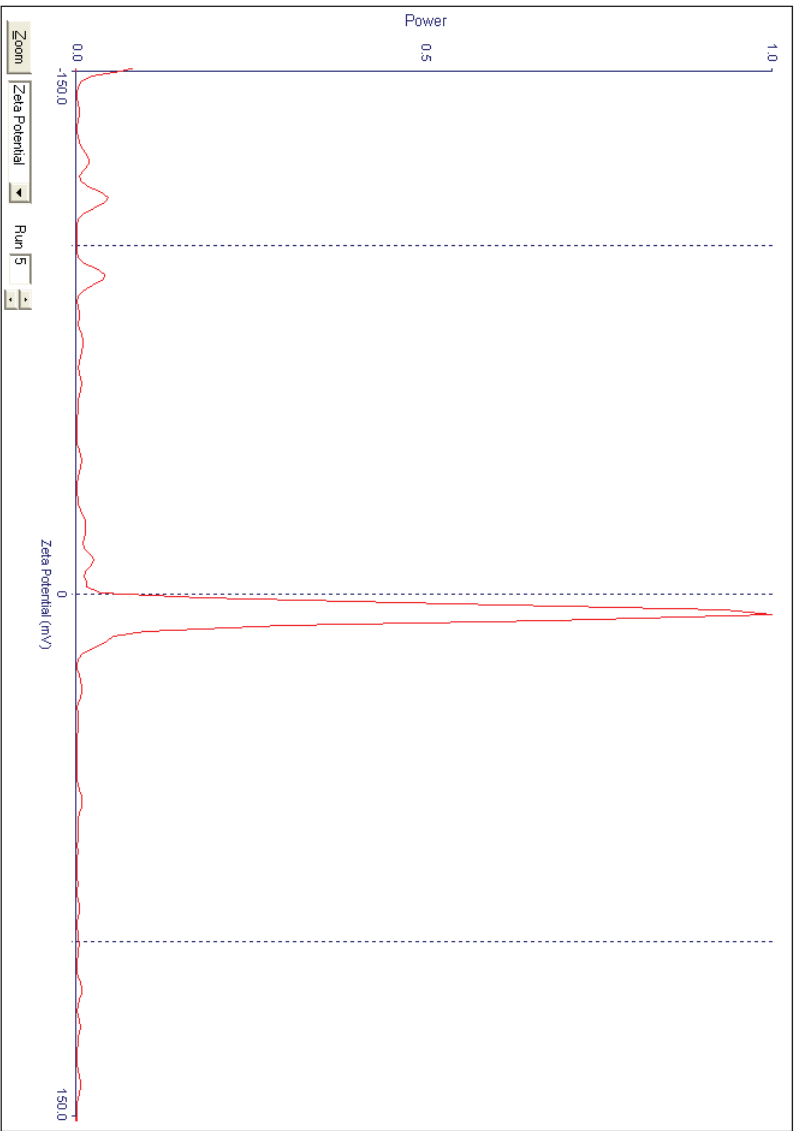
Measurement Parameters:	
Conductance	= 931 $\mu$ S
Current	= 514 nA
Electric Field	= 14.68 V/cm
Sample Count Rate	= 325 kcps
Ref. Count Rate	= 938 kcps
Uncreased Temp.	= 23.0 °C

Start      Runs      Hide Graph

Clear      Parameters      Copy to Clipboard

c) Potencial Zeta a pH 8.

**BM pH9 (Run 5)**  
**Measurement Completed**



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	21.48	2.66
2	11.69	3.60
3	14.69	3.18
4	13.94	3.29
5	6.08	2.82

Mean	13.58	3.11
Std. Error	2.49	0.17

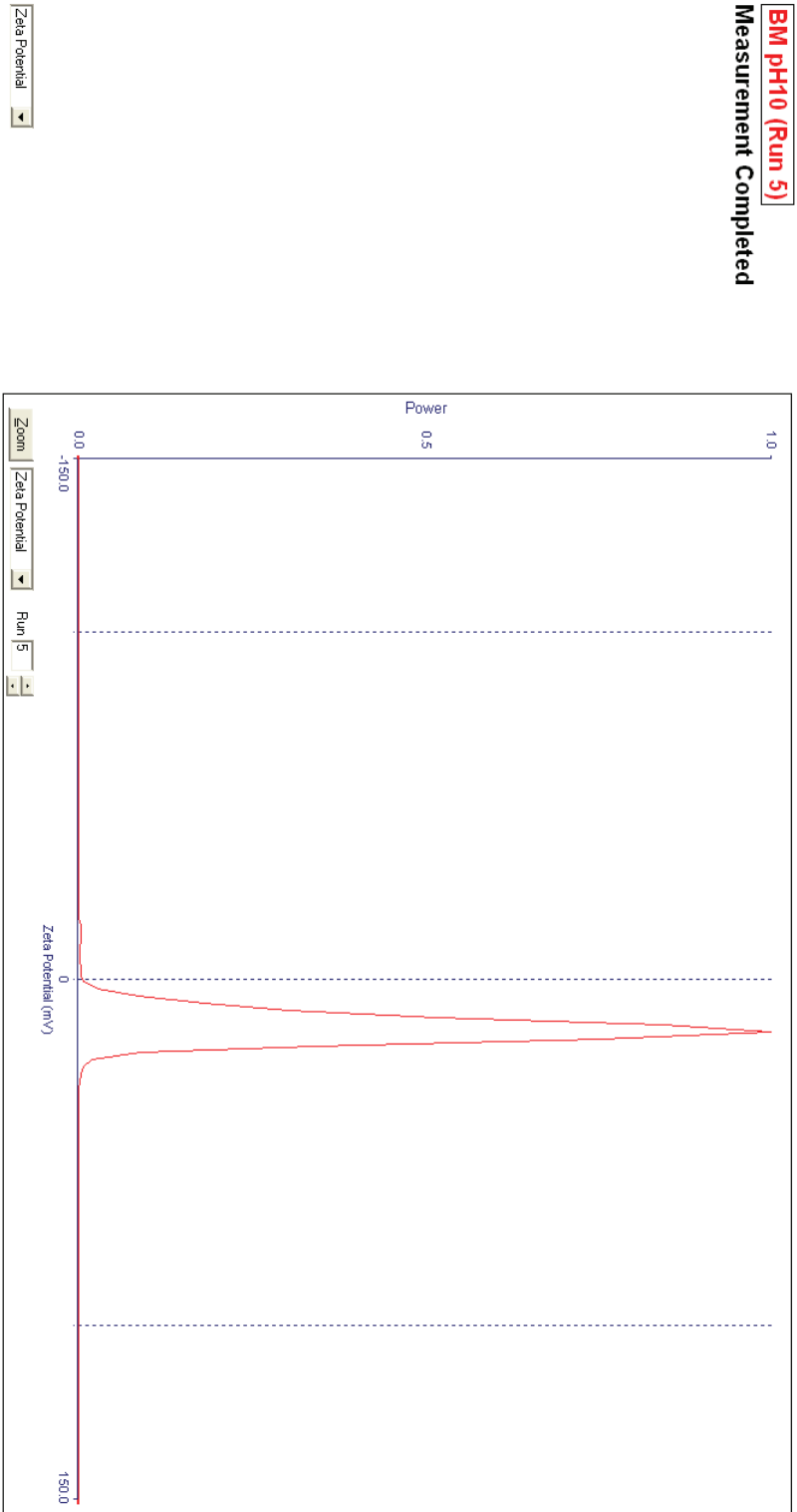
Measurement Parameters:	
Conductance	= 780 $\mu$ S
Current	= 4.22 mA
Electric Field	= 15.16 V/cm
Sample Count Rate	= 11826 kcps
Ref. Count Rate	= 785 kcps
Uncorrected Temp.	= 23.5 °C

Start Runs Hide Graph  
 Clear Parameters Copy To Clipboard

d) Potencial Zeta a pH 9.

e) Potencial Zeta a pH 10.

**BM pH10 (Run 5)**  
**Measurement Completed**



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	11.01	3.88
2	11.68	4.71
3	22.23	6.71
4	13.15	4.10
5	15.26	3.76
Mean	12.67	4.53
Std. Error	3.43	0.55

Measurement Parameters:  
 Conductance = 759  $\mu$ S  
 Current = 4.21 mA  
 Electric Field = 15.18 V/cm  
 Sample Count Rate = 378 kcps  
 Ref. Count Rate = 825 kcps  
 Uncorrected Temp. = 23.0 °C

Start Parameters Hide Graph Copy To Clipboard Clear



**ANEXO No. 4.**  
**DATOS EXPERIMENTALES DE MODELOS ISOTÉRMICOS DE LANGMUIR Y**  
**FREUNDLICH.**

a) Alúmina activada.

Condiciones Iniciales.

Concentración Inicial de $F^-$	5mg/L
Dosis del Adsorbente	4 g/L
Volumen por jarra	1 L
Numero de Jarras	6
Revoluciones	120 rpm

Jarra	pH	Conductividad (us/cm)
1	7,23	37,2
2	7,4	33,8
3	7,12	36,5
4	7,2	34,3
5	7,17	32,6
6	7,09	38,7

a. 1) Resultados de tiempo de equilibrio.

Muestra	Tiempo (min)	Cf (mg F/L)	Remoción %	qe (mg F/g AA)
0	0	5,1	0	0
1	2	0,44	91,37	1,17
2	4	0,37	92,75	1,18
3	6	0,35	93,14	1,19
4	8	0,26	94,90	1,21
5	10	0,24	95,29	1,22
6	12	0,21	95,88	1,22
7	15	0,18	96,47	1,23
8	30	0,16	96,86	1,24
9	45	0,16	96,86	1,24
10	60	0,16	96,86	1,24
11	75	0,16	96,86	1,24
12	90	0,16	96,86	1,24

- a. 2) Valores de condiciones de equilibrio para la construcción de isotermas de adsorción de alúmina activada. Tiempo de equilibrio (30 minutos).

Masa de adsorbente (g/L)	Fluoruro inicial (mg/l)	Fluoruro final (mg/l)	qe (mg/g)	% Remoción
4	15,00	1,69	3,3275	88,733
4	10,00	0,84	2,29	91,600
4	7,00	0,41	1,6475	94,143
4	5,00	0,17	1,2075	96,600
4	4,00	0,13	0,9675	96,750
4	3,00	0,1	0,725	96,667
4	2,5	0,08	0,605	96,800

- a. 3) Datos experimentales linealizados de modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich para alúmina activada.

LANGMUIR	
1/Ce (l/mg)	1/qe (g/mg)
0,59	0,30
1,19	0,44
2,44	0,61
5,88	0,83
7,69	1,03
10,00	1,38
12,50	1,65

FREUNDLICH	
log (Ce)	log (qe)
0,23	0,52
-0,08	0,36
-0,39	0,22
-0,77	0,08
-0,89	-0,01
-1,00	-0,14
-1,10	-0,22

Condiciones Finales.

Jarra	pH	Conductividad (us/cm)	Turbidez (NTU)
1	9,62	267,5	3,4
2	9,55	255,8	3,6
3	9,45	268,3	4,1
4	9,64	274,6	3,2
5	9,54	265,3	4,3
6	9,55	271,3	4,6

b) Bentonita modificada (BM).

Condiciones Iniciales.

Concentración Inicial de $F^-$	5,1 mg/L
Dosis del Adsorbente	7 g/L
Volumen por jarra	1 L
Numero de Jarras	6
Revoluciones	150 rpm

b. 1) Resultados de tiempo de equilibrio.

Muestra	Tiempo (min)	Cf (mg F/L)	Remoción %	qe (mg F/g BM)
0	0	5,1	0,00	0,00
1	10	4,3	15,69	0,11
2	20	4,1	19,61	0,14
3	30	3,8	25,49	0,19
4	35	3,5	31,37	0,23
5	40	2,9	43,14	0,31
6	45	2,5	50,98	0,37
7	60	2,5	50,98	0,37
8	90	2,5	50,98	0,37
9	120	2,5	50,98	0,37
10	180	2,5	50,98	0,37

- b. 2) Valores de condiciones de equilibrio para la construcción de isothermas de adsorción de bentonita modificada. Tiempo de equilibrio (45 minutos).

Masa de adsorbente (g/L)	Fluoruro inicial (mg/l)	Fluoruro final (mg/l)	qe (mg/g)	% Remoción
7	16,00	10,8	0,74	32,500
7	11,00	7,2	0,54	34,545
7	8,00	4,9	0,44	38,750
7	5,00	2,5	0,36	50,000
7	4,00	1,8	0,31	55,000
7	3,00	1,2	0,26	60,000
7	2	0,8	0,17	60,000

- b. 3) Datos experimentales linealizados de modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich para bentonita modificada.

LANGMUIR	
1/Ce (l/mg)	1/qe (g/mg)
0,0926	1,3462
0,1389	1,8421
0,2041	2,2581
0,4000	2,8000
0,5556	3,1818
0,8333	3,8889
1,2500	5,8333

FREUNDLICH	
log (Ce)	log (qe)
1,03	-0,13
0,86	-0,27
0,69	-0,35
0,40	-0,45
0,26	-0,50
0,08	-0,59
-0,10	-0,77

Condiciones Finales.

<b>Jarra</b>	<b>pH</b>	<b>Conductividad (us/cm)</b>	<b>Turbidez (NTU)</b>
1	11,61	311	2,11
2	11,55	273	3,73
3	11,52	249	4,34
4	11,83	266	1,16
5	11,85	323	2,6
6	11,65	206	1

**ANEXO No. 5**  
**DATOS DE MONITOREO EN CONTINUO PARA ALÚMINA ACTIVADA.**

a) Condiciones iniciales del lecho de alúmina activada.

Concentración inicial Fluoruros (mg/L)	4,6
Altura del Lecho (cm)	4
Caudal (mL/min)	6
Masa (g)	10

b) Datos del monitoreo del lecho de alúmina activada.

Tiempo (horas)	Tiempo (minutos)	Cf (mg F/L)	Cf/Co	Volumen Tratado (mL)
0,50	30	0,25	0,05	30
1,00	75	0,18	0,04	65
2,00	105	0,16	0,03	96
3,00	180	0,15	0,03	125
4,00	24	0,16	0,03	155
5,00	300	0,18	0,04	187
6,00	360	0,36	0,08	216
7,00	420	0,51	0,11	245
8,00	480	0,74	0,16	273
9,00	540	0,92	0,20	303
10,00	600	1,4	0,30	332
11,00	660	2,1	0,46	360
11,30	678	3,6	0,78	391
12,00	720	3,9	0,85	420
13,00	780	4,4	0,96	450
14,00	840	4,6	1,00	480



**ANEXO No. 6**  
**DATOS DE MONITOREO EN CONTINUO PARA BENTONTA MODIFICADA.**

a) Condiciones iniciales del lecho de bentonita modificada (BM).

Concentración inicial Fluoruros (mg/L)	4,6
Altura del Lecho (cm)	4
Q (mL/min)	6
Masa (g)	22,3

b) Datos de monitoreo del lecho de bentonita modificada (BM).

Tiempo (hora)	Tiempo (minutos)	Cf (mg F/L)	Volumen Tratado(mL)	Cf/Co
0,3	18	1,8	10	0,39
1	60	0,3	40	0,07
2	120	0,21	80	0,05
3	180	0,19	120	0,04
4	240	0,2	161	0,04
5	300	0,22	202	0,05
6	360	0,19	242	0,04
7	420	0,63	283	0,14
8	480	1,5	323	0,33
8,5	510	2,9	349	0,63
9	540	3,6	374	0,78
9,5	570	4,3	400	0,93
10	600	4,6	424	1,00