



Universidad
de La Laguna



eici
Escuela de Ingeniería
Civil e Industrial

Escuela Técnica Superior de

Ingeniería y Tecnología

Grado en Ingeniería Química Industrial

TRABAJO DE FIN DE GRADO

“Adsorción de fluoruro por alúmina activada”

Autora:

Cristina Salazar Pérez

Julio 2016

Tutor:

Fernando Díaz González



Índice

1. Resumen.....	8
2. Antecedentes.....	16
3. Objetivos.....	24
4. Introducción.....	28
4.1. El agua.....	28
4.1.1. Contaminación y escasez.....	29
4.2. El flúor en las aguas.....	32
4.2.1. Efectos del flúor en la salud.....	33
4.2.2. Mecanismo del Flúor en la salud.....	35
4.3. El flúor en las aguas de abastecimiento público en Canarias.....	36
4.3.1. El flúor en las aguas de Canarias.....	36
4.3.2. Concentración de flúor en las aguas de abastecimiento público de Canarias.....	37
4.4. Eliminación del exceso de fluoruro del agua.....	38
4.4.1. Coagulación – Precipitación.....	39
4.4.2. Intercambio iónico.....	44
4.4.3. Procesos con membranas: Nanofiltración, Electrodiálisis y Ósmosis Inversa.....	45
4.4.4. Adsorción.....	47
4.5. Criterios de selección.....	55
4.6. Normativa aplicable.....	57
5. Materiales y Métodos.....	61
5.1. Instalación experimental.....	61

5.1.1.	Proceso discontinuo.....	61
5.1.2.	Proceso continuo.....	63
5.2.	Técnicas analíticas.....	67
5.3.	Productos químicos utilizados.....	69
5.3.1.	Alúmina.....	70
5.4.	Disoluciones utilizadas.....	71
5.4.1.	Preparación del patrón de flúor.....	71
5.4.2.	Preparación de muestra sintética.....	71
6.	Resultados y discusión.....	75
6.1.	Estudio en discontinuo.....	75
6.1.1.	Efecto de la concentración de flúor.....	75
6.1.2.	Modelización del comportamiento: Isotermas de equilibrio.....	77
6.2.	Estudio en continuo.....	81
6.2.1.	Cálculo de capacidad específica de adsorción en el punto de ruptura y de saturación, caudal de fase líquida 10 ml/min.....	82
6.2.2.	Influencia de la altura de lecho.....	93
7.	Conclusiones.....	98
8.	Bibliografía.....	108
9.	Anexos.....	116
Anexo I.....		116
AI.1	Proceso en Discontinuo.....	116
AI.2.	Proceso en Continuo.....	120
A1.2.1.	Concentración inicial: 5.03 mg F/L, Q_L : 10 ml/min, h: 3 cm.....	120
A1.2.2.	Concentración inicial: 10.08 mg F/L, Q_L : 10 ml/min, h: 3 cm.....	121
A1.2.3.	Concentración inicial: 15.1 mg F/L, Q_L : 10 ml/min, h: 3 cm.....	122
A1.2.4.	Concentración inicial: 5,07 mg F/L, Q_L : 10 ml/min, h: 5 cm.....	123
A1.2.5.	Concentración inicial: 10,2 mg F/L, Q_L : 10 ml/min, h: 5 cm.....	124
A.1.2.6.	Concentración inicial: 14.7 mg F/L, Q_L : 10 ml/min, h: 5 cm.....	125
A.1.2.7.	Concentración inicial: 5,23 mg F/L, Q_L : 10 ml/min, h: 10 cm.....	126
A.1.2.8.	Concentración inicial: 10,1 mg F/L, Q_L : 10 ml/min, h: 10 cm.....	127
A.1.2.9.	Concentración inicial: 14,6 mg F/L, Q_L : 10 ml/min, h: 10 cm.....	129
Anexo II.....		134
AII.1.	Parámetros de las ecuaciones de las curvas de ruptura para el caudal en fase líquida: 10 ml/min.....	134

Resumen



1. Resumen.

El agua es imprescindible para el desarrollo de la vida así como para numerosas actividades humanas. Además es un bien escaso por lo que es necesario desarrollar sistemas que permitan un mejor aprovechamiento del agua que existe en nuestro planeta. Se debe tener en cuenta que la capacidad de aprovechamiento del escaso porcentaje de agua disponible, se ve notablemente disminuida debido a los incesantes cambios en nuestra civilización que conducen a su deterioro y déficit. Esto es un problema latente en todos los continentes. Una quinta parte de la población mundial, cerca de 1200 millones de personas, residen en zonas donde existe escasez física de agua.

Uno de los problemas de la disminución de la calidad del agua es la presencia de determinados iones en concentraciones superiores a lo permitido por la legislación vigente, dentro de los cuales se encuentra el fluoruro. Dependiendo de la localización geográfica, los niveles de flúor en aguas subterráneas pueden variar entre 0,01 y 20-30 mg F⁻/L. En el mundo existen numerosas regiones afectadas por la presencia de altas concentraciones de fluoruro en el agua. En Canarias, particularmente en la zona norte de Tenerife, existen aguas subterráneas cuyas concentración de fluoruro supera los 8 mg F⁻/L, cuando la legislación en vigor, establece como límite máximo 1,5 mg F⁻/L. De ahí la necesidad de realizar estudios de eliminación de fluoruro de aguas subterráneas.

En este trabajo, se ha realizado un estudio del proceso de eliminación de fluoruro por adsorción con Alúmina, obteniéndose los datos de equilibrio y los valores de las capacidades específicas de ruptura para disoluciones sintéticas (agua/ fluoruro sódico) en el rango entre 5 y 15 mg F⁻/L. Los resultados indican, en principio, la viabilidad técnica de este proceso.

Abstract



1. Abstract.

Water is indispensable for life development as well as for numerous human activities moreover it is a scarce asset whereby it is necessary to develop systems that allow better use of water that exists on our planet. It should take into account the exploitation capacity of low percentage of available water It is greatly diminished due to the incessant changes in our civilization that lead to its deterioration and deficit. This is a latent problem in all continents. One-fifth of world population about 1200 million people reside in areas where there is physical water scarcity.

One of the problems of declining water quality is the presence of determined ions in concentrations higher than what is allowed under the existing legislation within which it is found the fluoride Depending on geographical location, fluoride levels in undergroundwater can vary between 0,01 and 20-30 mg F⁻/L. In the world exist numerous regions affected by the presence of high concentrations of fluoride in wáter. In the Canary Island, particularly in the northern part of Tenerife exist underground water whose fluoride concentration exceeds 8 mg F⁻/L. When the legislation in force, establishes a ceiling of 1,5 mg F⁻/L. Hence the need for studies of removing fluoride from underground waters in this work, study of the process of removing fluoride by adsorption with alumina has been made. Being obtained the values of specific capacities of breaking for synthetic solutions (Water / sodium fluoride) in the range between 5 and 15 mg F⁻/L. The results indicate, in principle, the technical viability of this process.

Antecedentes



2. Antecedentes.

El agua es un recurso natural escaso, valioso e indispensable para la vida y la mayoría de las actividades económicas.

Los recursos naturales de agua disponibles en Canarias son los aportados por el ciclo hidrológico, conocido comúnmente como “*ciclo del agua*”. El uso de estos recursos se ha visto condicionado en gran medida por los factores naturales. Existen tres formas de realizar la captación de dichos recursos para su aprovechamiento:

- **Aprovechamiento directo de las precipitaciones:** es el método más arcaico, pero el que más imaginación ha dilapidado en Canarias. Así lo demuestran la afluencia de depósitos (aljibes) situados en las zonas con recursos más escasos o los sistemas de enarenados empleados en Lanzarote. Especialmente en las islas orientales se han empleado métodos, cuyo objetivo principal es procurar encauzar y remansar el agua pluvial, estimulando la máxima infiltración en terrenos, que posteriormente serán dedicados al cultivo.
- **Captación de aguas superficiales:** éste método se ve obstaculizado por la permeabilidad de los suelos, el escarpado relieve de algunas islas, el tamaño reducido de sus cuencas y la abundancia de sedimentos arrastrados por las aguas de escorrentía. Sin embargo, estos métodos, sólo aportan un porcentaje reducido de la satisfacción de la demanda. En Gran Canaria, isla en la que existe mayor cantidad de

embalses y de mayor capacidad, apenas supone el 7% del agua producida, todo ello condicionado por la meteorología.

- **Captación de aguas subterráneas:** en la actualidad, se considera el recurso hidráulico más significativo del archipiélago. Dicha captación se ha desarrollado a través de tres vías: manantiales, galerías y pozos. En épocas pasadas, los primeros, constituyeron un pilar fundamental para la obtención de agua. Actualmente, su importancia es escasa e incluso en algunas islas se ha extinguido completamente.

En Canarias, el agua se destina principalmente para los siguientes usos:

- Abastecimiento urbano.
- Sector agropecuario.
- Sector turístico y con menor asiduidad.
- Sector industrial.

Cabe destacar, que la demanda de recursos hídricos, puede variar, con respecto a cada isla, influyendo en dicha variación, tanto los factores culturales, como los tecnológicos y climatológicos. El desarrollo económico y tecnológico que se ha manifestado desde hace algunas décadas, ha provocado una decadencia del sector agrícola, con respecto al sector industrial y turístico.

En las islas Canarias, la progresión demográfica y el crecimiento de los distintos sectores económicos ha supuesto un condicionante en cuanto al uso de los recursos hídricos a lo largo de los años. Por otra parte, se ha producido un deterioro paulatino de la calidad de los mismos.

Existe una gran diversidad, en cuanto a la distribución de los recursos hídricos en el archipiélago, ya que se encuentran condicionados por los factores geográficos, climáticos, geológicos, económicos y políticos. Sin embargo, la escasez de recursos hídricos naturales (superficiales y subterráneos), es un rasgo común en la mayoría de islas, teniendo más incidencia en las islas más orientales. Si analizamos la demanda de agua en las islas de forma global, podemos determinar que ésta es superior a los recursos naturales existentes, *Tabla 2.1* y *Figuras 2.1* y *2.2*. Es por ello, que existe la necesidad de recurrir a la utilización de fuentes

alternativas no habituales para solventar el déficit. En Canarias, un 30% de los recursos hídricos provienen de fuentes no habituales, tales como la desalación de agua de mar y la reutilización de aguas residuales regeneradas. En la *Tabla 2.1* se pueden apreciar los recursos y consumos de aguas en Canarias.

Recursos	hm ³	Consumos	hm ³
Superficiales	18,9	Agrícola	231,8
Subterráneos	344,6	Urbano	174,3
Desalación	121,0	Turístico	54,4
Reutilización	28,3	Industrial	14,6
		Recreativo	18,5
		Otros usos	2,5
Total	512,8	Total	496,1

Tabla 2.1. Recursos y consumos de aguas en Canarias (Gobierno de Canarias, 2011).

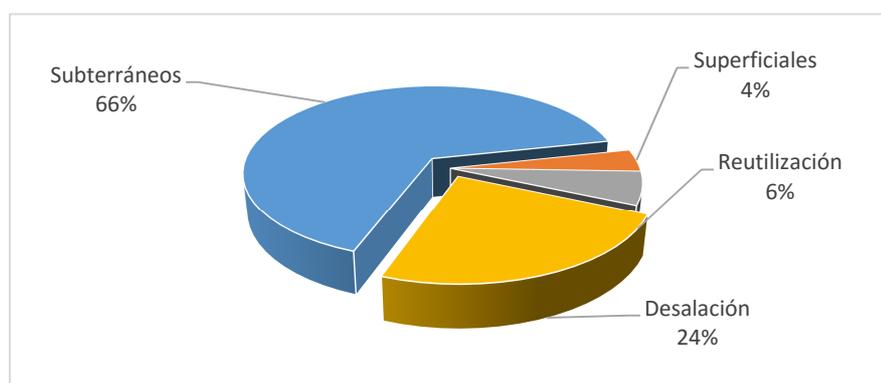


Figura 2.1. Recursos de Agua en Canarias (Gobierno de Canarias, 2011).

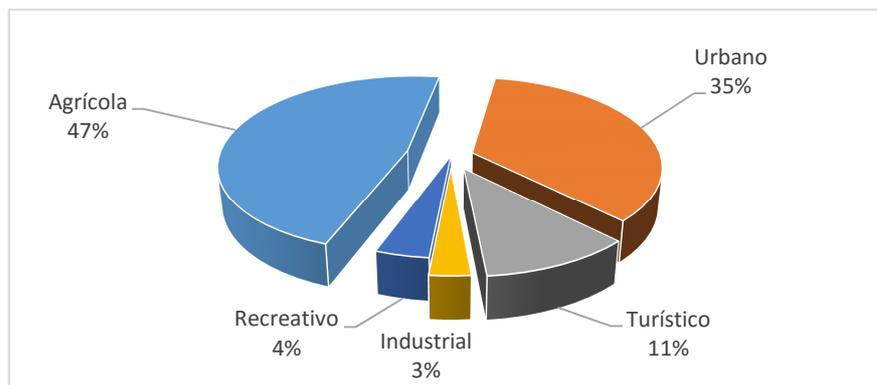


Figura 2.2. Demanda de agua en Canarias (Gobierno de Canarias, 2011).

Si observamos las *Figura 2.1* y *2.2*, podemos comprobar que:

- La disponibilidad y el aprovechamiento de los recursos superficiales ocupa una posición de reducida relevancia. Por tanto, las aguas subterráneas, se han catalogado como el recurso tradicional del archipiélago canario.
- Asimismo cabe destacar que el sector con mayor demanda es el Agrícola, rozando el 50% del total de demanda.

Por otra parte, durante los años precedentes, se ha apreciado una reducción importante de la cantidad y la calidad de las aguas subterráneas. Esto se debe especialmente a la sobreexplotación de los acuíferos.

Algunos acuíferos localizados en el noroeste de Tenerife y en determinadas zonas del norte y oeste de Gran Canaria, poseen una contaminación natural determinada por las interacciones agua-roca y el importante contenido en bicarbonatos, sodio y flúor derivado de la actividad volcánica residual. En la *Figura 2.3* pueden observarse las zonas más afectadas de la isla de Tenerife.

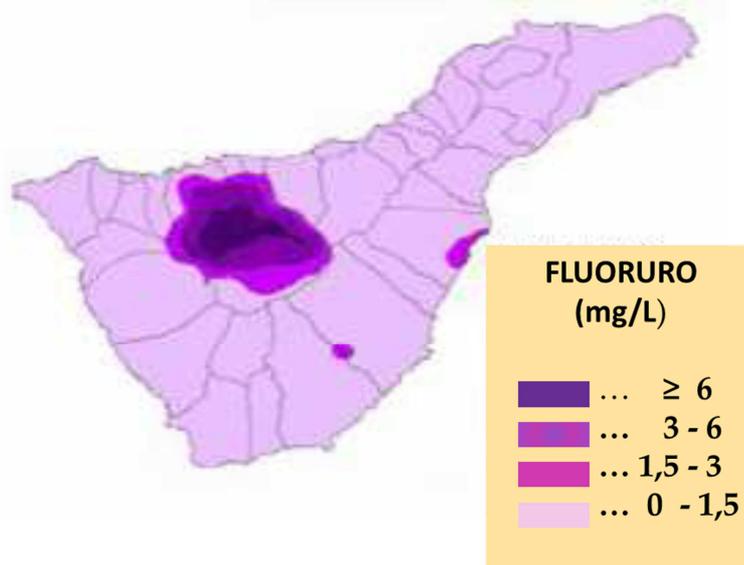


Figura 2.3. Zonas de la isla de Tenerife afectadas por la alta concentración de Fluoruro en las aguas subterráneas (Dep. Ing. Q. y T. F., 2009).

Como consecuencia de lo citado anteriormente, se puede calificar la calidad de una parte considerable de las masas de agua subterráneas del archipiélago, como deficientes y por lo tanto, no se adaptan a los requisitos normativos exigidos para el abastecimiento a poblaciones, entre otros parámetros en lo relativo a la concentración máxima de fluoruro en determinadas zonas, (RD 140/2003), o la calidad requerida para riego agrícola.

Es por ello, por lo que éste TFG se enmarca dentro de una línea de investigación dedicada a la eliminación del exceso de fluoruro presente en las aguas naturales.

Objetivos



3. Objetivos.

Los objetivos propuestos para el presente trabajo de fin de grado son:

- Estudio de actualización bibliográfica del proceso de eliminación de fluoruro en disoluciones acuosas mediante un proceso de adsorción con Alúmina.
- Montaje y puesta a punto de la instalación correspondiente, para la adsorción en continuo a través de lecho fijo.
- Obtención de los datos de equilibrio en función de la concentración de fluoruro en el rango entre 5 y 20 mg F⁻/L.
- Estudio en continuo, en una columna de relleno, de la posible influencia de:
 - a) Concentración inicial de fluoruro.
 - b) Altura de lecho

Introducción



4. Introducción.

4.1. El agua.

Es un componente fundamental de la materia viva y la fuente de hidrógeno para los organismos. Es indispensable para la salud y el bienestar humano, así como para la correcta conservación del medio ambiente. Sin embargo, existe una carencia de casi el 20% de la población mundial, en cuanto al acceso a una fuente óptima de agua potable. El desarrollo sostenible está determinado por el abastecimiento de agua, los servicios de saneamiento y el uso que hacemos de los recursos hídricos. En determinadas zonas geográficas, el agua constituye la principal fuente de energía, mientras que en otras no se explota totalmente su potencial energético. Es un recurso de gran relevancia para el sector agrícola y una parte importante de los procesos industriales. El desarrollo progresivo de la población y el aumento de los ingresos conllevan un incremento considerable del consumo de agua.

El crecimiento progresivo de la natalidad en los países desarrollados, genera un aumento de la demanda, que se sitúa por encima de la capacidad de los servicios y de la infraestructura de abastecimiento y saneamiento de agua.

4.1.1. Contaminación y escasez.

Cuando existe gran afluencia de materia orgánica, o sustancias tóxicas no orgánicas, se produce una alteración de las propiedades del agua, llamada contaminación.

La materia orgánica existente en el agua es descompuesta por bacterias que requieren oxígeno para su actuación, como consecuencia, se observa un déficit de oxígeno en el agua, provocando la muerte de plantas y animales que habitan en ella. Otro peligro a destacar, es el incremento de los fosfatos y nitratos, liberados durante la descomposición de los desechos orgánicos. Estas sustancias son nutrientes para los vegetales y promueven la proliferación de plantas en la superficie, formándose una masa densa que dificulta la filtración de la luz solar y el intercambio de gases con la atmósfera, estimulando la destrucción de otras formas de vida, tanto animal como vegetal.

Cuando en el agua existen sustancias disueltas de carácter tóxico, producidas por las industrias, minas o por disolución natural de las rocas con las que entra en contacto, podemos determinar que existe una contaminación no orgánica. Estas sustancias son distribuidas en los ríos y lagos, sin una purificación previa, causando daño a los seres vivos e incluso a las personas que se alimentan de ellos.

El agua es un recurso hídrico con infinidad de usos, de entre los que destacan, aquellos relacionados de forma directa con nuestra salud, como es la bebida, la preparación de alimentos, la higiene personal, y la limpieza de objetos, viviendas y calles. También es empleada en actividades recreativas, tales como, riego de espacios verdes o finalidades ornamentales, lo que no requiere una calidad sanitaria elevada. Para el consumo directo, ésta debe poseer una calidad específica que se adapte a los requisitos sanitarios. De acuerdo con la legislación vigente se entiende por agua potable de consumo público, aquellas aguas empleadas para éste fin, ya sean naturales, o previamente tratadas, destinadas directamente al consumo humano o para fines industriales de fabricación, tratamiento, conservación o comercialización de productos o sustancias destinadas al consumo y que afecten a la salubridad del producto alimenticio final.

Existe escasez de agua, cuando la demanda de todos los sectores es superior a la disponibilidad del recurso, por lo que, no puede ser totalmente satisfecha. Es un concepto relativo puesto que depende del impacto agregado de todos los usuarios y engloba cualquier nivel de oferta y demanda de recursos hídricos.

La escasez es un problema latente en todos los continentes. Una quinta parte de la población mundial, cerca de 1.200 millones de personas, residen en zonas donde existe escasez física de agua. Otras zonas afrontan situaciones de escasez económica de agua, debido a la carencia de infraestructuras que permitan realizar el transporte del agua desde los ríos u otra fuente (Ayoob et al., 2008).

En el siglo actual, se establece como objetivo primordial, la resolución a la problemática de la escasez de agua, ya que el uso y consumo de agua es dos veces superior a la tasa de crecimiento de la población.

El planeta cuenta con agua potable suficiente para abastecer a los 7.000 millones de habitantes, sin embargo, existe una distribución desproporcionada, desperdicio, contaminación y una gestión insostenible, que propicia el predominio de la escasez de agua en determinadas zonas geográficas. En la *Figura 4.1*, se puede apreciar la escasez física y/o económica de agua a nivel mundial.

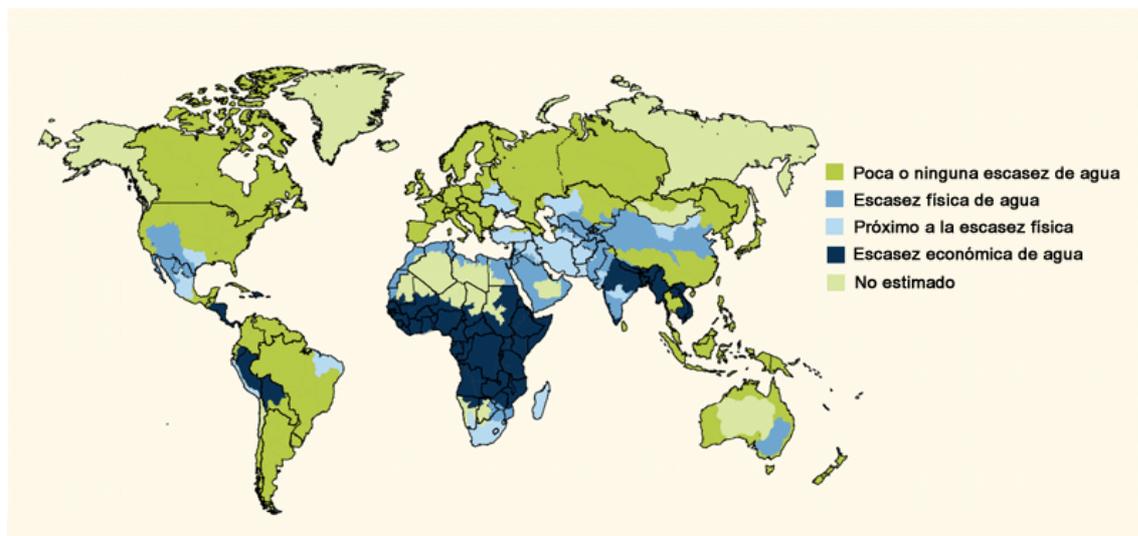


Figura 4.1. Escasez física y/o económica de agua a nivel mundial

Fuente: [*Informe sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo*](#). Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos (WWAP), Marzo de 2012.

Cabe destacar, que actualmente en América Latina abundan los recursos hídricos, sin embargo, predomina un reparto inicuo de éstos. La región alberga la tercera parte del agua dulce del planeta; cada habitante dispone de 60 metros cúbicos de agua al día.

En la *Figura 4.2*, se puede apreciar la relación existente entre población mundial y disponibilidad de agua.

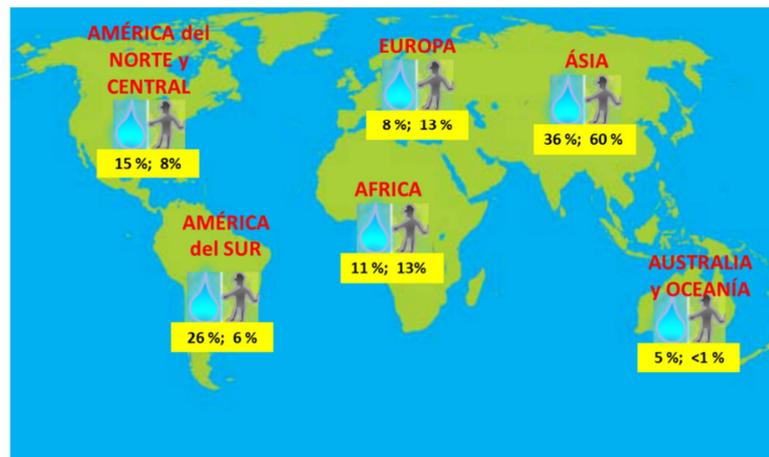


Figura 4.2. Relación entre la población y la disponibilidad de agua (UNESCO, 2003).

En la *Figura 4.3*, se puede apreciar la evolución de los recursos hídricos a partir del año 1990, así como una estimación futura de los mismos.

3.900 MILLONES DE PERSONAS SUFRIRÁN ESTRÉS HÍDRICO EN 2050

Evolución de la disponibilidad de agua de 1990 a 2050

■ +20% ■ De 0 a +20% ■ De 0 a -20% ■ Menos de -20%

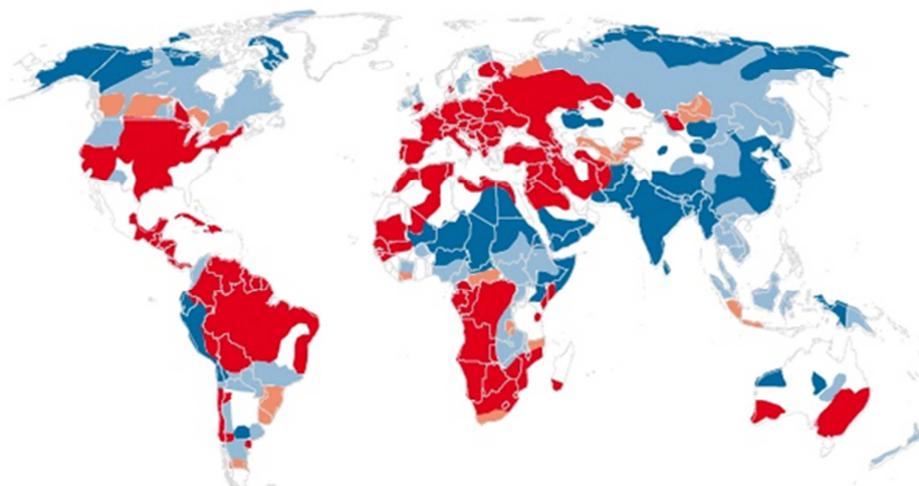


Figura 4.3. Estrés hídrico futuro (Diario el País, 2016).

4.2. El flúor en las aguas.

El flúor es un elemento perteneciente a la familia de los halógenos, de un bajo peso atómico y una electronegatividad elevada, formando compuestos orgánicos e inorgánicos denominados fluoruros. La combinación de procesos naturales y antropogénicos generan la liberación de fluoruros en el ambiente. Mediante procesos naturales como son la erosión de minerales que contienen flúor y las emisiones volcánicas o actividad geotermal, combinados con los procesos industriales en los que participa el flúor o la combustión del carbón, la producción de acero y otros procesos de fabricación, además de la presencia de rocas naturales ricas en flúor, favorecen la dispersión, acumulación y presencia de flúor en las aguas superficiales y subterráneas (Mohapata et al., 2009).

Dependiendo de la localización geográfica y la cercanía a las fuentes de emisión, los niveles de flúor en aguas superficiales se sitúan entre 0,01 y 1,5 mg/L (1,2-1,5 mg/L en el mar y 0,01-0,3 mg/L en el agua dulce). Aunque según mencionamos en los Antecedentes en Canarias (así como diversas partes del mundo), la concentración de fluoruro en las aguas subterráneas puede ser muy superior. En la *Figura 4.4* puede apreciarse la distribución mundial de regiones afectadas por concentraciones elevadas de fluoruro, en algunos casos puede superar los 20 mg/L.

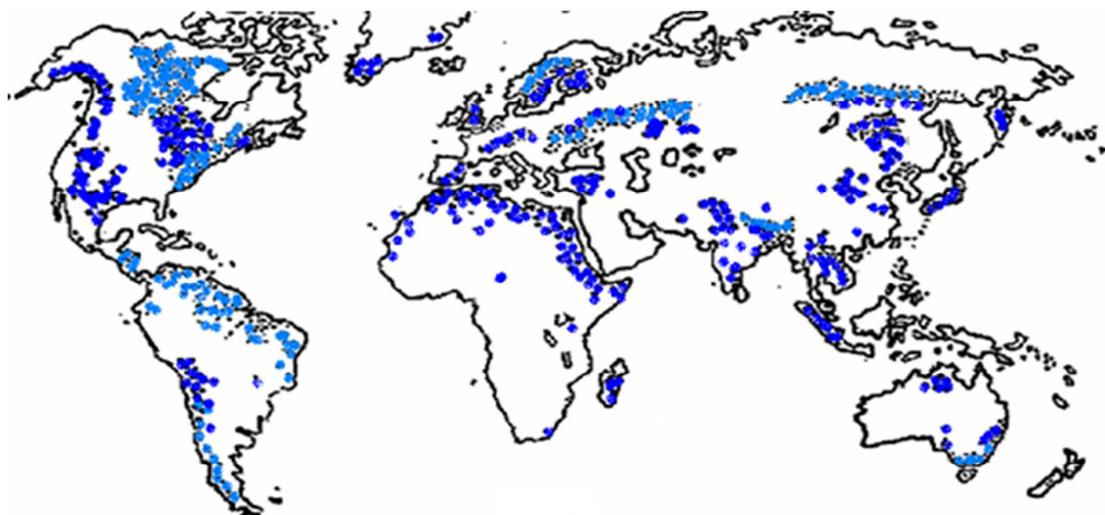


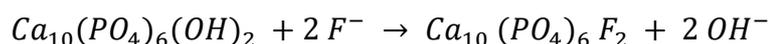
Figura 4.4. Distribución mundial de regiones afectadas por elevadas concentraciones de fluoruro en el agua (Dep. Ing. Q. y T. F., 2009).

4.2.1. Efectos del flúor en la salud.

El flúor tiene determinadas propiedades fisiológicas de gran relevancia para la salud humana. Es de gran importancia en el desarrollo de procesos de mineralización de algunos tejidos. Cuando las concentraciones son bajas, se produce la estabilización del sistema esquelético, propiciado por el incremento de los cristales apatito y la disminución de su solubilidad, y por tanto, puede decirse que en bajas concentraciones pueden manifestarse efectos beneficiosos para la salud. Sin embargo, cuando su concentración supera cierto valor umbral supone un perjuicio para la salud (Hernández et al., 2006).

A principios del siglo XX, un dentista de Colorado, constató que varios pacientes presentaban manchas marrones y opacidades en el esmalte de los dientes permanentes, comprobándose así la relación existente entre el flúor y la caries. Se observó que la prevalencia y la severidad de este tipo de esmalte moteado, estaba directamente relacionado con la ingesta de grandes cantidades de fluoruro. Investigaciones posteriores, condujeron a recomendar para la prevención de la caries niveles de fluoruro en el agua potable entre 0,7 y 1,2 ppm, ya que se producía una reducción máxima de la caries con mínimo riesgo de fluorosis dental.

El flúor es un elemento altamente electronegativo con una excepcional predisposición a ser atraído por iones de carga positiva, como puede ser el calcio. Alrededor del 99% del flúor total del cuerpo humano se sitúa en tejidos calcificados. Con la ingesta de cantidades reducidas de fluoruro se produce el endurecimiento de los dientes. Los iones de fluoruro reemplazan a los iones de hidroxilo de la molécula de hidroxiapatita, componente principal del esmalte, dando lugar a la fluorapatita, que posee mayor resistencia a la descalcificación. Dicho reemplazo, tiene lugar durante el periodo de formación pre-eruptivo del diente y se caracteriza por una dureza más significativa, mostrando más resistencia ante la acción de los ácidos. La reacción de sustitución que se produce es la siguiente:



Se han desarrollado diversas investigaciones que han revelado el desarrollo de alteraciones óseas y dentales, debido al consumo de aguas prolongado y de forma regular en las que la concentración de flúor es relativamente alta, denominado fluorosis.

La fluorosis dental, destaca por la pérdida del brillo del esmalte de los dientes, debido a la hipomineralización del esmalte dental por aumento de la porosidad. Cuando dicha pérdida

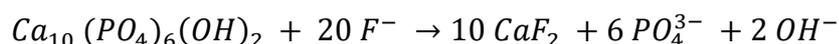
es leve, se desarrollan unas líneas opacas de color blanco, que envuelven una superficie reducida del diente, y cuando el proceso presenta un carácter de mayor gravedad, se desarrollan en la superficie del diente, unas áreas irregulares opacas y oscuras, siendo el esmalte quebradizo, ocasionadas por el incremento de la porosidad del esmalte dental, y que puede presentarse en forma de manchas o rayas horizontales, provocando que el diente tenga aspecto de deterioro y corrosión. (Choubisa et al., 1996). En la *Figura 4.5*, se puede observar el aspecto de la dentadura según el nivel de gravedad.



Figura 4.5. Fluorosis dental según el nivel de gravedad (Martin et al., 2002).

El grado de fluorosis dental está determinado por la exposición al flúor hasta el rango de edad de 8-10 años. En este rango, la fluorosis se presenta en los dientes en desarrollo. Se produce un daño más significativo por la fluorosis en los dientes definitivos ya que se incrementa de forma paulatina a lo largo del tiempo.

Se pueden desarrollar reacciones adicionales en el esmalte dental que dan lugar a la formación de fluoruro cálcico, como consecuencia de superar ciertos valores, en cuanto a la ingesta total de fluoruro:



El hecho de que un adulto no muestre signos de fluorosis dental no significa que su ingesta de fluoruro se encuentre dentro de los límites de seguridad, puesto que no siempre el efecto de la fluorosis puede ser evidente, si el diente está totalmente desarrollado antes de la exposición al flúor. En cuanto a la fluorosis esquelética, puede manifestarse tanto en los niños como en los adultos. Éste tipo de fluorosis, se caracteriza por su dificultad para ser detectada,

hasta que la enfermedad se encuentra en una fase avanzada. El flúor se deposita especialmente en las articulaciones del cuello, la rodilla, los hombros y la pelvis.

Los síntomas de la fluorosis esquelética incluyen, dolores esporádicos, rigidez en la espalda, sensación de ardor, pinchazos y hormigueo en las extremidades, debilidad muscular, fatiga crónica y depósitos anormales de calcio en los huesos y ligamentos.

En estado avanzado, pueden aparecer enfermedades como osteoporosis, crecimiento anormal de los huesos, unión de vértebras, cáncer de huesos, osteosarcoma (Cohn et al., 1992) y daños en las articulaciones, los músculos y el sistema nervioso (Varner et al., 1998).

4.2.2. Mecanismo del Flúor en la salud.

El mecanismo de acción del flúor es diverso, por un lado transforma la hidroxiapatita del esmalte en fluorapatita que posee mayor resistencia a la descalcificación. Actúa como inhibidor de la desmineralización y como catalizador de la remineralización del esmalte. El nivel de flúor en el hueso, depende de diversos factores, tales como, la edad, la ingesta de flúor precedente y actual, así como la tasa de movimiento en hueso.

Cuando se consumen cantidades óptimas de flúor, se logra incrementar la mineralización dental y la densidad ósea, reducir el riesgo y el predominio de caries dental, así como, facilitar la remineralización del esmalte.

El mecanismo de acción es múltiple:

- a) Transformación de la hidroxiapatita en fluorapatita, siendo ésta última más resistente a la descalcificación.
- b) Actúa como inhibidor de la desmineralización, así como, catalizador de la remineralización del esmalte desmineralizado.
- c) Ejerce de inhibidor de las reacciones de glucólisis de las bacterias de la placa dental, reduciendo así la formación de ácidos.
- d) Disminución de la producción de polisacáridos de la matriz extracelular en la placa dental.

Efecto sistémico:

- e) Pre-eruptivo: el flúor originario en la sangre se integra en la estructura mineralizada de los dientes en crecimiento, aumentando de forma leve la resistencia a la desmineralización ante la acción de ácidos orgánicos.
- f) Post-eruptivo: La participación del flúor sistémico en la formación de la estructura orgánica dental es prácticamente nula, tan sólo la parte expulsada por saliva tendría un papel significativo en la protección ante las caries.
- g) Efecto tópico (post-eruptivo): El flúor existente en la fase fluida de la superficie dental reduce la desmineralización e incrementa la remineralización del esmalte, siendo éste el más adecuado para prevenir la caries dental.

4.3. El flúor en las aguas de abastecimiento público en Canarias.

4.3.1. El flúor en las aguas de Canarias.

En Canarias, respecto al contenido en flúor de las aguas de abastecimiento público, nos encontramos con los dos extremos del problema, es decir, zonas caracterizadas por aguas de abastecimiento con bajos contenidos en flúor y zonas con niveles altos de este elemento, en función del origen geológico de estas aguas (subterráneo en su práctica totalidad, dada la carencia de aguas superficiales) y de las técnicas de extracción utilizadas: galerías y pozos. En este caso, el magma procede de mayor profundidad y se denomina de los basaltos alcalinos. Cuando se diferencia da lugar a la serie de basaltos olivínicos, traquitas y fonolitas, que son los materiales que forman el subsuelo de las Islas.

Las Islas del Archipiélago Canario son de origen volcánico, con estructuras rocosas que se han edificado en largas etapas, estando muchos de los elementos petrológicos constituyentes alterados y degradados. Éstos materiales son lavados por las aguas subterráneas que arrastran los compuestos solubles que se van liberando en el proceso de degradación. Pero además, existen los productos gaseosos desprendidos en la actividad volcánica residual que afecta a extensas zonas de los subsuelos insulares. Esta situación, unida a las altas temperaturas del subsuelo que llegan a alcanzar hasta los 42 °C, facilitan la alteración, así como la fracturación de las rocas bajo las presiones a las que son sometidos los

materiales volcánicos superpuestos, dando paso a las aguas a través de microfracturas hasta los minerales en proceso de alteración, imprimen unas características químicas peculiares a las aguas de cada una de las zonas de las Islas. Así se incorpora fundamentalmente el fluoruro, que en algunos casos puede alcanzar niveles realmente altos. En este sentido, los manantiales más afectados se encuentran en las proximidades del Teide, en la isla de Tenerife, por lo que las emanaciones gaseosas conteniendo ácido fluorhídrico, HF, pueden contribuir a incrementar los contenidos en flúor.

Finalmente, indicar que la sobreexplotación del acuífero provocada por el aumento tanto de la población como de la demanda de agua por parte de ésta, ha contribuido extraordinariamente al enriquecimiento de las aguas en sales minerales, agravando la concentración de todos los elementos, entre ellos el flúor (Margat et al., 1991). Este es el caso de los pozos, que además pueden ver aumentada la concentración de flúor en sus aguas con flúor de origen marino, ya que este elemento está presente de forma natural en el agua de mar.

Ya en 1974, en un extenso estudio sobre las características de las aguas subterráneas de las Islas se determinaba que el fluoruro se encontraba en todos los manantiales en concentraciones del orden de 0,25 mg/L, pero que en una región muy localizada del norte de la isla de Tenerife y del noreste de la isla de Gran Canaria, existían manantiales con contenidos de flúor entre 1 y 8,0 mg/L.

Como consecuencia, parte de la población de estas áreas presentaba fluorosis dental. Esta situación se mantuvo durante años, de tal manera que en trabajos posteriores, aunque se detectaron incrementos en los niveles de flúor en todas las aguas de abastecimiento de las islas de Tenerife y Gran Canaria con respecto al estudio realizado en 1974, se concluyó que el problema continuaba localizado en la mismas zonas de estas dos Islas (Reyes y Hardisson et al., 1986).

4.3.2. Concentración de flúor en las aguas de abastecimiento público de Canarias.

La complejidad de los sistemas de abastecimiento de agua potable en Canarias hace que las concentraciones de flúor sean muy variables entre las distintas entidades de población. Todos los sistemas de abastecimiento de aguas potables de consumo público de las Islas de Lanzarote, Fuerteventura, La Gomera y La Palma, presentan valores de concentración de fluoruro por debajo de los 0,7 mg/L. En cambio, en las islas de Gran Canaria, El Hierro y

Tenerife hay grandes variaciones en las distintas entidades singulares de población de cada municipio.

Los intervalos de concentraciones de fluoruro considerados son:

- Menos de 0,7 mg/L o por debajo del límite inferior del intervalo de Concentraciones Máximas Admisibles fijado en la Reglamentación Técnico Sanitaria en vigor;
- Entre 0,7 y 1,5 mg/L, coincidiendo con el intervalo establecido en dicha Reglamentación.
- Entre 1,5 y 2,7 mg/L, siguiendo las indicaciones de los diversos autores, que hacen referencia a que la concentración de fluoruro a no sobrepasar en el agua de abastecimiento es de tres veces el valor estimado como óptimo en función de la media de las temperaturas máximas anuales, valor que en nuestro caso se sitúa en aproximadamente 0,9 mg/L.
- Mayor de 2,7 mg/L.

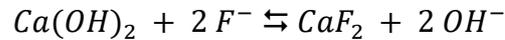
4.4. Eliminación del exceso de fluoruro del agua.

Se han llevado a cabo estudios exhaustivos de las técnicas de tratamiento para la eliminación de flúor entre las cuales cabe mencionar:

- Coagulación-Precipitación.
- Intercambio iónico.
- Procesos con membranas.
- Adsorción.

4.4.1. Coagulación – Precipitación.

En éstos procesos predomina el uso del hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), como coagulante principal, de forma equitativa al sulfato de aluminio ($\text{KAl(SO}_4)_2$).



El proceso con cal, deriva en la precipitación del fluoruro en forma de difluoruro de calcio, obteniéndose como producto de dicha reacción, iones hidróxido, aumentando de esta manera el pH del agua. Debido a que la utilización con cal deja un residuo de 8.0 mg F^-/L , se utiliza en combinación el tratamiento de sulfato de aluminio, para asegurar la eliminación adecuada de fluoruro (Culp et al., 1958).

Posterior a dicha precipitación por la dosificación de cal, seguidamente se añade alumbre para provocar la coagulación. Al añadir alumbre, se producen dos reacciones:

- Primera reacción: se produce hidróxido de aluminio insoluble [Al(OH)_3];



- Segunda reacción: el alumbre reacciona con los iones de fluoruro del agua. Para condiciones óptimas en el proceso de eliminación, el rango de pH debe estar entre 5,5 a 7,5. Este proceso es la base del método *Nalgonda*.

Limitaciones de este método:

- Una parte muy pequeña de fluoruros se eliminan en forma de precipitados, la mayor parte se convierte en flúor iónico, formándose un complejo soluble aluminio-ion fluoruro. El citado complejo es tóxico, de modo que no es aconsejable la adopción de la técnica en aguas de consumo humano.
- La utilización de sulfato de aluminio como coagulante, da lugar a que se produzca un incremento en la concentración de iones sulfato y, en algunos casos, se supere el límite máximo permisible (400 mg/L) que provoca efecto catártico en seres humanos.
- Debido a que el proceso no es automático, se requiere de un empleado continuamente para la adición de productos químicos y el cuidado del proceso

de tratamiento. Como consecuencia, se eleva el coste de mantenimiento de la planta.

- Se requiere una zona amplia para el secado de los lodos.
- La aparición de enfermedades peligrosas tales como la demencia, así como cambios estructurales, bioquímicos y fisiopatológicas, son provocadas por un residuo de aluminio de 0,2 mg/L en el agua.

4.4.1.1. Técnica Nalgonda.

La primera implementación de esta tecnología fue llevada a cabo por Nawlakhe en 1975. Se desarrolló en el año 1974 en la India, por el Instituto Nacional de Investigación en Ingeniería Ambiental (NEERI, National Environmental Engineering Research Institute). Se lleva a cabo teniendo como base la reducción tradicional de flúor mediante la utilización de sales de aluminio, con pequeñas modificaciones en el proceso experimental, en el que se incluye el tratamiento en dos etapas y un ajuste con filtro de hueso molido, como etapa final (Brajesh et al., 2009).

Esta parte de desarrollo de la tecnología todavía no había sido beneficiosa para las muchas poblaciones que sufren el problema de exceso de flúor en el agua potable, debido principalmente a los altos costes del método. Continúa investigándose; se destaca además que en el año 1994 se realizaron algunas modificaciones a la técnica Nalgonda en Tanzania las cuales han resultado ser exitosas.

Ésta técnica ha demostrado tener una gran efectividad en cuanto a la remoción de flúor en el agua potable. El método es muy simple, sin embargo, las reacciones químicas que intervienen en el proceso son complejas. Ésta técnica se puede describir como un proceso de co-precipitación, donde aluminio (en forma de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) y cal (en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) se agregan al agua que contiene flúor. De esta mezcla resultan cuatro tipos de procesos: coagulación, floculación, adsorción y sedimentación (Brajesh et al., 2009).

- **Coagulación:** se refiere a las reacciones químicas entre el aluminio y el agua permitiendo la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- **Floculación:** es la secuencia de reacciones electrostáticas que llevan al aglutinamiento de las partículas coloidales (formadas durante la coagulación) para formar grandes flóculos.

- **Adsorción:** el flúor se remueve por adsorción del mismo en la fase sólida; la adsorción sucede principalmente durante la coagulación, pero también durante la floculación y se ha determinado que la remoción de flúor sucede en los primeros segundos del tratamiento.
- **Sedimentación:** la formación de los flóculos facilita este cuarto proceso que es la sedimentación de partículas.

En la actualidad se continúan realizando, entre las que se pueden citar:

- Tratamiento en dos etapas iguales con la mitad de productos químicos utilizados en cada etapa.
- Utilización de carbonato de calcio en vez de cal, etc.

La técnica Nalgonda es un método especialmente adecuado cuando el agua que va a ser sometida a tratamiento no tiene altas concentraciones de flúor.

- Ventajas:
 - Es la técnica más eficaz para la eliminación de fluoruro en zonas rurales, especialmente de la India.
- Inconvenientes:
 - Baja efectividad del proceso, en torno a un 18-33%.
 - El agua tratada presenta altas concentraciones de sulfato de aluminio.
 - La matriz del agua cambia con el tiempo por lo que se requiere reajustar el proceso con determinada frecuencia.
 - Alto coste de mantenimiento.
 - Proceso no automatizado.

Meenakshi, indica cuales son las ventajas e inconvenientes que conlleva la utilización de tecnologías basadas en la coagulación-precipitación para la eliminación del flúor en el agua (Meenakshi et al., 2006).

4.4.1.2. Otras tecnologías.

Cabe destacar, las experiencias realizadas desarrollando dos tecnologías que emplean una unificación de los conceptos volcados en algunos de los tratamientos.

La Universidad Técnica de Dinamarca realizó un estudio exhaustivo de éstas tecnologías y fueron ensayadas a nivel piloto y a pequeña escala. Resulta de interés realizar una breve descripción de los fundamentos y resultados obtenidos aplicando dichas técnicas de tratamiento para eliminación de flúor.

Precipitación por Contacto.

Este método para la eliminación fue implantado en una villa escolar en Tanzania. Consiste en la utilización de una columna, conteniendo una pequeña cantidad de relleno (hueso molido), sobre el cual se mantiene un gran espacio de sobrenadante de agua cruda y donde se produce el agregado y mezcla de fosfato dihidrógeno de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Ablandamiento con cal.

El ablandamiento con cal removerá el flúor del agua formando un precipitado insoluble y por coprecipitación con hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). La solubilidad relativamente alta del fluoruro de calcio limita la reducción del flúor por ablandamiento solo; pero igualmente puede reducir altos niveles de flúor a niveles más aceptables.

Las aguas con altas concentraciones de magnesio que requieran un ablandamiento pueden tener sus niveles de flúor reducidos apreciablemente por coprecipitación. Se ha desarrollado una ecuación teórica para predecir la cantidad de magnesio requerida para reducir el nivel de flúor a un nivel dado:

$$[F_{\text{residual}}] = [F_{\text{final}}] - (0,07 \times [F_{\text{inicial}}] \times \sqrt{Mg})$$

Esta ecuación sugiere que para reducir el nivel de flúor de 5,0 a 1,5 mg/L se requerirían 100 mg/L de magnesio, siendo éste un nivel alto para encontrarlo de forma natural en el agua.

La otra opción, que no es utilizada generalmente, es emplear magnesio para llevar a cabo el ablandamiento (por ejemplo adicionando sulfato de magnesio); la desventaja de este proceso es la gran cantidad de lodos producidos.

Coagulación con sulfato de aluminio y otros coagulantes.

La coagulación con sulfato de aluminio reducirá los niveles de flúor a valores aceptables para agua de bebida, pero requiere grandes cantidades de sulfato de aluminio para hacerlo.

Estudios conducidos por Culp en 1958 muestran que el flúor fue reducido de 3,6 a 1,4 mg/L utilizando 250 mg/L de sulfato de aluminio durante un tratamiento.

Las limitaciones de este método, como ocurre con el ablandamiento, son las grandes cantidades de barro que podrían generarse.

Para la remoción de flúor en una primera instancia se ensayaron dosis crecientes de trifosfato cálcico, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, con resultados positivos (flúor residual después del tratamiento: 0,8 mg/L) pero debiendo aplicar dosis muy altas (1.000 mg/L) lo que resultaría antieconómico.

Se decidió realizar ensayos con el agregado de Policloruro de Aluminio (PAC) que es un coagulante que se está utilizando en forma creciente en el tratamiento de aguas que ofrece ventajas respecto al uso del sulfato de aluminio.

Lechos de hueso molido.

Desde hace años, se ha advertido la afinidad del flúor con el fosfato tricálcico, debido a la presencia de contenidos apreciables de flúor en los fosfatos naturales, como la apatita. Para llevar a cabo la eliminación del flúor como fluoruro de sodio soluble, se lleva a cabo una regeneración utilizando hidróxido de sodio, generando a su vez la conversión de fluorapatita en hidroxiapatita.

En la práctica se utilizan:

- Productos naturales, extraídos de huesos de ganado: cenizas de huesos o huesos molidos.

- Apatita sintética, que puede obtenerse por una mezcla desarrollada con un control minucioso, de cal y ácido fosfórico.

El origen del hueso puede ser de ganado vacuno procedente de cámaras frigoríficas.

La técnica llevada a cabo es la filtración del agua a tratar a través de fosfato tricálcico empleando hueso molido como material de intercambio; Es necesario que el hueso a utilizar supere un tratamiento previo, para adaptarlo a los fines perseguidos, con el objetivo de conseguir un rendimiento máximo en su capacidad de intercambio y vida útil.

4.4.2. Intercambio iónico.

El fluoruro puede ser eliminado del agua con una resina de intercambio aniónico, que contiene grupos funcionales de amonio cuaternario, fuertemente básica.

Se produce una sustitución en la resina por parte de los iones fluoruros, ya que ocupan el sitio que los iones cloruro tienen en la misma, hasta que todos los sitios están ocupados. Llegado este momento, la resina se encuentra saturada, y es posible su regeneración mediante el lavado con una disolución sobresaturada de cloruro sódico, de modo que el fluoruro al poseer mayor electronegatividad reacciona con el sodio, de este modo, el cloruro vuelve a ocupar su sitio en la resina.

✓ Ventajas:

- Posee una eficacia en la eliminación de fluoruro del 90-95 %.
- No se alteran las propiedades incolora e insípida del agua.

✓ Inconvenientes:

- La presencia de iones como el sulfato, carbonato, fosfato y la alcalinidad reducen la eficacia de la resina.
- Al realizar la regeneración de la resina, se obtiene un residuo rico en fluoruro, el cual debe tratarse posteriormente.
- Debido al elevado coste de la resina, la regeneración de la misma, el tratamiento previo requerido para mantener el pH y la eliminación del

residuo, supone el incremento económico necesario para realizar la técnica de una forma óptima.

4.4.3. Procesos con membranas: Nanofiltración, Electrodiálisis y Ósmosis Inversa.

Existen varias técnicas convencionales de purificación de agua para resolver el problema de la contaminación de las aguas subterráneas, ninguna de ellas es una técnica fácil de aplicar y poseen una rentabilidad escasa, debido a alguna o varias limitaciones, además de tener un largo período de recuperación económica. En los últimos años, las tecnologías de membranas se han convertido en la alternativa más utilizada, debido a que se han realizado mejoras en el diseño de la técnica y los materiales de las membranas, siendo éste método más económico respecto a otros.

El tipo de membranas de pueden eliminar fluoruro del agua son:

- ✚ Membranas de nanofiltración (NF).
- ✚ Membranas de ósmosis inversa (OI).
- ✚ Membranas de electrodiálisis (ED).

La NF es un proceso en el que la presión es relativamente baja en comparación con la ósmosis inversa, que elimina principalmente los sólidos disueltos más grandes (la dureza fundamentalmente). Por el contrario, la OI funciona a presiones más altas con mayor rechazo de todos los sólidos disueltos. La eficiencia en la eliminación de fluoruro en los procesos de membrana alcanza hasta un 98%, según informes realizados por diversos investigadores. Las membranas de ED son de intercambio iónico en forma de láminas, que operan bajo una corriente eléctrica continua que hace que los iones se muevan a través de ellas. Normalmente, sólo se utilizan para la desalinización de agua salobre.

Las membranas de OI pueden rechazar los contaminantes más pequeños, iones monovalentes, mientras que otras membranas, incluyendo nanofiltración, ultrafiltración y microfiltración, están diseñadas para eliminar los materiales de tamaño creciente (Greenlee et al., 2009), como se muestra en la *Figura 4.6*.

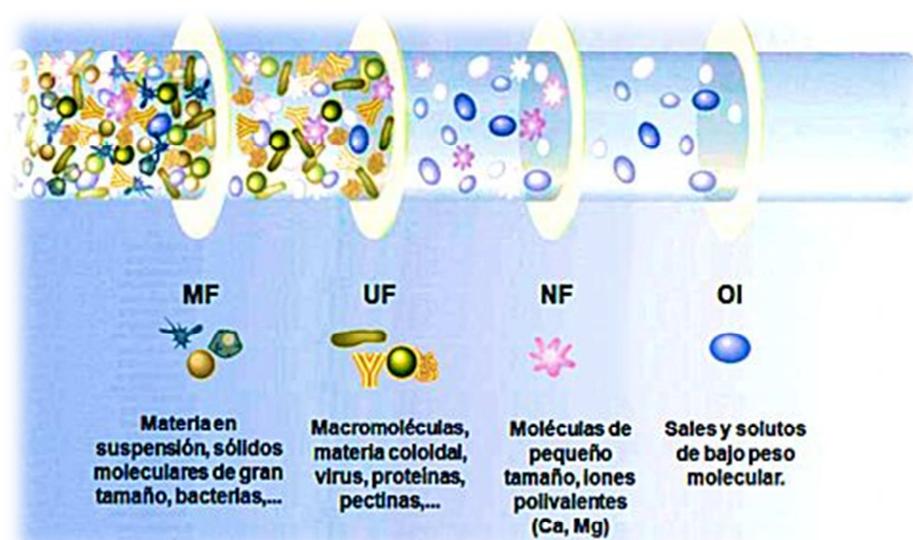


Figura 4.6. Comparativa MF, UF, NF y OI (Aquattracta, 2014).

En años precedentes, se consideraba el uso de la tecnología de membrana, fundamentalmente OI, para el tratamiento del agua, una técnica de escasa rentabilidad, especialmente para producción de agua potable en comparación con las técnicas convencionales, pero en los últimos años, el aumento de la demanda y la contaminación del agua, así como, los problemas asociados a otros métodos, han dado lugar a la reconsideración de la tecnología de membranas para la purificación del agua. La mejora progresiva en el diseño de la técnica y los materiales de las membranas, han hecho que este proceso de tratamiento de agua sea económicamente competitivo y muy fiable.

Los factores que influyen en la selección de la membrana son el coste, la recuperación, el rechazo, las características del agua cruda y el tratamiento previo. La eficiencia del proceso se rige por diferentes factores como: las características del agua cruda, presión, temperatura y un control periódico y mantenimiento, etc.

➤ Ventajas del proceso de OI:

- Proceso muy eficaz para la eliminación de fluoruro ya que son una barrera muy buena para los sólidos en suspensión, los contaminantes inorgánicos, pesticidas y otros microcontaminantes orgánicos, microorganismos, etc.
- Permite el tratamiento y la desinfección de agua en un solo paso.

- La vida de la membrana es lo suficientemente larga, de tal manera que los problemas asociados a la regeneración o reemplazamiento son menos frecuentes.
- Funciona con amplio rango de pH.
- No hay interferencia por otros iones.

➤ Desventajas:

- Elimina casi todos los iones presentes en el agua, y como se requiere cierto grado de dureza para su utilización como agua potable, es necesario una remineralización después del tratamiento.
- El proceso es relativamente caro en comparación con otras opciones.
- El agua producto tiene carácter ácido por lo que es necesario la corrección del pH.
- Se pierde cierta cantidad de agua en forma de salmuera, siendo esta última un problema para su eliminación.

4.4.4. Adsorción.

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase, generalmente sólida. Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y los constituyentes de la fase sólida del suelo se llama "adsorbente".

Se han probado muchos materiales adsorbentes con el objetivo de descubrir un agente de eliminación de fluoruro de forma eficiente y económica. Los adsorbentes más utilizados son la alúmina y el carbón activo.

La eficiencia de eliminación de fluoruro de la alúmina activada se ve afectada por la dureza, la carga superficial y la relación entre la concentración de fluoruro total y la dosis de alúmina activada. El cloruro parece no afectar a la capacidad de eliminación de fluoruro por la alúmina activada, aunque si puede verse afectada por la presencia de otros aniones monovalentes, tales como el OH^- ; HCO_3^- , etc.

➤ Ventajas:

- El proceso puede eliminar el fluoruro hasta un 90%.
- El tratamiento es efectivo en cuanto al coste.

➤ Limitaciones:

- Una alta concentración de sales disueltas (TDS) puede provocar la contaminación del lecho de alúmina.
- Es necesario la regeneración del lecho, reduciéndose la eficacia del adsorbente para la eliminación de fluoruro, después de dicho proceso.
- El tratamiento de los lodos de disolución regeneradora que se encuentra cargada de fluoruro.

4.4.4.1. Dinámica del proceso.

El análisis del comportamiento dinámico para la realización del proceso de adsorción en régimen estacionario, implica el movimiento en continuo de la disolución y del adsorbente a través del equipo a velocidad constante, con el objetivo de que la composición en cualquier punto del sistema se mantenga equitativa en cualquier punto del sistema. Los inconvenientes y los costes relativamente altos para el transporte en continuo de partículas sólidas, como requiere el estado estacionario, ha hecho más económico el paso de la disolución que queremos tratar a través de un lecho estático de adsorbente. A medida que aumenta la cantidad de disolución que pasa a través del lecho fijo, crece la concentración de soluto adsorbido sobre el sólido, y prevalece un estado no estacionario.

Centrándonos en una disolución con una concentración C_0 de soluto, relativamente diluido, en una disolución portadora inerte. La fase líquida pasa de forma continua a través de un lecho fijo de adsorbente inicialmente libre de soluto. La parte más alta del lecho realiza una adsorción rápida y eficaz del soluto, y son las capas inferiores del lecho las que se encargan de eliminar totalmente la pequeña cantidad de soluto que pueda existir en la fase líquida. En principio, el efluente que sale por el fondo del lecho está prácticamente libre de soluto. Puesto que el flujo de disolución continúa circulando a través del lecho, provoca una saturación de la parte superior del mismo. Asimismo, se produce un desplazamiento vertical

inferior de la zona de adsorción similar a una onda con una velocidad menor a la velocidad lineal de la fase líquida.

Una vez que la parte inferior de la zona de adsorción alcanza el fondo del lecho, se produce un aumento desmesurado de la concentración de soluto en la fase líquida a la salida, siendo éste por primera vez un valor apreciable. A ello se denomina punto de ruptura, C_B , (“breakpoint”), 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 el RD 140/2003, vigente actualmente.

La concentración de soluto en el afluente se eleva ahora tan rápidamente como el paso de la zona de adsorción a través del fondo del relleno. Inmediatamente se producirá una saturación completa del lecho y la composición de salida será equivalente a la composición de entrada, normalmente se toma como punto de saturación de un lecho una concentración correspondiente al 90-95 % de la concentración de entrada (C_S). La porción de la curva donde la concentración del efluente está entre el punto de ruptura y la saturación se denomina curva de “ruptura”. En la *Figura 4.7*, se puede apreciar un esquema típico de la curva de ruptura.

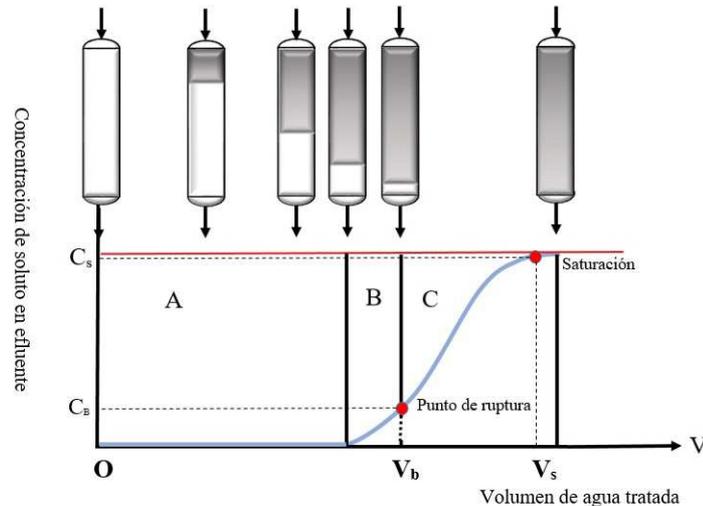


Figura 4.7. Curva típica de ruptura, en el que se muestra la zona de transferencia de masa, en relación con el volumen de agua tratada (o volúmenes de lecho equivalente).

La velocidad del proceso de adsorción, la naturaleza del equilibrio, la velocidad del fluido, la concentración del soluto en la alimentación y la longitud del lecho, influyen en la forma y el momento de aparición de la curva de ruptura para un sistema determinado.

La forma y el momento de aparición de la curva de ruptura inciden mucho en el método de operación de un adsorbedor. Las curvas tienen generalmente forma de “s”, pero pueden también ser escalonadas o más o menos planas. En algunos casos, el punto de ruptura está claramente definido y en otros, no tanto.

La altura del lecho en la cual existe un cambio, en la concentración de soluto en la fase líquida, desde C_S o C_B , se denomina zona de adsorción o de transferencia de masa (ZTM).

Conforme se vayan saturando los estratos superiores del adsorbente se producirá un desplazamiento vertical inferior de la zona de adsorción hasta que se produzca el agotamiento. Para que se produzca un desarrollo completo de la zona de adsorción en el interior del lecho, es fundamental que transcurra un tiempo mínimo de contacto. Si el tiempo de contacto en la columna es demasiado corto (es decir, la carga hidráulica es demasiado elevada); la longitud de la zona de adsorción será superior a la profundidad del lecho, y no se conseguirá eliminar el contaminante adsorbible.

4.4.4.2. Equilibrio de adsorción.

En un proceso de adsorción el equilibrio se alcanza cuando se igualan las tasas de adsorción y desorción, momento en el que se agota la capacidad de adsorción del adsorbente. La capacidad teórica de adsorción de un determinado contaminante por medio de un lecho adsorbente se puede determinar calculando su isoterma de adsorción.

Las fórmulas más frecuentes empleadas para el tratamiento de los datos experimentales de la isoterma fueron desarrolladas por Freundlich y Lagmuir (Worku et al., 2007), (Shihabudheen et al., 2006), (Maurice et al., 2004), (Alvin et al., 2010), (Vijaya et al., 2009).

A. Isotherma de Freundlich: deriva de consideraciones empíricas, y se expresa como:

$$\frac{x}{m} = K_f \times C_e^{\frac{1}{b}} \quad [4.1]$$

Donde:

- x/m = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente, “ q_e ”.

- C_e = concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción.
- K_f, n = constantes empíricas del modelo.

Las constantes de la isoterma de Freundlich se determinan representando gráficamente la relación entre (x/m) y C . Para poder representar linealizamos la ecuación anterior:

$$\log \frac{x}{m} = \log K_f + \log C_e \quad [4.2]$$

O bien:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad [4.3]$$

B. La isoterma de adsorción de Lagmuir se desarrolló adoptando las siguientes hipótesis:

- (1) El soluto adsorbido forma una capa monomolecular.
- (2) En el equilibrio, la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción desde la superficie.

$$\frac{x}{m} = \frac{a b C_e}{1 + b C_e} \quad [4.4]$$

donde:

- x/m = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente “ q_e ”.
- a, b = constantes empíricas del modelo.
- C_e = concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción.

El equilibrio se alcanza cuando la velocidad de adsorción de las moléculas sobre la superficie es la misma que la velocidad de desorción de las mismas. Así pues, la velocidad a la que se lleva a cabo la adsorción es proporcional a la fuerza que la produce, que corresponde

a la diferencia entre la cantidad adsorbida para una cierta concentración y la capacidad de adsorción a dicha concentración. A la concentración de equilibrio, esta fuerza es nula.

Las constantes de la ecuación de Lagmuir se pueden determinar representando C_e/q_e frente a C_e , empleando la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o b} + \frac{1}{q_o} \times C_e \quad [4.5]$$

O bien:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_o} \quad [4.6]$$

Meenakshi, señala cuales son las ventajas e inconvenientes que conlleva la utilización de las tecnologías basadas en fenómenos de adsorción para la eliminación del flúor en agua potable, (Meenakshi et al., 2006).

➤ Ventajas:

- El proceso puede eliminar hasta un 90% de fluoruro.
- El tratamiento es rentable.

➤ Inconvenientes:

- El proceso tiene una gran dependencia del pH, siendo los valores de pH óptimos, los comprendidos entre 5 y 6.
- Un alto contenido en sales puede contaminar el lecho adsorbente.
- Existe competencia del sulfato, fosfato y carbonato con el fluoruro.
- Necesidad de pretratamiento.
- Necesidad de regeneración.

Un estudio bibliográfico revela que las variables más importantes que influyen en el proceso de adsorción son:

- pH: (Tang et al., 2009; Ghorai et al., 2004; Maliyekkal et al., 2007; Tripathy et al., 2006).
- Tiempo de contacto: (Shimelis et al., 2005; Tripathy et al., 2006).
- Concentración inicial de flúor: (Ghorai et al., 2004; Maliyekkal et al., 2007; Tripathy et al., 2006; Shimelis et al., 2005).
- Dosis adsorbente: (Ghorai et al., 2004; Tripathy et al., 2006; Shimelis et al., 2005).
- Coexistencia de otros iones: (Maliyekkal et al., 2007; Maliyekkal et al., 2007; Lounici et al., 1997; Tang et al., 2009).
- Velocidad de circulación: (Ghorai et al., 2004).

En la *Tabla 4.1*, se muestran las principales características técnicas de las metodologías basadas en los fenómenos de adsorción dependiendo del material empleado con adsorbente.

Adsorbente	Dosis/capacidad	pH trabajo	Ventajas	Limitaciones	Coste
Carbón Vegetal	300 mg F/Kg	7	Disponibilidad local	Requiere enjuague con hidróxido potásico	Bajo-medio
Zeolitas	100 mg F/Kg	--		Poca capacidad	Alto
Arcilla	80 mg F/Kg	--	Disponibilidad local	Proceso lento y de poca capacidad	Bajo
Carbón activo	Variable	< 3	--	Grandes cambios de pH antes y después del tratamiento	Alto
Defluoron 2	300 mg F/Kg	--	--	Eliminación de productos químicos de la regeneración de las resinas	Medio
Alúmina activada	1200 g F/Kg	5,5	Eficaz. Proceso establecido	Necesita operarios entrenados. Material no siempre disponible	Medio
Huesos	900 g F/m3	>7	Disponibilidad local	Puede producir sabor. Se degenera. Material no siempre aceptado	Bajo
Ceniza de huesos	100 g F/m3	>7	Disponibilidad local. Alta capacidad	Material no siempre aceptado	Bajo

Tabla 4.1. Principales características técnicas de las metodologías basadas en fenómenos de adsorción para la eliminación de flúor (Delgado et al., 2011).

4.4.4.3. Alúmina activada.

La alúmina activada es un material de forma porosa y adsorbente que se produce calentando los hidratos (trihidróxido de aluminio) a cierta temperatura, de modo que se produzca la eliminación de la mayor parte de agua existente. Para obtener la extensión máxima de superficie es necesario regular la temperatura de calentamiento, con el objetivo de obtener un área superficial interna de entre 200-400 m², favoreciendo la disposición de un gran número de sitios activos donde producirse la adsorción.

La eliminación del fluoruro mediante el contacto con alúmina activada, se conoce desde 1930, debido a que es un material con buenas propiedades de adsorción (Hao et al., 1986). Respecto al tamaño de las partículas de alúmina activada, la cinética de remoción es tal, que las partículas de menor tamaño proveen la más rápida captación del flúor; aunque deberá tenerse en cuenta que las partículas más pequeñas tendrán una gran tendencia a eliminarse en la operación de lavado. Se recomienda un tiempo mínimo de contacto de 5 minutos para la eliminación de flúor (Schoeman et al., 1987).

La alúmina activada es utilizada en la misma forma que las resinas de intercambio iónico; se piensa que la alúmina activada remueve ciertas especies del agua debido a una adsorción hidrolítica. Es una sustancia anfótera y su punto isoeléctrico está asociado a un pH de 9,5; por lo tanto, removerá aniones por debajo de este pH y cationes por encima del mismo. Estudios realizados muestran que la capacidad de la alúmina activada para remover flúor se incrementa con el aumento de la concentración de este último.

4.4.4.4 Procedimientos de regeneración.

La alúmina activa generalmente se regenera con hidróxido sódico, debido a la gran afinidad que tiene por los iones hidroxilos.

El proceso de regeneración produce una solución altamente contaminante con exceso de flúor, la cual, deberá ser convenientemente tratada antes de su disposición final.

Cabe aclarar que el proceso de eliminación con alúmina activada se utiliza principalmente en Estados Unidos. En nuestro país por razones económicas es una tecnología de muy poco uso. En Argentina se realizaron ensayos a nivel experimental utilizando bauxita activada (ENOHSa et al., 2012).

La bauxita, mineral de aluminio, está compuesta en su mayor parte por óxido de aluminio hidratado; la activación de la bauxita se realiza por medio de la deshidratación a diversas temperaturas.

4.5. Criterios de selección.

Existe una amplia gama de tecnologías para la reducción de flúor, todas las tecnologías nombradas anteriormente han sido aplicadas para el tratamiento de agua y han demostrado funcionar adecuadamente.

En la *Tabla 4.2*, se indica las principales ventajas y desventajas de las tecnologías más conocidas y utilizadas para reducción de flúor en agua de bebida. Respecto de los valores de eficiencia de cada tecnología, los mismos en algunos casos poseen un rango de variación amplio de acuerdo a las condiciones de operación y ensayo de la tecnología empleada.

Muchas veces las desventajas del método de tratamiento juegan un papel fundamental que hacen inviable su utilización en el lugar, como desventajas generales de los métodos de defluoración podrían ser mencionadas:

- **Tecnología de alto costo:** es decir, el precio y/o la tecnología es de alto nivel, demandando importar partes de repuestos, productos químicos caros, operación o regeneración que requiere personal especializado. Así, los procesos de ósmosis inversa, intercambio iónico y alúmina activada pueden ser categorizados como tecnologías de alto costo.
- **Eficiencia limitada:** es decir, el método no alcanza suficiente remoción de flúor, aun cuando se utilice una dosis apropiada como en la Técnica Nalgonda, donde la concentración residual de flúor principalmente es mayor que 1 mg/L.
- **Punto final no perceptible:** es decir, la concentración de flúor en el agua tratada puede elevarse gradualmente o súbitamente cuando el medio en la columna de tratamiento está agotado o hasta cuando el flujo esta fuera de control. En el caso de hueso molido y otros medios filtrantes, para evitar que la terminación de la carrera o de la capacidad de remoción no sea percibida, se necesita un monitoreo continuo del flúor residual, o al menos del caudal y del volumen de agua tratada.

- **Deterioro de la calidad del agua:** algunos métodos podrían elevar el pH a valores muy altos. La calidad del agua también podría deteriorarse debido a una mala preparación del medio (hueso molido) o debido a un escape del medio que contiene el tratamiento, por ejemplo intercambio iónico, alúmina, etc.
- **Limitaciones de tabú:** especialmente el método de hueso molido no es culturalmente aceptable, por los hindúes como por ejemplo. El hueso molido proveniente de cerdos puede ser cuestionado por los musulmanes.

Tecnología	Remoción (%)	Ventajas	Desventajas
Ablandamiento con cal	M	Método sencillo. Bajo Costo. Productos químicos fáciles de obtener.	Necesidad de aumentar el pH a valores altos. Disposición del barro.
Coagulación con sulfato de aluminio	B	Método sencillo. Bajo costo. Productos químicos fáciles de obtener.	Poco eficiente para altos valores de flúor en el agua a tratar. Necesidad de disminuir el pH a valores bajos.
Adsorción Hueso Molido	A	Método sencillo. Bajo costo.	Necesidad de un adecuado desengrasado del hueso para evitar problemas de olor y sabor en el agua tratada.
Adsorción Alúmina Activada	A	Operación de acuerdo a la demanda. Altamente selectiva para flúor y arsénico.	Necesidad de disminuir el pH. Se requiere una base y un ácido para su regeneración. El medio tiende a disolverse produciendo partículas finas. Disposición del residuo.
Osmosis Inversa	A	Muy buena eficiencia.	Preacondicionamiento del agua a tratar. Alto costo de producción de agua. Cambio de membrana cada 4 años. Disposición final rechazo.
Intercambio Iónico	A	Técnica selectiva de iones. Operación de acuerdo a la demanda.	Alto costo de tratamiento. Regeneración. Disposición final del residuo.
A = Alta= mayor a 80%, M= Media = de 20 a 80%, B= Baja = menor a 20%			

Tabla 4.2. Comparación de distintas tecnologías de reducción de flúor (García et al., 2011).

Por último, cabe destacar que la necesidad de reducción de flúor en el agua potable estará relacionada con los valores máximos fijados en las normativas correspondientes, y que para la selección de la alternativa más conveniente se deberán considerar las ventajas y desventajas de cada una en sus aspectos técnicos, económicos y ambientales. Asimismo, cualquiera sea el procedimiento utilizado, las plantas de tratamiento deben ser atendidas por personal idóneo y bien formado, para asegurar la eficiencia del proceso.

4.6. Normativa aplicable.

En las guías de calidad del agua de la OMS, se cataloga al fluoruro como un componente químico significativo para la salud. Para establecer las normas nacionales es necesario tener en cuenta las condiciones climáticas, el volumen de consumo de agua y la ingestión a partir de otras fuentes, sugiriendo el valor de 1,5 mg/L como referencia. Por otra parte, la OMS propuso en 1984 que en las zonas en las que predomina un clima cálido, la concentración de fluoruro óptima en el agua de consumo no debe superar el valor de 1 mg/L, mientras que en las áreas con el predominio de climas más fríos puede llegar hasta 1,2 mg/L, puesto que en los climas más cálidos el consumo de agua es más elevado debido a una transpiración mucho mayor.

Actualmente el concepto legal que regula la calidad de las aguas destinadas al consumo humano en España se basa en el Real Decreto 140/2003, de 7 de Febrero, trasponiendo la Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de Noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, que revisa la Directiva de 1980 a la que se adaptó la reglamentación española mediante el Real Decreto 1138/1990 por el que se aprobó la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público.

Las Normas Internacionales establecidas para el agua potable por la OMS, afirmaban que concentraciones de flúor en el agua potable superiores a 1,0-1,5 mg/L, pueden desarrollar fluorosis dental en algunos niños y en un periodo de tiempo prolongado puede suponer un daño óseo en niños y adultos. Las Normas Internacionales de 1971 aconsejaron establecer unos límites de control de los fluoruros en el agua de consumo, atendiendo a la temperatura. Dichos límites oscilan en torno a los 0,6 y 0,8 mg/L para temperaturas de 26,3 a 32,6 °C y 0,9-1,7 mg/L para temperaturas entre 10 y 12 °C.

Materiales y Métodos



5. Materiales y Métodos.

Durante el desarrollo de este Trabajo Fin de Grado se han realizado, utilizando alúmina activa como adsorbente y disoluciones de fluoruro sódico como fase líquida, dos tipos de experimentos:

- En discontinuo, utilizando un vaso agitado.
- En continuo, utilizando una columna de relleno.

A continuación se describirán los reactivos, las instalaciones/procedimientos experimentales y los métodos analíticos utilizados.

5.1. Instalación experimental.

5.1.1. Proceso discontinuo.

Para realizar este estudio se utilizó un equipo “Leaching Test Jar Test” de la casa Velp, *Figura 5.1*, que nos permitió mantener controlada la velocidad de agitación a 120 rpm durante cada uno de los experimentos, 4 horas, y a temperatura ambiente.

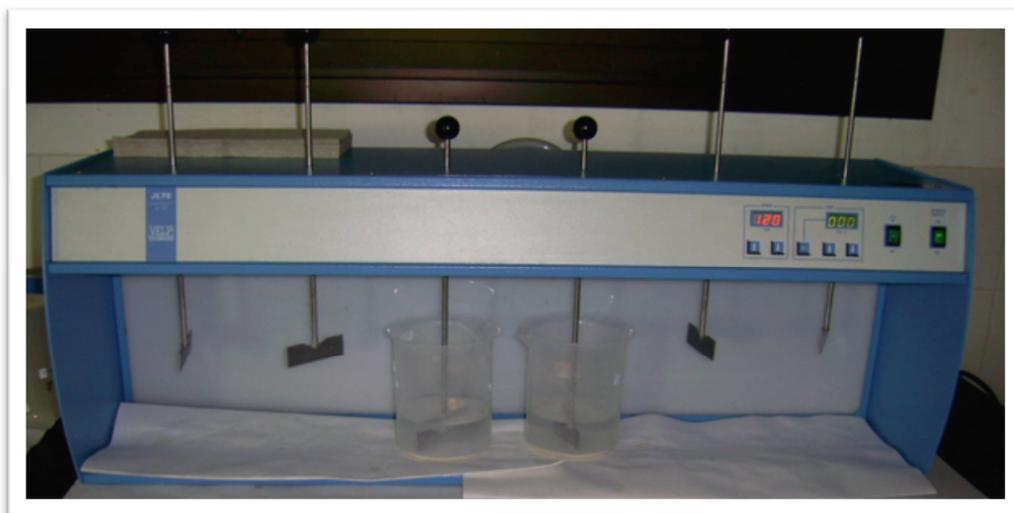


Figura 5.1. Equipo de Jar Test con 6 palas de la casa comercial Velp. Scientifica.

El volumen inicial de muestra en todos los experimentos era de 500 ml con concentraciones iniciales de fluoruro conocidas (5, 10 y 20 mg F⁻/L), obtenidas por disolución de la cantidad adecuada de fluoruro sódico, a las cuales se le añadía 2 gramos de alúmina activa, precalentada en estufa a 121 °C (concentración de 4 g Al₂O₃/L). Transcurridas las cuatro horas, se detiene la agitación y se filtra la disolución para separar la alúmina. Para cada una de las concentraciones, citadas anteriormente, se prepararon tres muestras.

La determinación de la concentración de fluoruro, mediante un cromatógrafo iónico en la disolución filtrada, nos permite conocer la concentración final de equilibrio y en consecuencia obtener por cálculo la cantidad adsorbida por gramo de alúmina:

$$q_e = \frac{V \times (C_i - C_e)}{W} \quad [5.1]$$

donde:

- q_e = es la cantidad de fluoruro adsorbida una vez alcanzado el equilibrio, mg F⁻/g Al₂O₃.
- V = volumen de disolución, litros.
- C_i = concentración inicial de F⁻, mg F⁻/L.

- C_e = concentración final de F^- , mg F^-/L .
- W = masa de alúmina utilizada, gramos.

La alúmina retenida en el filtro se almacena para que posteriormente pueda llevarse a cabo su regeneración.

5.1.2. Proceso continuo.

Para realizar los estudios del proceso en continuo se utilizó una pequeña columna de vidrio de 3 cm de diámetro y 16 cm de altura. Ésta se rellenaba en cada momento con una determinada cantidad de alúmina, en función de la altura de relleno con la que se quería trabajar. La columna estaba integrada en una instalación formada por los siguientes componentes:

- Depósito de alimentación con 16 litros de capacidad para la disolución de entrada.
- Bomba dosificadora.
- Frasco de nivel.
- Columna de adsorción.
- Rotámetro.
- Zona de toma de muestras y vertido.

La disolución de entrada, previamente tratada, presenta una composición conocida y se encuentra a temperatura ambiente en el interior del tanque. Inicialmente, es bombeada desde el mismo hasta el frasco de nivel, a partir del cual desciende a través de los conductos por influencia de la gravedad hasta alcanzar la columna. Una vez en la columna, el agua desciende a través de ella manteniendo un caudal constante, atravesando por tanto, el lecho de alúmina donde tiene lugar el proceso de adsorción.

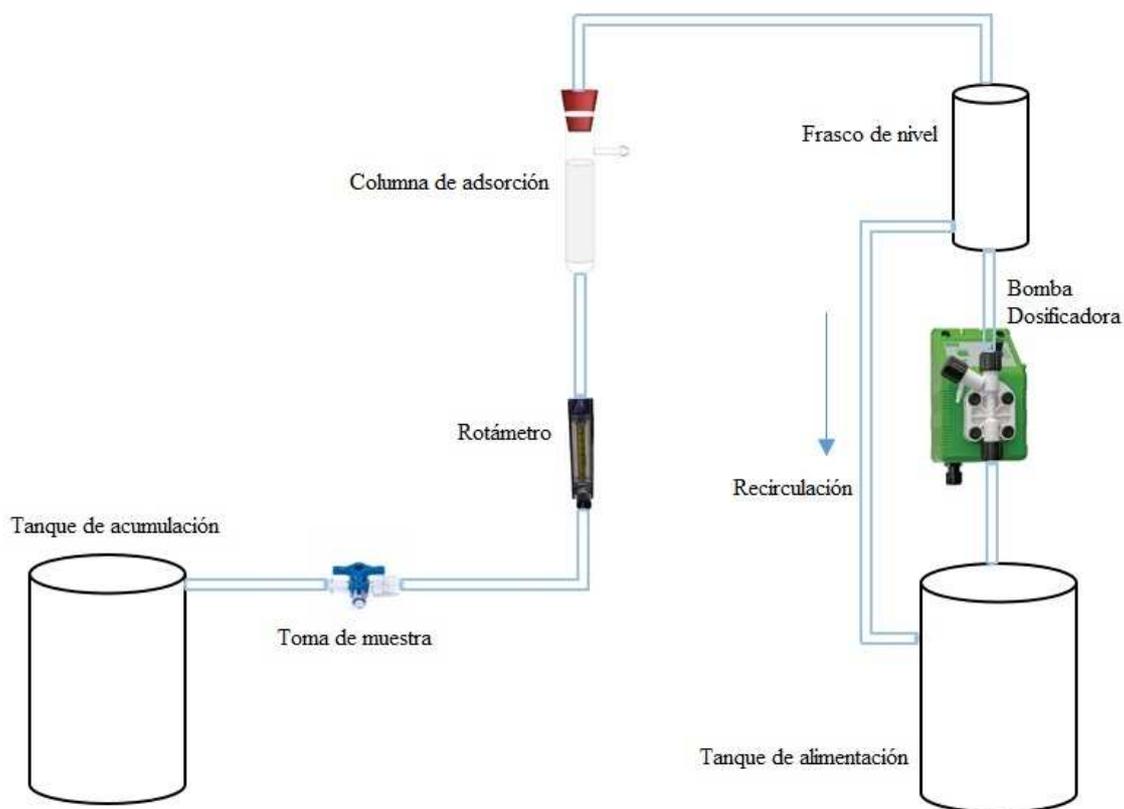


Figura 5.2. Instalación para los experimentos en continuo.

➤ Bomba dosificadora.

Se trata de una bomba de serie “V”, (Figura 5.3). Todos los parámetros de funcionamiento y control se realizan mediante un potenciómetro y un sistema visual (led). La bomba incorpora un interruptor digital On/Off para asegurar la actividad de dosificación.

La capacidad de dosificación de la bomba se determina por el número de impulsos. La regulación del número de impulsos se impone en un valor de 0 a 100%, si bien la relación es lineal solo para valores comprendidos entre el 30% y el 100%. El led que se encuentra en el panel muestra el estado de actividad de la bomba.



Figura 5.3. Bomba dosificadora

➤ **Columna de adsorción.**

Se trata de una columna de vidrio, de 3 cm de diámetro interno y 16 cm de altura, en cuyo interior se sitúa el lecho de alúmina activada, que reposa sobre una placa porosa para evitar que el lecho sea arrastrado por el caudal de agua que fluye a través de él, (Figura 5.4).

En el interior de la columna se colocaba, para alcanzar la altura deseada (3, 10 y 15 cm), la cantidad de alúmina necesaria y cuyo peso era conocido.



Figura 5.4. Columna de relleno utilizada.

➤ **Rotámetro.**

Para controlar que el flujo del agua a través del lecho fuera constante, se instaló a la salida de la columna un rotámetro de la marca AALBORG, (*Figura 5.5*).

Se utilizaron dos modelos dependiendo del rango de caudales de trabajo:

- Modelo PMR1-016360: para la medida de caudales comprendidos en el intervalo de 0 a 20 ml/min.



Figura 5.5. Rotámetro utilizado.

➤ **Toma de muestra.**

Para la toma de muestra, se instaló una llave de tres pasos, después del rotámetro, que nos permitía la toma de muestras cada cierto tiempo hasta que se alcanzaba el punto de saturación. La muestra se guardaba para su posterior análisis en el cromatógrafo iónico.

5.2. Técnicas analíticas.

➤ **Medida del pH.**

El pH es un parámetro que mide la concentración de iones hidronio presentes en el agua. El medidor del pH de la marca Metrohm, está compuesto por un potenciómetro, un electrodo de referencia, un electrodo de vidrio y un dispositivo encargado de que la temperatura sea uniforme durante la medida debido a que el valor del pH es dependiente de ésta. La realización de la medida se realiza según el Método Electrométrico-H ++ (APHA et al., 1997).

➤ **Determinación del contenido en flúor. Cromatografía iónica.**

Mediante la cromatografía iónica se pueden determinar aniones, cationes, hidratos de carbono y sustancias polares en muestras sólidas, líquidas o gaseosas. Permitiendo obtener resultados con mayor exactitud y con una mayor reproducibilidad, con volúmenes de muestra que van desde un microlitro a medio litro.

Las partes más importantes por las que está formado el cromatógrafo iónico se pueden observar en la *Figura 5.7*.



Figura 5.6. Partes más importantes del cromatógrafo iónico.

i. Caja.

Todos los componentes están dispuestos de forma que tengan un fácil acceso. Los tubos por los que circulan muestras y eluyentes están exentos de metales. La puerta transparente permite el control visual durante los análisis.

ii. Transporte del eluyente.

La bomba es el elemento central. Todos los instrumentos están equipados con válvula de purga, filtración en línea y atenuador de pulsaciones.

iii. Separación.

La columna de separación analítica es el componente decisivo de cada aplicación. Se pueden seleccionar columnas de diferentes materiales y con distinta selectividad y capacidad y distintas dimensiones.

iv. Temperatura.

El compartimento de columnas esta térmicamente aislado y protegido contra influencias externas.

v. Supresión.

Existen dos tipos; secuencial o química, los cuales permiten análisis muy sensibles debido a un ruido de fondo mínimo.

vi. Detección.

La conductividad es el método de detección que se utiliza con más frecuencia en la cromatografía iónica. El detector transmite la señal analítica al software directamente y sin interferencias.

5.3. Productos químicos utilizados.

A continuación se indican los productos que se utilizaron en el proceso de preparación de agua sintética, acidificación del agua y regeneración de la alúmina.

Reactivo	Nomenclatura	Calidad	Pureza	Marca
Fluoruro de Sodio	NaF	PA	99%	Merck
Hidróxido de Sodio	NaOH	PA-ACS-ISO	98%	Panreac
Ácido clorhídrico	HCl	SV	--	Panreac
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	PRS-CODEX	95-98%	Panreac
Alúmina	Al ₂ O ₃	--	--	Merck

Tabla 5.1. Relación de reactivos utilizados en este proyecto.

5.3.1. Alúmina.

Óxido de aluminio 90 activo, neutro para cromatografía en columna, se encuentra en estado sólido, en forma de polvo blanco con tamaño de partícula inferior a 100 μm . Merck es la casa que lo comercializa.

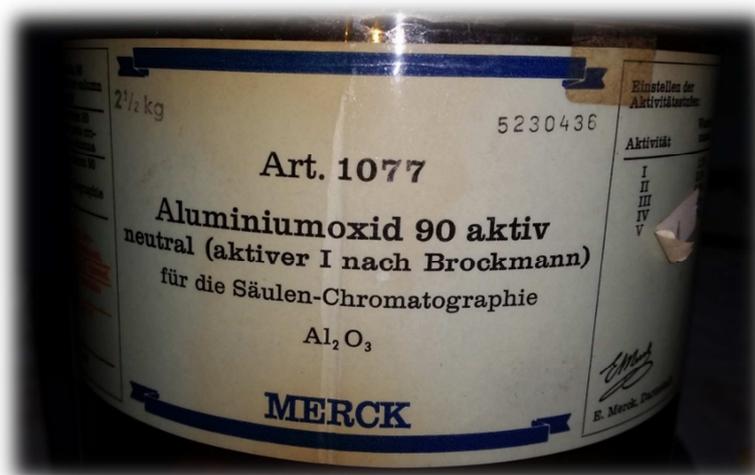


Figura 5.7. Alúmina utilizada

5.3.1.1. Regeneración de la alúmina.

La alúmina comercial o la utilizada para la adsorción (una vez comprobado que el lecho está saturado) se somete a un proceso de regeneración-reactivación.

La regeneración es un procedimiento que se realiza en el Jar test y de manera discontinua siguiendo los pasos que se describen a continuación:

- I. A un litro de disolución al 1% NaOH, se le añaden 100 gramos de alúmina (Al_2O_3) y se mantienen en contacto durante 100 minutos.
- II. Para eliminar los posibles restos de sosa en la alúmina separada, se le realiza un lavado con 760 ml de agua ultrapura durante 80 minutos.
- III. A continuación, se puso en contacto con 1 litro de disolución 0,05 N H_2SO_4 durante 100 minutos.
- IV. Se lava la alúmina con 760 ml de agua ultrapura durante 80 minutos para eliminar los posibles restos de ácido.

- V. Después de separar la alúmina se introduce en una estufa a 105 °C para eliminar la posible humedad. Se considera alúmina regenerada o activada, a la obtenida después de los pasos citados.

Cabe destacar que la separación de la alúmina de cada disolución se realiza mediante filtración a vacío y utilizando para ello un filtro de 0,45 µm.

5.4. Disoluciones utilizadas.

5.4.1. Preparación del patrón de flúor.

La necesidad de tener un patrón erradicaba en la realización de las diferentes experiencias a partir del cual, se obtendrían las cantidades necesarias para cada análisis. Es por ello, que se obtuvo un patrón de flúor de 1000 ppm F⁻ y se almacenaba, para su posterior uso.

La preparación consistía en disolver 2,21 gramos de NaF en agua ultra pura. A continuación se introduce la misma en un matraz aforado y se enrasa hasta completar el volumen de un litro.

Para comprobar la veracidad de la concentración del patrón de 1000 ppm, se tomó una muestra del mismo y se analizó en el cromatógrafo.

5.4.2. Preparación de muestra sintética.

Para obtener en cada experiencia la concentración inicial deseada, se partía de distintas alícuotas del patrón y se añadían ciertos volúmenes de agua ultra pura, obtenida del Purificador Milli-Q, hasta conseguir la concentración de flúor presente en dicha muestra. En todos los casos, la comprobación del valor de la concentración inicial, se realizaba en el cromatógrafo iónico.

Resultados y Discusión



6. Resultados y discusión.

Para el estudio del comportamiento de la alúmina como adsorbente del fluoruro disuelto en agua, se han realizado dos tipos de experimentos:

- a) En discontinuo para obtener los datos de equilibrio.
- b) En continuo con el fin de analizar el comportamiento de un lecho de adsorción.

6.1. Estudio en discontinuo.

6.1.1. Efecto de la concentración de flúor.

Se prepararon tres series de experimentos correspondientes a cada una de las concentraciones iniciales de 5, 10 y 20 mg F⁻/L. Cada serie se realizó utilizando tres vasos de Jar Test, con un volumen de disolución de 500 ml y al que se añadía 2 g de alúmina activada (4 g Al₂O₃/L), y se mantenía en agitación a 120 rpm y temperatura ambiente durante 4 horas (experimentos previos nos indicaron que era tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio: Leticia García Caballero, “Eliminación del fluoruro del agua”, TFG, ULL, 20 de junio de 2011).

Los resultados obtenidos se indican en la *Tabla A1.1 del Anexo I.1* y los valores medios correspondientes, para cada una de las concentraciones iniciales, a continuación, en la *Tabla 6.1*.

$[F^-]_{\text{inicial}}$	$[F^-]_{\text{final}}$	pH _{final}	Adsorción (%)	q_e (mg F^- /g Al_2O_3)
5	0,5	6,35	90	1,13
10	1,05	6,51	89,5	2,24
20	1,4	6,19	93,0	4,65

Tabla 6.1. Datos de adsorción de fluoruro sobre alúmina activada.

Estas series de experimentos nos han permitido calcular la capacidad de adsorción en % y la capacidad específica en el equilibrio, q_e , en el rango de concentraciones estudiado. Se puede observar que:

- La capacidad de adsorción se mantiene por encima del 89–90 %, lo que nos indica que la alúmina es un buen adsorbente para el fluoruro.
- La capacidad específica de adsorción (por gramo de alúmina), en el equilibrio, aumenta con el incremento de concentración de flúor inicial. Alcanzando valores relativamente altos, *Figura 6.1*. Estos resultados son del mismo orden de magnitud que los reportados por (Munavalli et al; 2009) y (Karthikeyan et al; 1997).

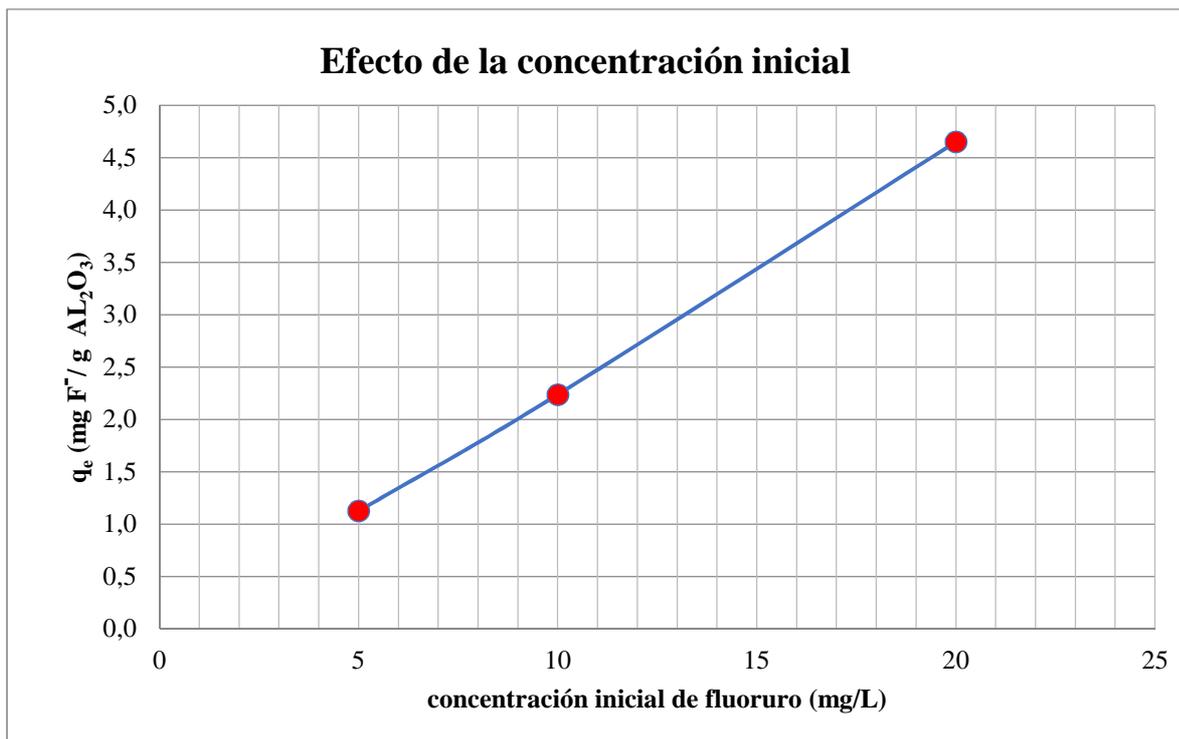


Figura 6.1. Efecto de la concentración inicial de flúor en la capacidad específica de adsorción.

El aumento de la capacidad de adsorción se atribuye a la utilización de sitios menos accesibles o energéticamente menos activos debido a un incremento de la difusividad y de la actividad. Los sitios activos presentes en la superficie interior del poro, pueden no ser fácilmente accesibles debido a la resistencia a la difusión en su interior. (Shimelis et al., 2005).

6.1.2. Modelización del comportamiento: Isotermas de equilibrio.

Los estudios de equilibrio llevan a determinar las condiciones óptimas para que tenga lugar una máxima adsorción de flúor en alúmina activa. Demostrándose que la capacidad de adsorción alcanza un valor de equilibrio a partir del cual el cambio en la concentración de fluoruro residual es insignificante. La distribución de éste entre la fase líquida y la sólida es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción y puede ser expresada, entre otras, mediante las ecuaciones de los modelos de Freundlich, Langmuir. Estos son los más utilizados. El primero es puramente empírico, mientras que el segundo asume que la

máxima adsorción se produce cuando la superficie está totalmente cubierta por el adsorbato (fluoruro).

➤ **El modelo de Freundlich.**

Es un indicativo de la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, que viene dado por la siguiente ecuación linealizada:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad [6.1]$$

donde:

- q_e = cantidad de fluoruro adsorbido en la fase sólida por gramo de adsorbente (mg/g).
- K = capacidad mínima de adsorción (mg/g) basada en la isoterma de Freundlich.
- $1/n$ = intensidad de adsorción.
- C_e = concentración de equilibrio (mg/l).

En la *Figura 6.2*, se representa, nuestros datos experimentales, para el modelo de Freundlich.

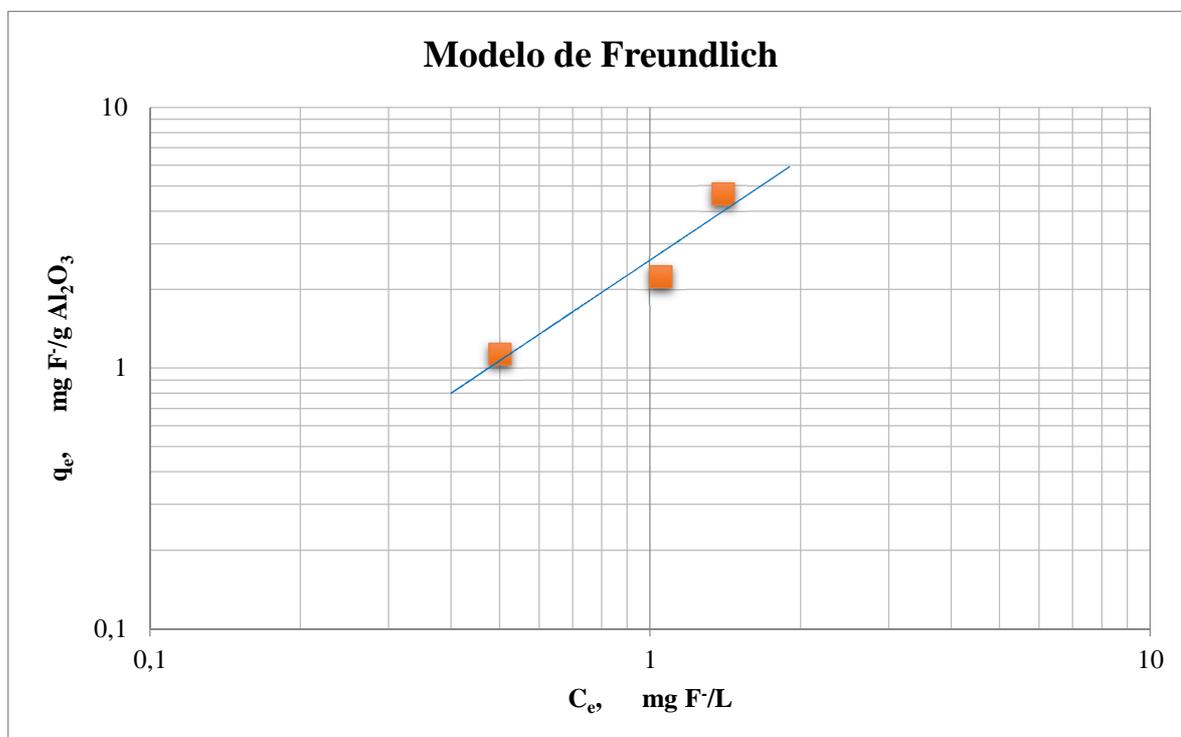


Figura 6.2. Linealización de la isoterma de Freundlich.

Como se observa los datos se ajustan bastante bien, por lo que se puede afirmar que el proceso de adsorción de flúor con alúmina activa se ajusta a este modelo, respondiendo a una ecuación del tipo:

$$q_e = 2,60 \times C_e^{1,28} \quad R^2 = 0,93 \quad [6.2]$$

➤ **El modelo de Langmuir.**

Es válido para adsorción monocapa en una superficie con un número finito de sitios idénticos y viene dada por (Ghorai et al., 2004):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0 \times b} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0} \quad [6.3]$$

donde:

- q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).
- q_0 = máxima cantidad de flúor adsorbido por unidad de peso de adsorbente (mg/g).
- C_e = concentración de equilibrio (mg/l).
- b = constante de isoterma de Langmuir.

En la *Figura 6.3*, se representa la isoterma de Langmuir. Como el valor de la correlación es próximo a la unidad, podemos determinar que el proceso de adsorción de flúor con alúmina activa, en principio, se ajusta a este modelo.

$$\frac{1}{q_e} = 0,485 \times \frac{1}{C_e} - 0,074 \quad R^2 = 0,974 \quad [6.4]$$

Sin embargo, el valor de la ordenada en el origen, es negativo, lo que daría lugar a un valor negativo de q_0

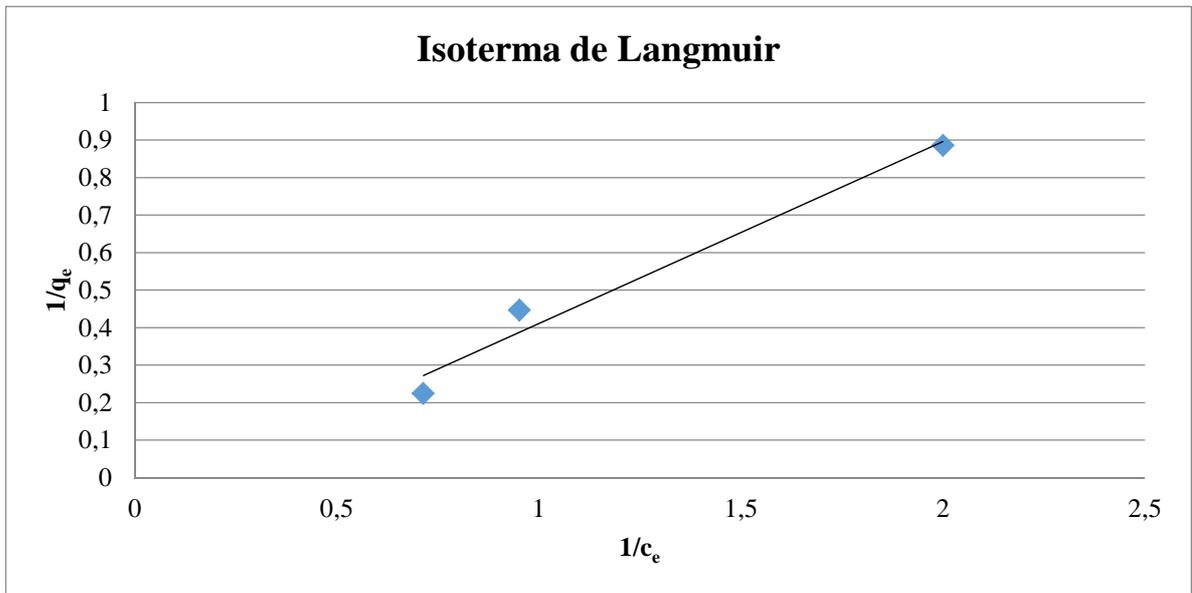


Figura 6.3. Isotherma de Langmuir.

6.2. Estudio en continuo.

Para el estudio en continuo se utilizó la columna descrita en el *apartado 5.2.1* de Materiales y Métodos. Previo a la realización de cada experiencia se procedió a la activación de la alúmina comercial a utilizar mediante el proceso detallado en el *apartado 5.3.1* de Materiales y Métodos.

Con el objeto de obtener la influencia de la concentración inicial de fluoruro en los valores de las capacidades específicas de adsorción en el punto de ruptura y de saturación, se llevaron a cabo un total de 9 experiencias, a un caudal diferentes de fase líquida.

Un resumen del estudio realizado, se muestra en la *Figura 6.4*

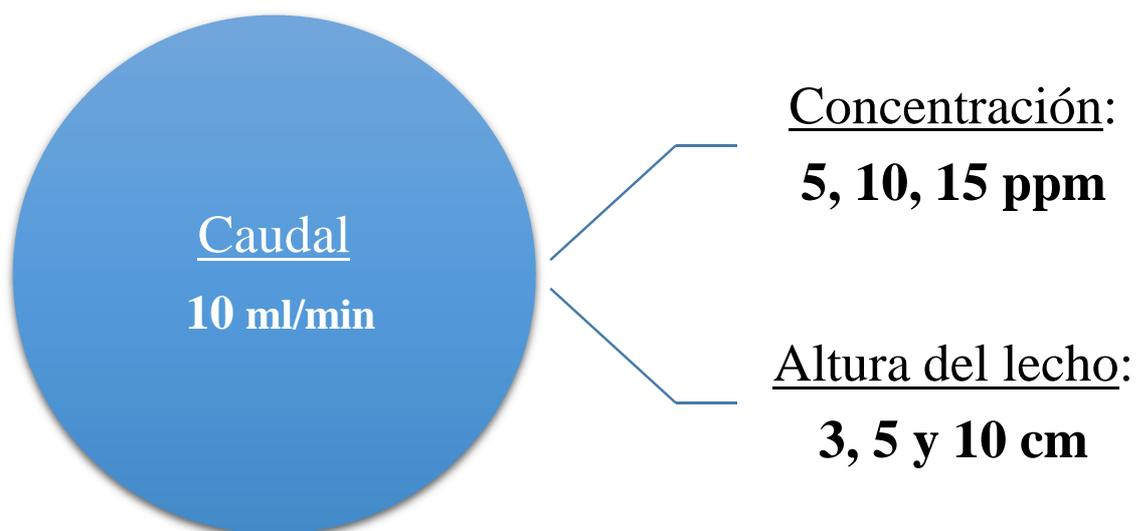


Figura 6.4. Diagrama resumen.

6.2.1. Cálculo de capacidad específica de adsorción en el punto de ruptura y de saturación, caudal de fase líquida 10 ml/min.

Utilizando tres alturas de lecho 3, 5 y 10 cm y, para cada una de esas alturas, concentraciones iniciales de fluoruro de 5, 10 y 15 mg F⁻/L, se han obtenido las curvas de ruptura correspondientes que nos ha permitido estimar las capacidades específicas de ruptura y saturación de todos y cada uno de los lechos en función de la altura y la concentración (el punto de ruptura se supone alcanzado cuando la concentración de fluoruro a la salida del lecho es de 1,5 mg F⁻/L y el de saturación cuando sea equivalente al 95 % de la concentración de entrada). Los resultados obtenidos se indican a continuación:

➤ Estudio para una altura de lecho de 3 cm:

Los parámetros característicos del lecho para cada una de las concentraciones y los resultados experimentales obtenidos, se indican en las *tablas A1.2 a A1.7* del *Anexo A1.2* de esta Memoria. Las curvas de ruptura correspondientes se muestran, para cada una de las concentraciones, en las *Figuras 6.5, 6.6 y 6.7*.

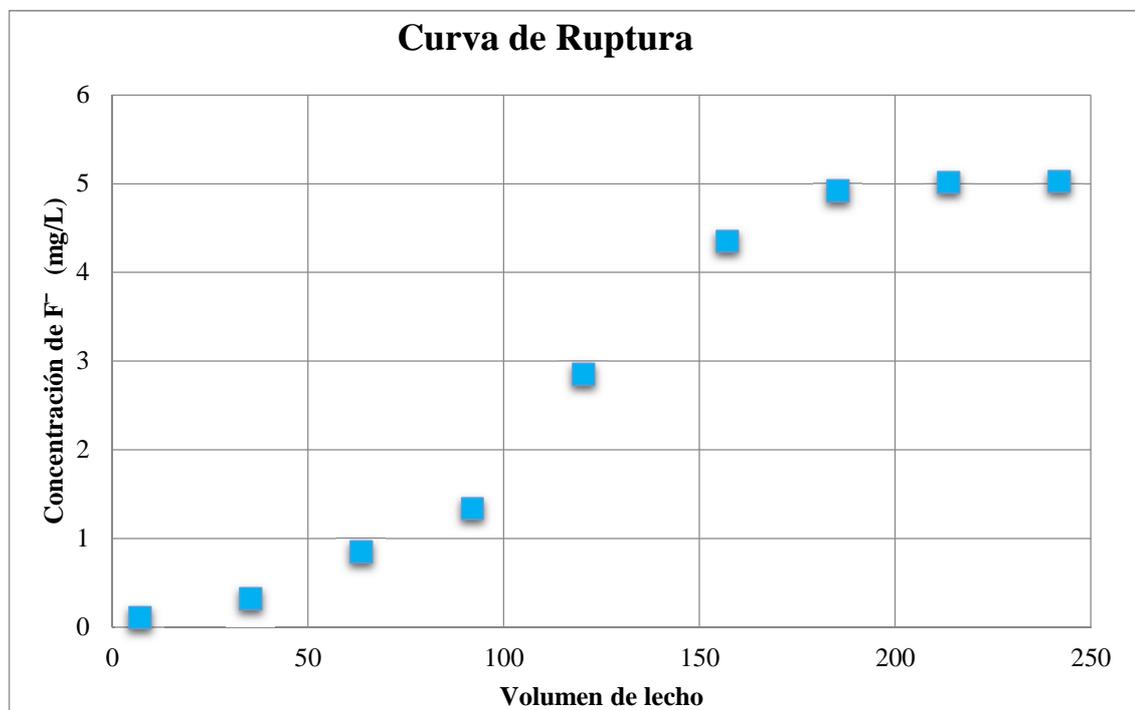


Figura 6.5. Curva de ruptura para concentración inicial de 5 mg/L.

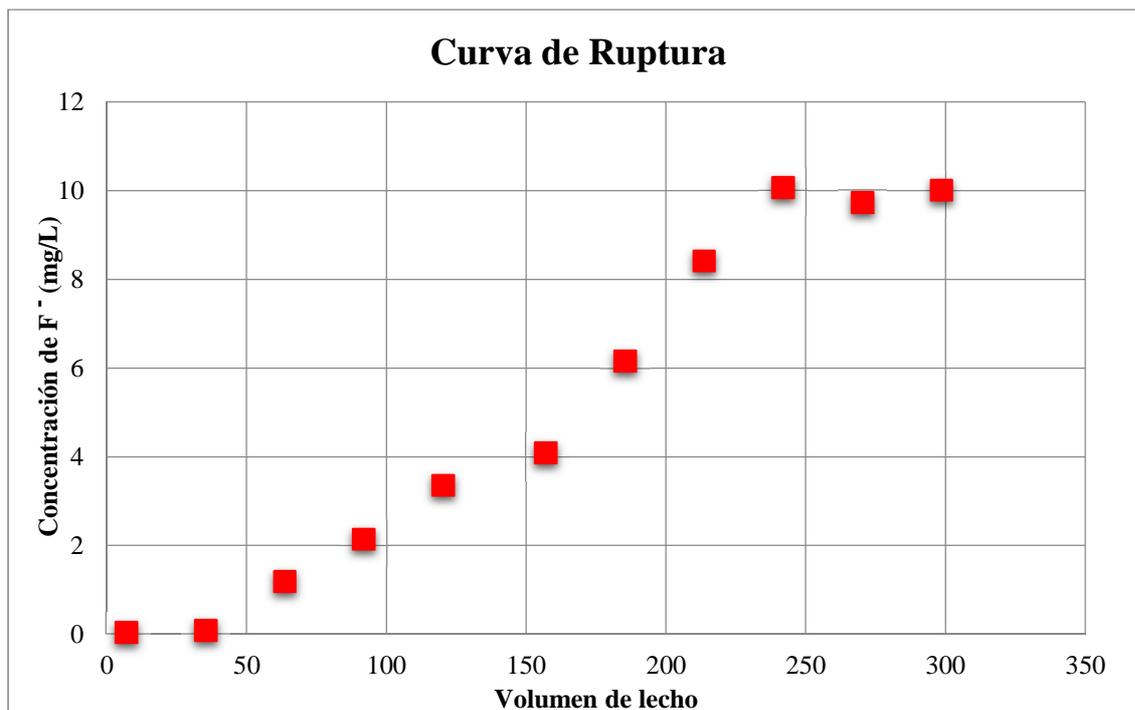


Figura 6.6. Curva de ruptura para concentración inicial de 10 mg/L.

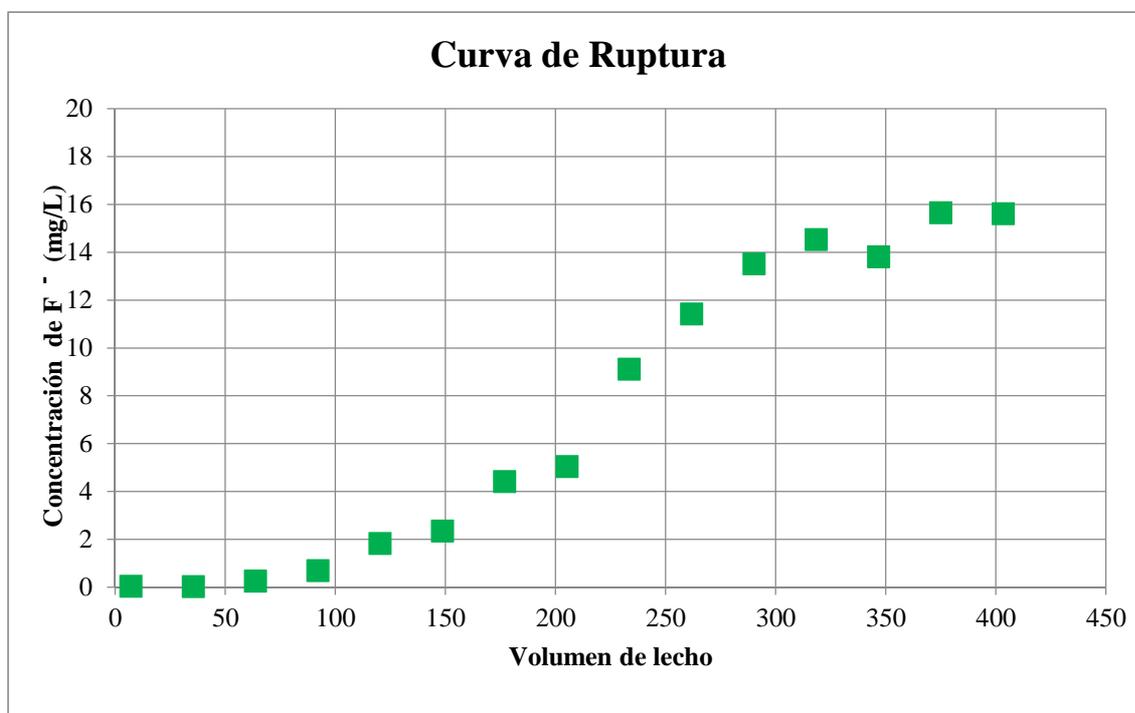


Figura 6.7. Curva de ruptura para concentración inicial de 15 mg/L.

Para la obtención de los valores de capacidad específica de adsorción, tanto en el punto de ruptura como en el de saturación, q_r y q_s (respectivamente), los resultados experimentales se han ajustado a una función polinómica de orden entre 3 y 5. Los parámetros obtenidos para cada una de estas funciones, se muestran en la *Tabla A2.1* en el *Anexo II.1* de esta Memoria.

A partir de los parámetros de las ecuaciones polinómicas correspondientes, se han obtenido, mediante función objetivo, los valores de q_r y q_s , que se indican en la *Tabla 6.2*, y se representan en la *Figura 6.8*, dónde se incluyen las ecuaciones correspondientes a cada línea de tendencia.

$[F^-]$ inicial, mg F^- /L	q_r , mg F^- /g Al_2O_3	q_s , mg F^- /g Al_2O_3
5	0,32	0,46
10	0,64	1,22
15	1,25	2,30

Tabla 6.2. Capacidad de adsorción para altura: 3 cm y Caudal: 10ml/min.

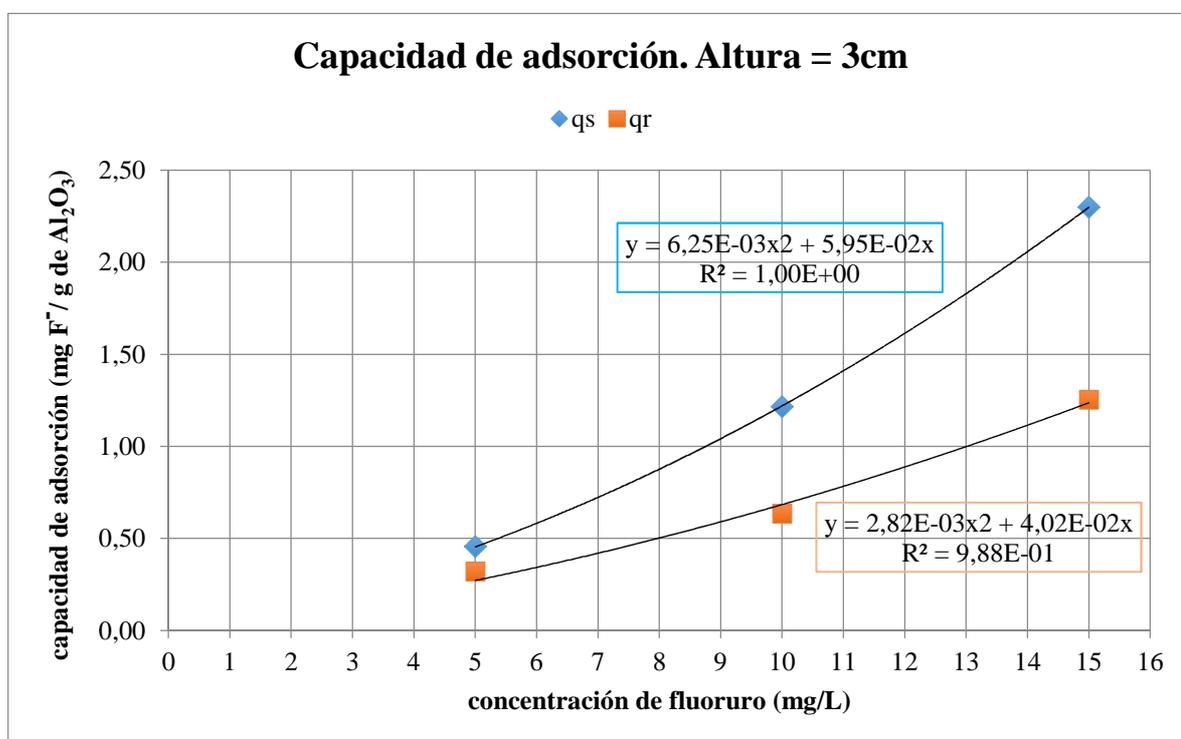


Figura 6.8. Valores de q_s y q_r para altura 3 cm y $Q = 10$ ml/min.

➤ **Estudio para una altura de lecho de 5 cm:**

Los parámetros característicos del lecho para cada una de las concentraciones y los resultados experimentales obtenidos, se indican en las tablas A1.8 a A1.13 del Anexo A1.2 de esta Memoria. Las curvas de ruptura correspondientes se muestran, para cada una de las concentraciones, en las Figuras 6.5, 6.6 y 6.7.

Para la obtención de los valores de capacidad específica de adsorción, tanto en el punto de ruptura como en el de saturación, q_r y q_s (respectivamente), los resultados experimentales se han ajustado a una función polinómica de orden entre 3 y 5. Los parámetros obtenidos para cada una de estas funciones, se muestran en la Tabla A2.2 en la parte de Anexo II.1 de esta Memoria.

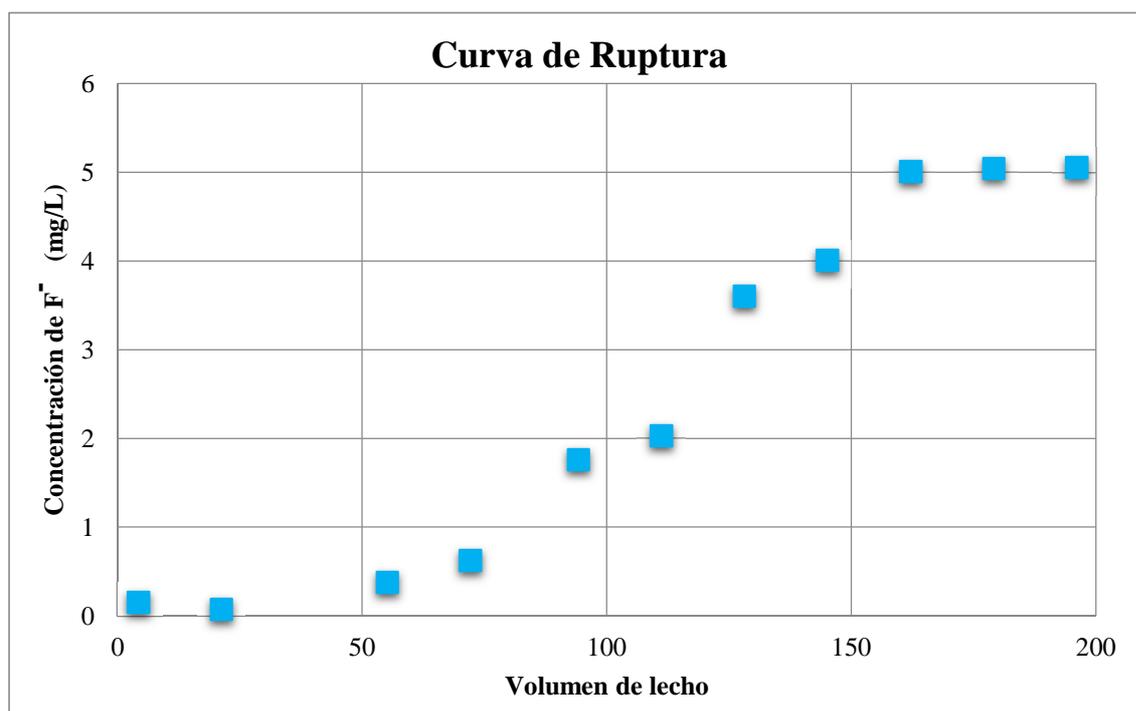


Figura 6.9. Curva de ruptura para concentración inicial de 5 mg/L.

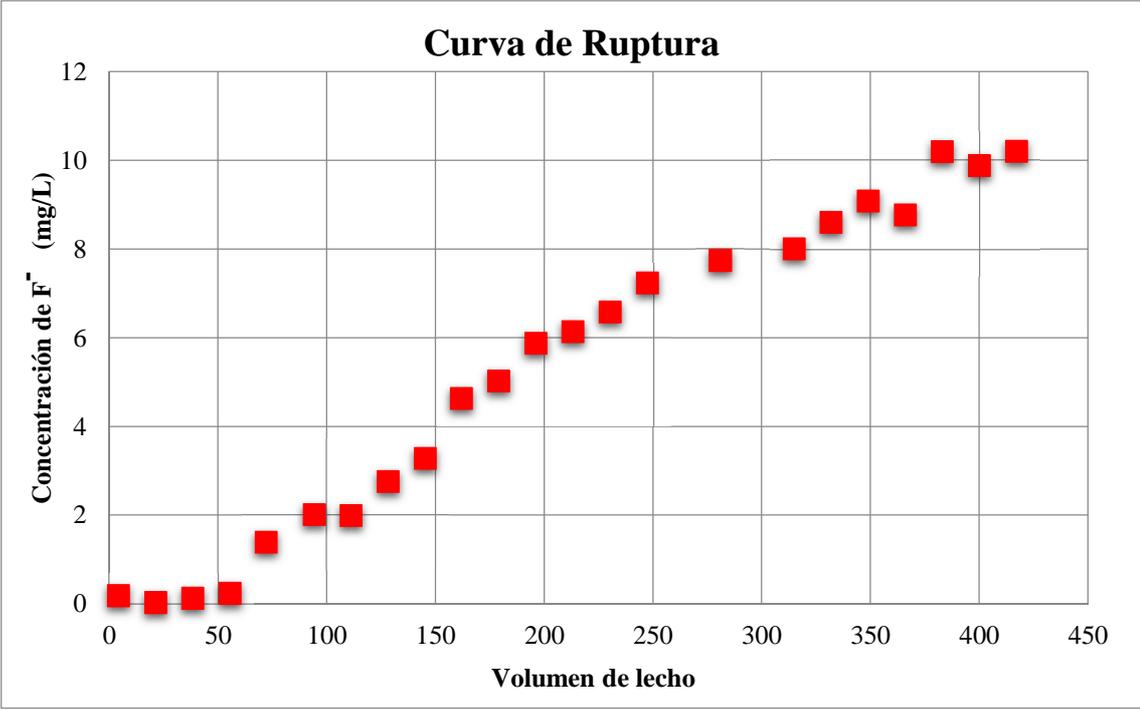


Figura 6.10. Curva de ruptura para concentración inicial de 10 mg/L.

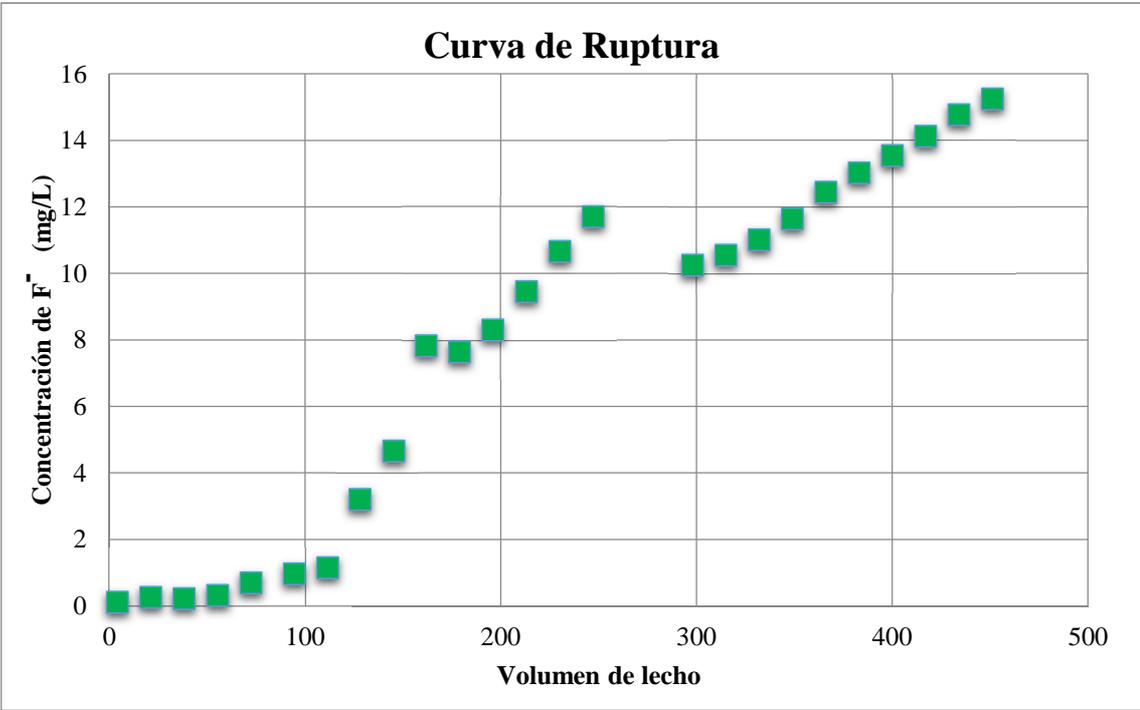


Figura 6.11. Curva de ruptura para concentración inicial de 15 mg/L.

A partir de las ecuaciones polinómicas correspondientes se han obtenido los valores de q_r y q_s , que se indican en la *Tabla 6.3*, y se representan en la *Figura 6.12*, dónde se indican las ecuaciones correspondientes.

$[F^-]$ inicial, mg F^- /L	q_r , mg F^- /g Al_2O_3	q_s , mg F^- /g Al_2O_3
5	0,44	0,57
10	0,82	1,96
15	1,34	3,17

Tabla 6.3. Capacidad de adsorción para altura: 5 cm y Caudal: 10ml/min.

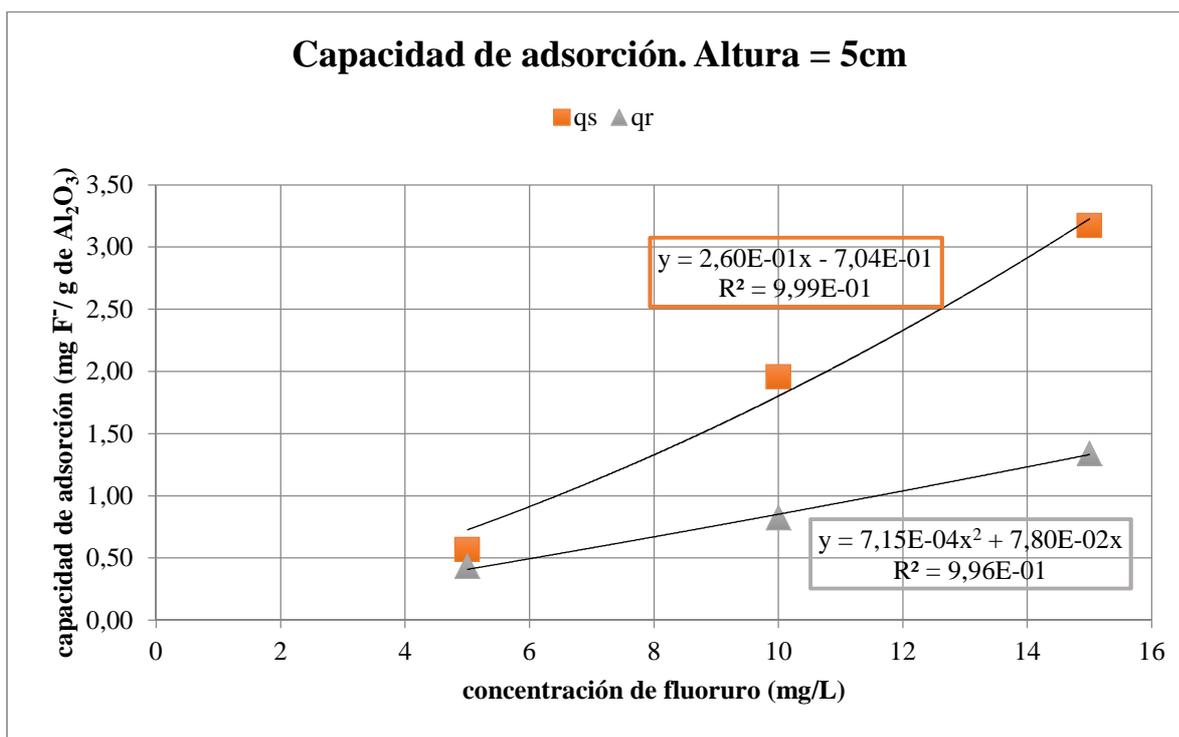


Figura 6.12. Valores de q_s y q_r .

➤ **Estudio para una altura de lecho de 10 cm:**

Los parámetros característicos del lecho para cada una de las concentraciones y los resultados experimentales obtenidos, se indican en las tablas *A1.14* a *A1.19* del Anexo *A1.2* de esta Memoria. Las curvas de ruptura correspondientes se muestran, para cada una de las concentraciones, en las *Figuras 6.13*, *6.14* y *6.15*.

Para la obtención de los valores de capacidad específica de adsorción, tanto en el punto de ruptura como en el de saturación, q_r y q_s (respectivamente), los resultados experimentales se han ajustado a una función polinómica de orden entre 3 y 5. Los parámetros obtenidos para cada una de estas funciones, se muestran en la *Tabla A2.3* en la parte de *Anexo II.1* de esta Memoria.

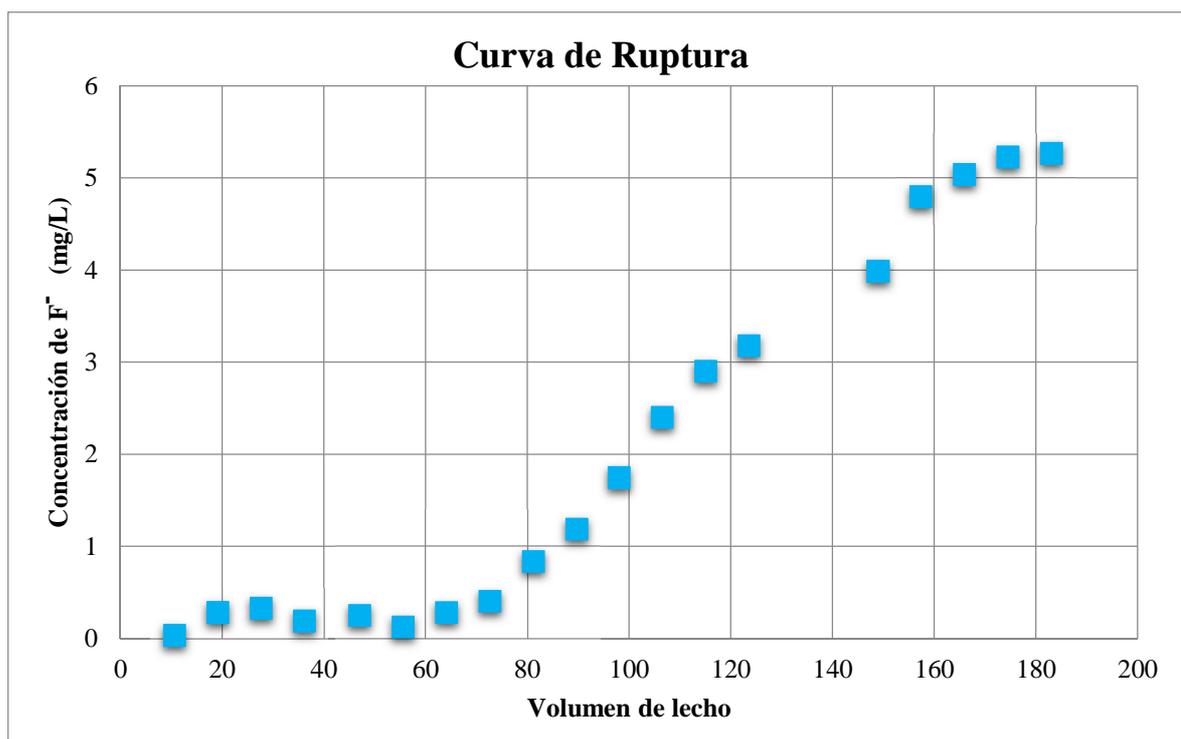


Figura 6.13. Curva de ruptura para concentración inicial de 5 mg/L.

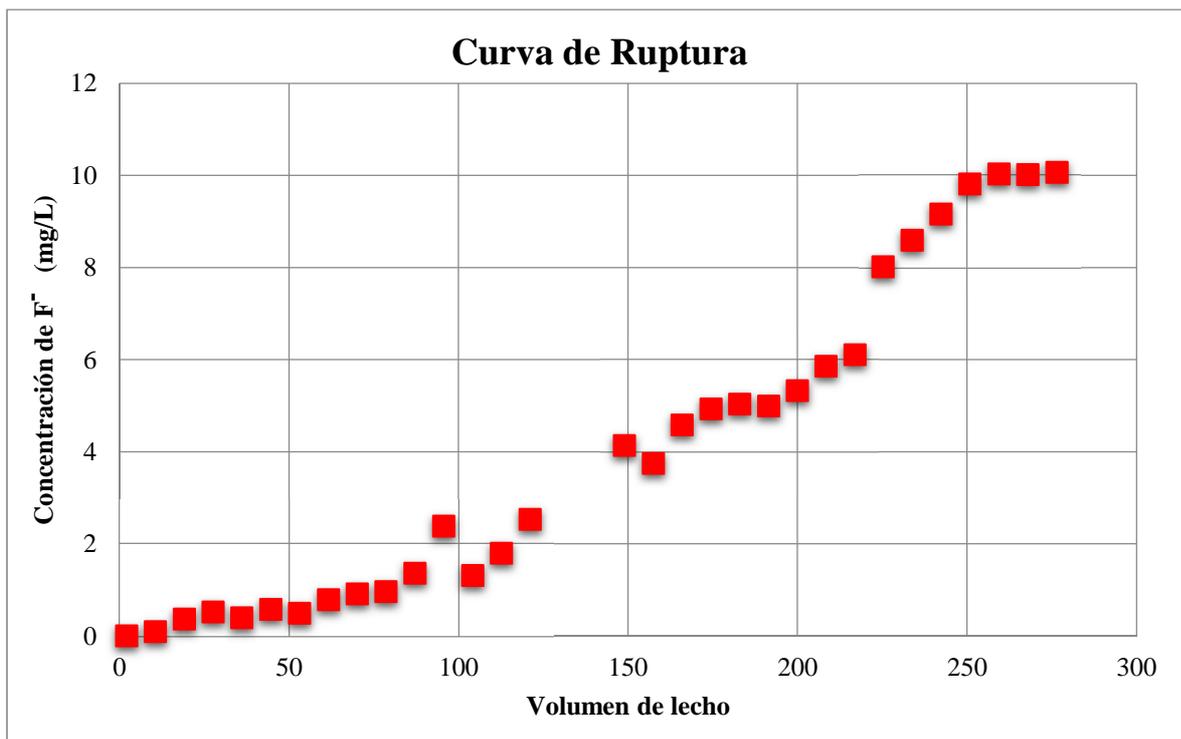


Figura 6.14. Curva de ruptura para concentración inicial de 10 mg/L.

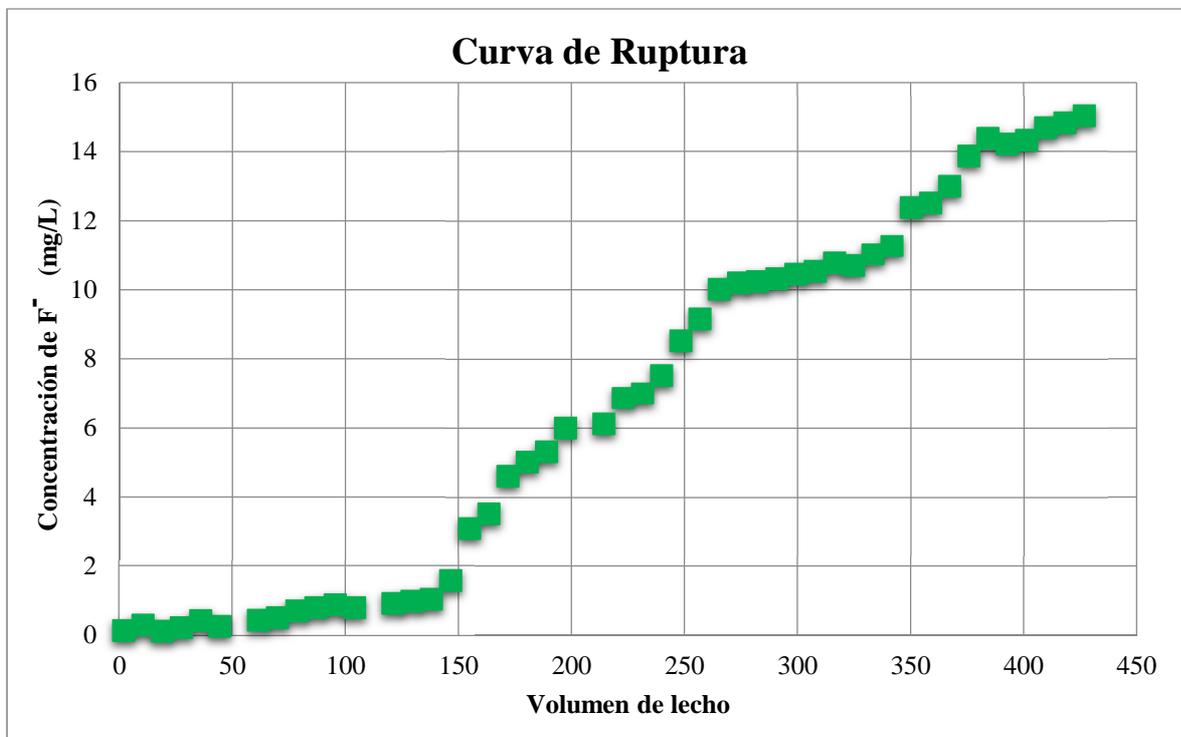


Figura 6.15. Curva de ruptura para concentración inicial de 15 mg/L.

A partir de las ecuaciones polinómicas correspondientes se han obtenido los valores de q_r y q_s , que se indican en la *Tabla 6.4*, y se representan en la *Figura 6.16*, dónde se indican las ecuaciones correspondientes.

$[F^-]$ inicial, mg F^- /L	q_r , mg F^- /g Al_2O_3	q_s , mg F^- /g Al_2O_3
5	0,54	0,69
10	0,93	2,63
15	1,60	3,39

Tabla 6.4. Capacidad de adsorción para altura: 10 cm y Caudal: 10ml/min.

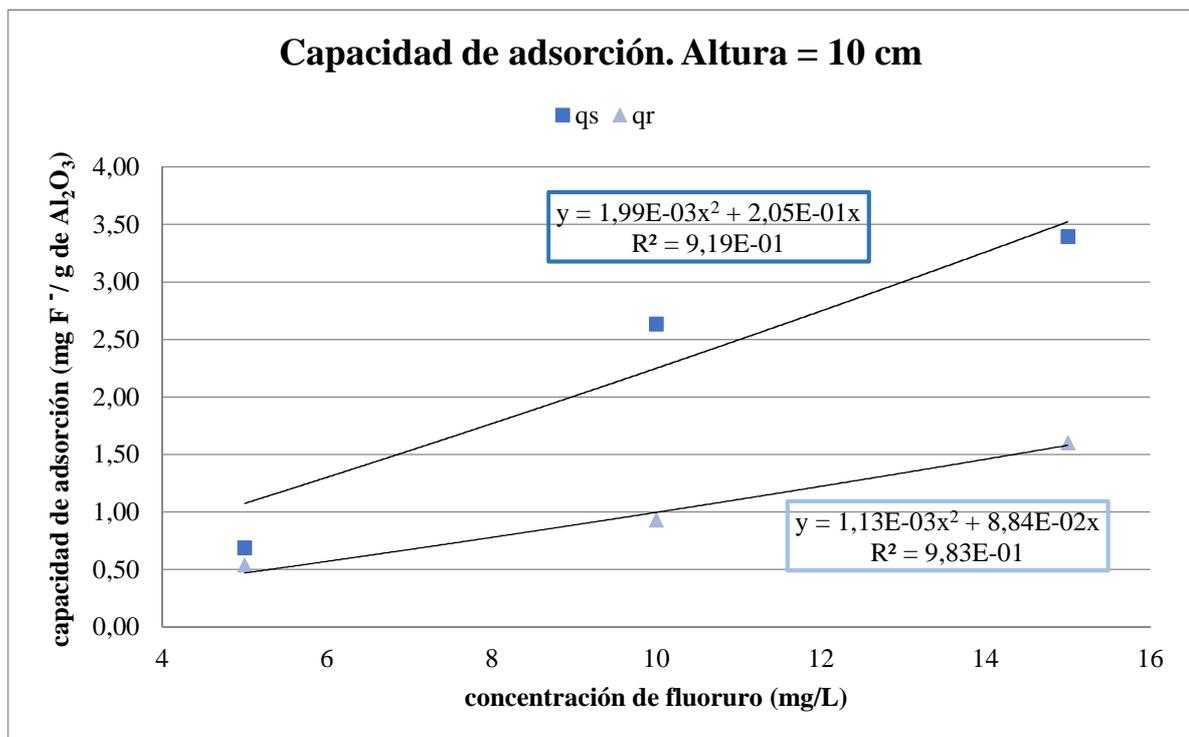


Figura 6.16. Valores de q_s y q_r .

A continuación en las Figuras 6.17 y 6.18, se presenta un resumen de todos los valores de capacidad de adsorción en el punto de ruptura y de saturación, respectivamente, obtenidos anteriormente para cada una de las concentraciones iniciales de trabajo.

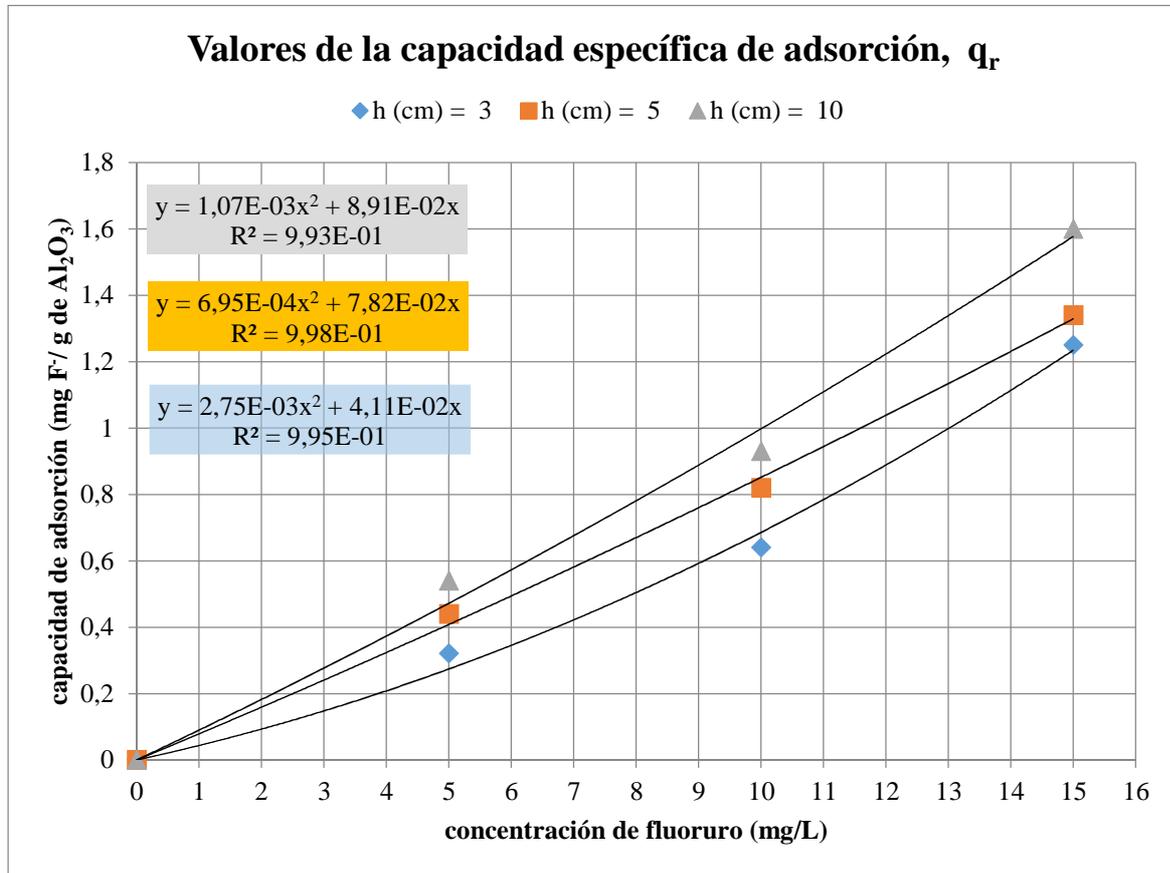


Figura 6.17. Valores de q_r en función de la concentración para cada una de las tres alturas.

$$q_r = 1,07E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 8,91E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,993 \quad [6.1]$$

$$q_r = 6,95E - 04 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 7,82E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,998 \quad [6.2]$$

$$q_r = 2,75E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 4,11E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,995 \quad [6.3]$$

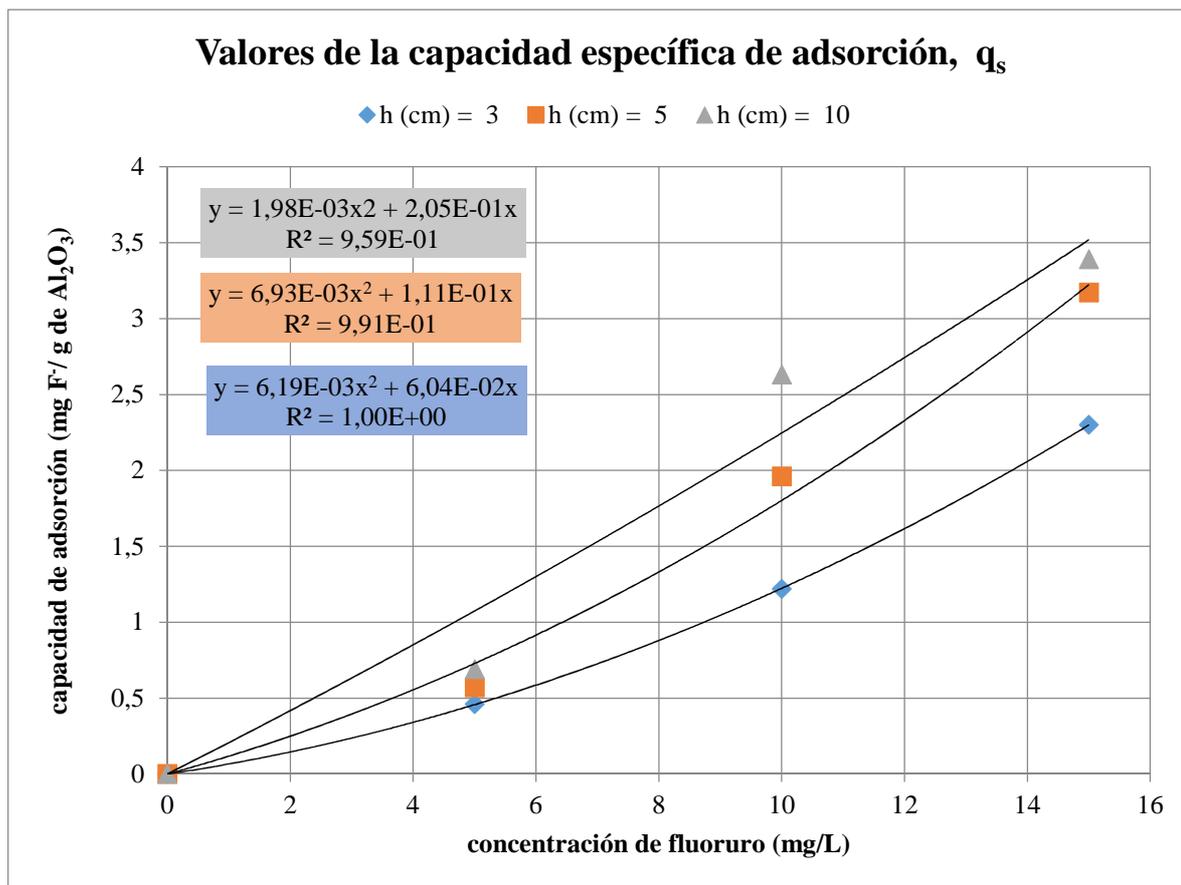


Figura 6.18. Valores de q_s para cada concentración.

$$q_s = 1,98E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 2,05E - 01 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,959 \quad [6.4]$$

$$q_s = 6,93E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 1,11E - 01 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,991 \quad [6.5]$$

$$q_s = 6,19E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 6,04E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 1 \quad [6.6]$$

Como se puede observar, los valores de capacidad específica de adsorción aumentan de forma regular para cada una de las alturas, ajustándose perfectamente a una función polinómica de orden 2, tanto en el punto de ruptura como en el de saturación.

6.2.2 Influencia de la altura de lecho.

A partir de los resultados experimentales anteriores también se puede obtener la relación existente entre el valor de la capacidad específica de absorción en el punto de ruptura, (q_r) y la altura de lecho para cada una de las concentraciones a caudal de fase líquida constante de 10 ml/min. Los valores obtenidos se indican a continuación en la *Tabla 6.5*, y se representan en la *Figura 6.19*.

Altura de lecho (cm)	Concentración de fluoruro inicial		
	5 mg F ⁻ /L	10 mg F ⁻ /L	15 mg F ⁻ /L
3	0,32	0,63	1,27
5	0,44	0,82	1,34
10	0,48	0,93	1,90

Tabla 6.5. Valores de q_r (mg F⁻/g Al₂O₃).

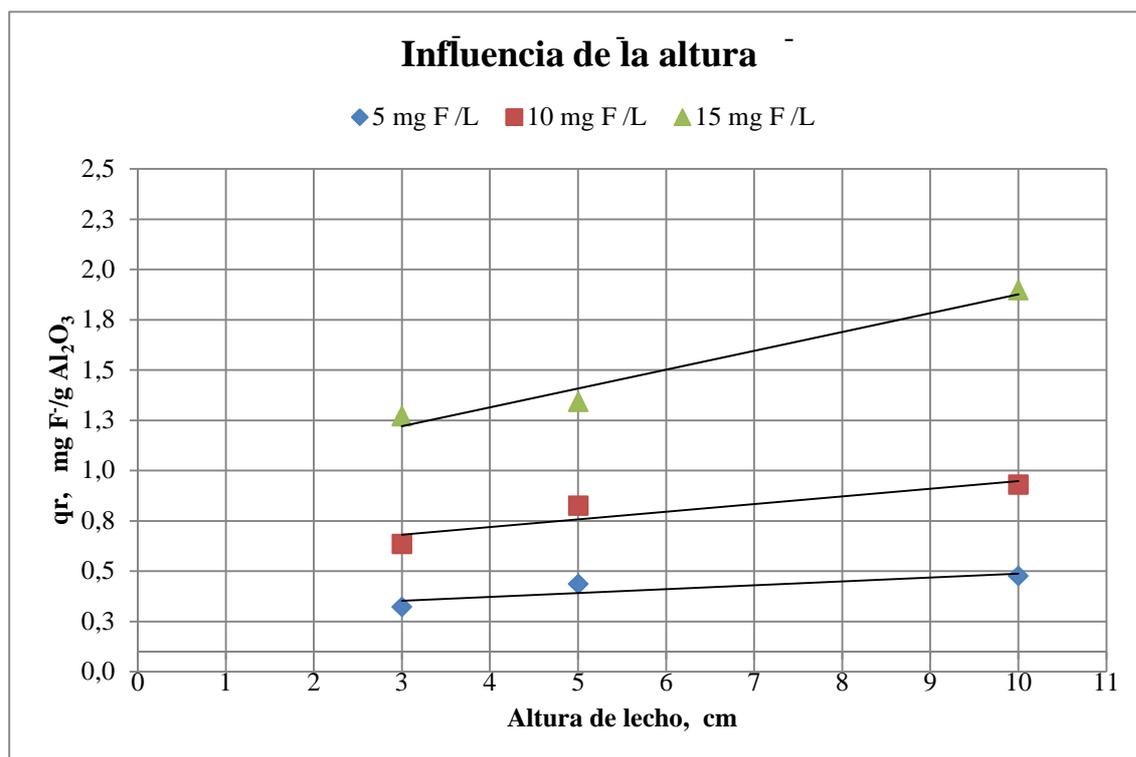


Figura 6.19. Relación entre la altura del lecho y la capacidad específica de adsorción.

Como se observa, existe una relación lineal entre la altura de lecho y la capacidad específica de adsorción en el punto de ruptura mediante las siguientes ecuaciones:

Concentración inicial de 15 mg/L:

$$q_r = 0,90 * h + 0,93 \quad R^2 = 0,96 \quad [6.7]$$

Concentración inicial de 10 mg/L:

$$q_r = 0,03 * h + 0,56 \quad R^2 = 0,84 \quad [6.8]$$

Concentración inicial de 5 mg/L:

$$q_r = 0,01 * h + 0,29 \quad R^2 = 0,75 \quad [6.9]$$

Lo que nos permitiría estimar los tiempos de operación correspondientes.

Conclusiones



7. Conclusiones.

Como resultado de este estudio se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. De los ensayos en discontinuo se concluye que:
 - La capacidad de adsorción se mantiene por encima del 89 – 90 %, lo que nos indica que la alúmina es un buen adsorbente para el fluoruro.
 - La capacidad específica de adsorción (por gramo de alúmina), en el equilibrio, aumenta con el incremento de concentración de flúor inicial. Alcanzando valores relativamente altos, entre 1,13 y 4,65 mg F⁻/ g Al₂O₃, para concentraciones de entre 5 y 20 mg F⁻/L y pH de entre 6-7.
2. Los datos de equilibrio se ajustan bien al modelo de Freundlich. No ajustándose adecuadamente al modelo de Langmuir.
3. Del estudio de los datos en continuo, en columna de relleno y para una velocidad de circulación de 1,4 cm/min, se han obtenido los valores de capacidad específica de adsorción en función de la concentración inicial de fluoruro, observándose que aumentan de forma regular para cada una de las alturas, ajustándose perfectamente a una función polinómica de orden 2, tanto en el punto de ruptura como en el de saturación. Las ecuaciones correspondientes son:

- Para el punto de ruptura:

$$q_r = 1,07E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 8,91E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,993 \quad [6.1]$$

$$q_r = 6,95E - 04 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 7,82E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,998 \quad [6.2]$$

$$q_r = 2,75E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 4,11E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,995 \quad [6.3]$$

- Para el punto de saturación:

$$q_s = 1,98E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 2,05E - 01 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,959 \quad [6.4]$$

$$q_s = 6,93E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 1,11E - 01 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,991 \quad [6.5]$$

$$q_s = 6,19E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 6,04E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 1 \quad [6.6]$$

4. Asimismo, en columna de relleno y para la misma velocidad de circulación, se han obtenido los valores de capacidad específica de adsorción, en el punto de ruptura, en función de la altura de lecho. Las ecuaciones correspondientes son:

Como se observa, existe una relación lineal entre la altura de lecho y la capacidad específica de adsorción en el punto de ruptura mediante las siguientes ecuaciones:

- Concentración inicial de 15 mg F/L:

$$q_r = 0,90 * h + 0,93 \quad R^2 = 0,96 \quad [6.7]$$

- Concentración inicial de 10 mg F/L:

$$q_r = 0,03 * h + 0,56 \quad R^2 = 0,84 \quad [6.8]$$

- Concentración inicial de 5 mg F/L:

$$q_r = 0,01 * h + 0,29 \quad R^2 = 0,75 \quad [6.9]$$

Lo que nos permitiría estimar los tiempos de operación correspondientes.

Conclusions



7. Conclusions.

As a result of this study the following conclusions have been reached:

1. From tests in discontinuous it is concluded that:
 - The adsorption capacity is maintained above 89-90%, which indicates that the alumina is a good adsorbent for the fluoride.
 - The specific adsorption capacity (per gram of alumina), at equilibrium increases with increasing initial fluorine concentration reaching relatively high values, between 1.13 and 4.65 mg F / g Al₂O₃ for concentrations of between 5 and 20 mg / L and pH of between 6-7.
2. The equilibrium data fit well the model of Freundlich. It is not adequately adjusted to the Langmuir model.
3. From the study of the data in continuous, in packed column and for a flow velocity of 1.4 cm / min the values of adsorption specific capacity has been obtained as a function of the initial concentration of fluoride, it is observed that they increase regularly for each of the heights, adjusting perfectly to a polynomial function of order 2, both the breaking point and the saturation point .The corresponding equations are:
 - To the breakpoint:

$$q_r = 1,07E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 8,91E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,993 \quad [6.1]$$

$$q_r = 6,95E - 04 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 7,82E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,998 \quad [6.2]$$

$$q_r = 2,75E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 4,11E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,995 \quad [6.3]$$

- For the saturation point :

$$q_s = 1,98E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 2,05E - 01 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,959 \quad [6.4]$$

$$q_s = 6,93E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 1,11E - 01 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 0,991 \quad [6.5]$$

$$q_s = 6,19E - 03 * ([F]_{inicial}^-)^2 + 6,04E - 02 * [F]_{inicial}^- \quad R^2 = 1 \quad [6.6]$$

4. Likewise, in packed column for the same flow velocity the values of adsorption specific capacity has been obtained, in the breaking point as a function of the bed height. The corresponding equations are:

As shown , there is a linear relation between the bed height and the specific adsorptivity in the breakpoint by the following equations :

- Initial concentration 15 mg F-/L:

$$q_r = 0,90 * h + 0,93 \quad R^2 = 0,96 \quad [6.7]$$

- Initial concentration 10 mg F-/L:

$$q_r = 0,03 * h + 0,56 \quad R^2 = 0,84 \quad [6.8]$$

- Initial concentration 5 mg F-/L:

$$q_r = 0,01 * h + 0,29 \quad R^2 = 0,75 \quad [6.9]$$

Which would allow us to estimate the corresponding operating times.

Bibliografía



8. Bibliografía.

- Alvin W.M. Ip, J. P. (2010). A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chemical Engineering Journal* 157, 434-442.
- Aquatracta Química del Agua. (2014). *Aquatracta S.L.* Obtenido de:
<http://www.aquatracta.com/>
- Ayoob, S. G. (2008). A Conceptual Overview on Sustainable Technologies for the Defluoridation of Drinking Water. . *Critical Reviews in Environmental Science Technology*,38., 401-470.
- Brajesh K. Shrivastava and A. Vani. (2009). Comparative Study of Defluoridation Technologies in India. *Asian Journal of Experimental Sciences*, 269-274.
- Cohn P. D., P. M. (1992). A Brief Report on the Association of Drinking Water Fluoridation and the Incidence of Osteosarcoma among Young Males. *Environental Health Service*, 1-29.
- Culp, R. S. (1958). Fluoride reduction at La Cross. . *Kan, J. AWWA*, 50 (3), 423-431.
- Delgado, S. D. (2011). Evaluación de tecnologías potenciales de la contaminación de las aguas de Canarias. *Universidad de la Laguna*.
- Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica, C. I. (2009). *Proyecto de Investigación: Estudio de un nuevo adsorbente para la eliminación de fluoruro en las agua de Tenerife*.
- Diario El País. (24 de Enero de 2016). *Tendencias Globales ante los Desafíos del Mundo*. Obtenido de:
Http://www.elpais.com/elpais/2016/01/22/media/1453480578_160484.html

- ENOHSa Ente Nacional de Obras Hídricas. (2012). *Ministerio de Salud, Fundamentación-Cap.VIII-5-Remoción de flúor* Obtenido 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-h/documento-tecnico-8/2012-remocion-de-fluor-enohsa/file
- García Caballero, L. (2011). *Eliminación del Fluoruro del Agua*. San Cristóbal de la Laguna: Universidad de La Laguna.
- Ghorai, S. &. (2004). Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed. *Chemical Engineering Journal*, vol.98, no. 1-2, 165-173.
- Gobierno de Canarias. (2011). *Evaluación de Tecnologías Potenciales de Reducción de la Contaminación de las Aguas de Canarias (Tecnoagua)*. Obtenido de <http://www3.gobiernodecanarias.org/aciisi/proyectosestructurantes/convagua/files/2011/07/Introducci%C3%B3n-al-problema-del-agua-en-Canarias.pdf>
- Gobierno de España. (2003). *Real Decreto 140/2003, de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*. Obtenido de <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2003-3596>
- Greenlee, L. F. (2009). Reverse osmosis desalination: water sources, technology and today's challenges. *Journal Environmental Management*,43, 2317-2348.
- Hao, O. A. (1986). Adsorption characteristics of fluoride onto hydros alumina. *J. Environ. Eng.*112(6), 1054-1069.
- Hernández Suárez, M. (2006). El flúor en cifras: límites para el consumo y métodos de eliminación. *Boletín informativo trimestral de la Fundación Centro Canario del Agua*, 33, 1-3.
- Karthikeyan G., B.V. Apparao, S. Meenaskshi. (1997). Defluoridation properties of activated alumina. *Proceedings of the 2nd International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water. Int. Soc. Fluoride Res.*, 78-82.
- Lounici, H. A. (1997). Study of a new technique for fluoride removal from water. *Desalination*, vol 114, no.3, 241-251.
- Maliyekkal, S. S. (2008). Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules. *Chemical Engineering Journal*, vol.140, no. 1-3, 183-192.
- Martin M. TD. (2002). Forum of Fluoridation. *Fluorides and Health*, 1-296.
- Maurice S. Onyango, Y. K. (2004). Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal of Colloid and Interface Science* 279, 341-350.
- Meenakshi, R. M. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of hazardous materials*, vol.137, no.1, 456-463.

- Ministerio del Interior. (1990). *Real Decreto 1138/1990, de 14 de septiembre, por el que se aprueba la reglamentación técnico-sanitaria para el abastecimiento y control de la calidad de las aguas potables de consumo público*. Obtenido de http://www.proteccioncivil.org/catalogo/carpeta02/carpeta22/mara/pdf_subt/subt_9.pdf
- Mohapata, M. A. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, 91, 67-77.
- Munavalli G.R., V.K. Patki. (2009). A Comparative Study of Defluoridation Techniques. *Journal of IPHE*, 36-43.
- Reyes J.P., Hardisson A. (1986). Estudio de los contenidos en ion fluoruro en dos zonas endémicas de fluorosis dental en las Islas Canarias. *Alimentaria* 177, 43-48.
- Schoeman, J. &. (1987). The effect of particle size and interfering ion son fluoride removal by alumina. *Water SA* 13(4), 229-237.
- Shihabudheen M. Maliyekkal, A. K. (2006). Manganese-oxid-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water. *Water Research* 40, 3497-3506.
- Shimelis, B. Z. (2005). Removal of excess fluoride from water by aluminum hydroxide. *Bull Chem. Soc. Ethiop.* 20 (1), 17-34.
- Tang, Y. G. (2009). Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.337, no. 1-3, 33-38.
- Tripathy, S. B. (2006). Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. *Separation and Purification Tecnology*, vol. 50, no.3, 310-317.
- UNESCO. (2003). *Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo*. Obtenido de Agua para todos Agua para la vida: <http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001295/129556s.pdf>
- Varner Julie A. , Karl F. Jensen, William Horvath. (1998). Chronic administration of aluminum–fluoride or sodium–fluoride to rats indrinking water: alterations in neuronal and cerebrovascular integrity. *Brain Research*, 284-298.
- Vijaya Y. , A. Krishnaiah. (2009). Sorptive Response Profile of Chitosan Coated Silica in the Defluoridation of Aqueous Solution. *E-Journal of Chemistry*, 6(3)., 713-724.
- Worku Nigussie, F. Z. (2007). Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process. *Journal of Hazardous Materials*, 954-953.

Anexos



ANEXO I.1.

**DATOS DE LOS EXPERIMENTOS EN
DISCONTINUO.**

Anexo I

AI.1 Proceso en Discontinuo.

Tabla A1.1.Resultados experimentales.

<i>ADSORBENTE</i>			
<i>Alúmina: 4 gramos/Litro</i>			
<i>Serie 1: Concentración inicial de Fluoruro = 5 ppm,</i>			
	pH final	concentración F final	mg F ⁻ / gramos de Al ₂ O ₃
<i>Muestra 1</i>	6,07	0,38	1,15
<i>Muestra 2</i>	5,70	0,62	1,10
<i>Muestra 3</i>	7,29	0,50	1,13
	6.35	0.50	1.13
<i>Serie 2: Concentración inicial de Fluoruro = 10 ppm</i>			
	pH final	concentración F final	mg F ⁻ / gramos de Al ₂ O ₃
<i>Muestra 1</i>	7,71	0,99	2,25
<i>Muestra 2</i>	5,81	1,07	2,23
<i>Muestra 3</i>	6,02	1,11	2,22
	6,51	1,05	2,24
<i>Serie 3: Concentración inicial de Fluoruro = 20 ppm</i>			
	pH final	concentración F final	mg F ⁻ / gramos de Al ₂ O ₃
<i>Muestra 1</i>	6,08	1,38	4,66
<i>Muestra 2</i>	6,2	1,37	4,66
<i>Muestra 3</i>	6,28	1,46	4,63
	6,19	1,40	4,65

ANEXO I.2.

DATOS DE LOS EXPERIMENTOS EN CONTINUO.

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

AI.2. Proceso en Continuo.

AI.2.1. Concentración inicial: 5.03 mg F⁻/L, Q_L: 10 ml/min, h: 3 cm.

Tabla A1.2 Parámetros del lecho

FECHA: Lunes, 14 de Diciembre

Alúmina	kg	gramos
	0,0236	23,6
Volumen de lecho	m ³	litros
	2,12E-05	2,12E-02
pH	7,2	

Tabla A1.3 Datos experimentales obtenidos

tiempo (horas)	F ⁻ salida (mg/L)	Concentración media tanque	Capacidad de adsorción(mg F ⁻ /g Al ₂ O ₃)	Volumen de lecho	TOTAL
0,25	0,10	0,1	0,03	7	0,32
1,25	0,32	0,2	0,15	35	0,43
2,25	0,85	0,4	0,27	64	0,70
3,25	1,34	0,6	0,37	92	1,43
4,25	2,85	0,9	0,44	120	2,77
5,55	4,35	1,6	0,49	157	5,46
6,55	4,91	2,0	0,50	185	8,16
7,55	5,01	2,4	0,50	214	11,18
8,55	5,02	2,7	0,50	242	14,21

A1.2.2. Concentración inicial: 10.08 mg F⁻/L, Q_L: 10 ml/min, h: 3 cm.**Tabla A1.4. Parámetros del lecho**

FECHA: Jueves, 3 de Diciembre

Alúmina	kg	gramos
	0,024	24
Volumen de lecho	m ³	litros
	2,12E-05	2,12E-02
pH	7,1	

Tabla A1.5 Datos experimentales obtenidos

tiempo (horas)	F⁻ salida (mg/L)	Concentración media tanque	Capacidad de adsorción(mg F⁻/g Al₂O₃)	Volumen de lecho	TOTAL
0,25	0,04	0,0	0,06	7	0,33
1,25	0,08	0,0	0,31	35	0,45
2,25	1,18	0,3	0,55	64	0,75
3,25	2,15	0,7	0,76	92	1,53
4,25	3,35	1,2	0,94	120	3,02
5,55	4,09	1,8	1,15	157	6,23
6,55	6,16	2,3	1,27	185	9,75
7,55	8,41	3,0	1,34	214	14,16
8,55	10,07	3,7	1,37	242	19,33
9,55	9,72	4,3	1,37	270	25,08
10,55	10,01	4,9	1,38	299	31,14

A1.2.3. Concentración inicial: 15.1 mg F⁻/L, Q_L: 10 ml/min, h: 3 cm.**Tabla A1.6. Parámetros del lecho**

FECHA: Lunes 22 de Junio

Alúmina	kg	gramos
	0,024	24
Volumen de lecho	m ³	litros
	2,12E-05	2,12E-02
pH	7,2	

Tabla A1.7 Datos experimentales obtenidos

tiempo (horas)	F⁻ salida (mg/L)	Concentración media tanque	Capacidad de adsorción(mg F⁻/g Al₂O₃)	Volumen de lecho	TOTAL
0,25	0,04	0,0	0,09	7	0,41
1,25	0,02	0,0	0,47	35	0,46
2,25	0,25	0,1	0,85	64	0,43
3,25	0,68	0,2	1,21	92	0,58
4,25	1,82	0,4	1,56	120	1,18
5,25	2,34	0,8	1,88	149	2,47
6,25	4,40	1,2	2,18	177	4,67
7,25	5,03	1,7	2,44	205	7,96
8,25	9,11	2,3	2,64	233	12,46
9,25	11,42	3,2	2,76	262	18,20
10,25	13,51	4,1	2,82	290	25,17
11,25	14,52	5,0	2,85	318	33,21
12,25	13,81	5,7	2,87	347	42,09
13,25	15,65	6,4	2,88	375	51,42
14,25	15,61	7,0	2,87	403	60,69

A1.2.4. Concentración inicial: 5,07 mg F⁻/L, Q_L: 10 ml/min, h: 5 cm.

<i>Tabla A1.8. Parámetros del lecho</i>		
FECHA: Lunes, 14 de Diciembre		
Alúmina	kg	gramos
	0,034	34
Volumen de lecho	m ³	litros
	3,53E-05	3,53E-02
pH	7,2	

<i>Tabla A1.9. Datos experimentales obtenidos</i>					
tiempo (horas)	F ⁻ salida (mg/L)	Concentración media tanque	Capacidad de adsorción(mg F ⁻ /g Al ₂ O ₃)	Volumen de lecho	TOTAL
0,25	0,16	0,1	0,02	4	0,28
1,25	0,08	0,1	0,11	21	0,41
2,25	0,76	0,2	0,19	38	0,60
3,25	0,37	0,3	0,27	55	0,86
4,25	0,62	0,4	0,35	72	1,27
5,55	1,76	0,6	0,44	94	2,20
6,55	2,02	0,8	0,50	111	3,37
7,55	3,60	1,0	0,54	128	5,04
8,55	4,01	1,4	0,56	145	7,26
9,55	5,01	1,7	0,57	162	9,96
10,55	5,04	2,0	0,57	179	13,00
11,55	5,06	2,3	0,57	196	16,05

A1.2.5. Concentración inicial: 10,2 mg F⁻/L, Q_L: 10 ml/min, h: 5 cm.**Tabla A1.10. Parámetros del lecho**

FECHA: Martes, 1 de Diciembre

Alúmina	kg	gramos
	0,035	35
Volumen de lecho	m ³	litros
	3,53E-05	3,53E-02
pH	7,2	

Tabla A1.11. Datos experimentales obtenidos

tiempo (horas)	F⁻ salida (mg/L)	Concentración media tanque	Capacidad de adsorción(mg F⁻/g Al₂O₃)	Volumen de lecho	TOTAL
0,25	0,18	0,1	0,04	4	0,28
1,25	0,03	0,1	0,22	21	0,34
2,25	0,13	0,1	0,39	38	0,41
3,25	0,24	0,1	0,56	55	0,62
4,25	1,39	0,3	0,72	72	1,06
5,55	2,00	0,6	0,91	94	2,08
6,55	1,98	0,8	1,05	111	3,27
7,55	2,75	1,0	1,19	128	4,86
8,55	3,27	1,3	1,31	145	6,84
9,55	4,64	1,5	1,42	162	9,22
10,55	5,03	1,9	1,51	179	12,00
11,55	5,87	2,2	1,59	196	15,15
12,55	6,13	2,5	1,66	213	18,64
13,55	6,57	2,8	1,73	230	22,44
14,55	7,22	3,0	1,79	247	26,52
16,55	7,74	3,6	1,88	281	35,37
18,55	8,02	4,0	1,96	315	44,97
19,55	8,61	4,3	1,99	332	49,99
20,55	9,08	4,5	2,01	349	55,16
21,55	8,77	4,7	2,04	366	60,47
22,55	10,19	4,9	2,05	383	65,94
23,55	9,87	5,1	2,05	400	71,62
24,55	10,19	5,3	2,05	417	77,55

A.1.2.6. Concentración inicial: 14.7 mg F⁻/L, Q_L: 10 ml/min, h: 5 cm.**Tabla A1.12. Parámetros del lecho**

FECHA: Viernes 15 de Mayo		
Alúmina	kg	gramos
	0,037	37
Volumen de lecho	m ³	litros
	3,53E-05	3,53E-02
pH	7,2	

Tabla A1.13. Datos experimentales obtenidos

tiempo (horas)	F⁻ salida (mg/L)	Concentración media tanque	Capacidad de adsorción(mg F⁻/g Al₂O₃)	Volumen de lecho	TOTAL
0,25	0,12	0,1	0,06	4	0,78
1,25	0,27	0,2	0,29	21	0,93
2,25	0,23	0,2	0,53	38	0,79
3,25	0,33	0,2	0,76	55	0,65
4,25	0,70	0,3	0,99	72	0,77
5,55	0,96	0,4	1,28	94	1,61
6,55	1,15	0,5	1,50	111	2,93
7,55	3,23	0,7	1,70	128	4,92
8,55	4,66	1,1	1,88	145	7,63
9,55	7,85	1,7	2,01	162	11,05
10,55	7,66	2,2	2,12	179	15,17
11,55	8,32	2,7	2,23	196	19,93
12,55	9,46	3,2	2,33	213	25,27
13,55	10,66	3,7	2,40	230	31,12
14,55	11,70	4,2	2,46	247	37,38
17,55	10,27	5,4	2,64	298	57,70
18,55	10,57	5,7	2,70	315	64,84
19,55	11,03	5,9	2,77	332	72,05
20,55	11,65	6,2	2,82	349	79,34
21,55	12,45	6,5	2,86	366	86,70
22,55	13,03	6,7	2,89	383	94,19
23,55	13,54	7,0	2,92	400	101,90
24,55	14,12	7,3	2,93	417	109,97
25,55	14,77	7,6	2,93	434	118,59
26,55	15,23	7,9	2,93	451	128,00

A.1.2.7. Concentración inicial: 5,23 mg F⁻/L, Q_L: 10 ml/min, h: 10 cm.

<i>Tabla A1.14. Parámetros del lecho</i>			
FECHA: Miércoles, 9 de Diciembre			
Alúmina	kg	gramos	
	0,07	70	
Volumen de lecho	m ³	litros	
	7,07E-05	7,07E-02	
pH	7,3		

<i>Tabla A1.15. Datos experimentales obtenidos</i>					
tiempo (horas)	F ⁻ salida (mg/L)	Concentración media tanque	Capacidad de adsorción(mg F ⁻ /g Al ₂ O ₃)	Volumen de lecho	TOTAL
0,25	0,81	0,4	0,01	2	0,83
1,25	0,04	0,4	0,05	11	1,16
2,25	0,28	0,3	0,10	19	1,36
3,25	0,32	0,3	0,14	28	1,45
4,25	0,19	0,3	0,18	36	1,50
5,55	0,25	0,3	0,24	47	1,55
6,55	0,13	0,3	0,28	56	1,64
7,55	0,28	0,3	0,32	64	1,82
8,55	0,40	0,3	0,36	73	2,14
9,55	0,83	0,3	0,40	81	2,62
10,55	1,18	0,4	0,44	90	3,30
11,55	1,74	0,5	0,47	98	4,21
12,55	2,41	0,6	0,50	107	5,37
13,55	2,90	0,7	0,52	115	6,81
14,55	3,18	0,9	0,54	124	8,51
17,55	3,99	1,4	0,58	149	15,24
18,55	4,80	1,5	0,59	157	17,97
19,55	5,03	1,7	0,59	166	20,89
20,55	5,22	1,9	0,59	174	23,94
21,55	5,26	2,0	0,59	183	27,06

A.1.2.8. Concentración inicial: 10,1 mg F⁻/L, Q_L: 10 ml/min, h: 10 cm.**Tabla A1.16. Parámetros del lecho**

FECHA: Miércoles, 25 de noviembre		
Alúmina	kg	gramos
	0,071	71
Volumen de lecho	m ³	litros
	7,07E-05	7,07E-02
pH	7,3	

Tabla A1.17. Datos experimentales obtenidos

tiempo (horas)	F ⁻ salida (mg/L)	Concentración media tanque	Capacidad de adsorción(mg F ⁻ /g Al ₂ O ₃)	Volumen de lecho	TOTAL
0,25	0,01	0,0	0,02	2	0,42
1,25	0,11	0,0	0,11	11	0,55
2,25	0,38	0,1	0,19	19	0,63
3,25	0,52	0,2	0,27	28	0,73
4,25	0,40	0,3	0,35	36	0,88
5,25	0,58	0,3	0,43	45	1,12
6,25	0,50	0,4	0,51	53	1,45
7,25	0,79	0,4	0,59	62	1,91
8,25	0,92	0,5	0,67	70	2,48
9,25	0,96	0,5	0,75	79	3,19
10,25	1,36	0,6	0,83	87	4,02
11,25	2,38	0,7	0,90	95	4,99
12,25	1,31	0,8	0,97	104	6,08
13,25	1,79	0,8	1,04	112	7,32
14,25	2,52	0,9	1,10	121	8,69
17,55	4,14	1,4	1,29	149	14,38
18,55	3,75	1,5	1,35	157	16,48
19,55	4,58	1,7	1,40	166	18,80
20,55	4,93	1,8	1,44	174	21,35
21,55	5,03	2,0	1,48	183	24,15
22,55	4,99	2,1	1,53	191	27,24
23,55	5,33	2,2	1,57	200	30,62
24,55	5,86	2,4	1,61	208	34,33
25,55	6,10	2,5	1,64	217	38,37
26,55	8,03	2,7	1,67	225	42,76
27,55	8,60	2,9	1,68	234	47,50
28,55	9,16	3,1	1,69	242	52,58
29,55	9,80	3,3	1,70	251	57,99

Tabla A1.17 Datos experimentales obtenidos (continuación)

tiempo (horas)	F⁻ salida (mg/L)	Concentración media tanque	Capacidad de adsorción(mg F⁻/g Al₂O₃)	Volumen de lecho	TOTAL
30,55	10,02	3,5	1,70	259	63,68
31,55	10,01	3,7	1,70	268	69,61
32,55	10,05	3,9	1,70	276	75,72

A.1.2.9. Concentración inicial: 14,6 mg F⁻/L, Q_L: 10 ml/min, h: 10 cm.**Tabla A1.18. Parámetros del lecho**

FECHA: Lunes 29 de Junio

Alúmina	kg	gramos
	0,071	71
Volumen de lecho	m ³	litros
	7,07E-05	7,07E-02
pH	7,2	

Tabla A1.19. Datos experimentales obtenidos

tiempo (horas)	F⁻ salida (mg/L)	Concentración media tanque	Capacidad de adsorción(mg F⁻/g Al₂O₃)	Volumen de lecho	TOTAL
0,25	0,14	0,1	0,03	2	0,45
1,25	0,30	0,2	0,15	11	0,59
2,25	0,12	0,2	0,27	19	0,67
3,25	0,22	0,2	0,39	28	0,71
4,25	0,42	0,2	0,51	36	0,73
5,25	0,26	0,2	0,64	45	0,76
7,25	0,44	0,3	0,88	62	0,94
8,25	0,51	0,3	0,99	70	1,12
9,25	0,71	0,3	1,11	79	1,39
10,25	0,79	0,4	1,23	87	1,76
11,25	0,88	0,4	1,34	95	2,26
12,25	0,80	0,4	1,46	104	2,90
14,25	0,92	0,5	1,69	121	4,67
15,25	0,98	0,5	1,81	129	5,82
16,25	1,03	0,6	1,92	138	7,17
17,25	1,57	0,6	2,03	146	8,73
18,25	3,11	0,7	2,14	155	10,50
19,25	3,53	0,8	2,23	163	12,51
20,25	4,61	1,0	2,32	172	14,75
21,25	5,02	1,2	2,40	180	17,24
22,25	5,32	1,4	2,48	189	19,98
23,25	6,00	1,5	2,56	197	22,97
25,25	6,13	1,9	2,70	214	29,76
26,25	6,88	2,1	2,77	223	33,56
27,25	7,01	2,3	2,83	231	37,63
28,25	7,53	2,4	2,90	240	41,97

Tabla A1.19. Datos experimentales obtenidos (continuación)

tiempo (horas)	F ⁻ salida (mg/L)	Concentración media tanque	Capacidad de adsorción(mg F ⁻ /g Al ₂ O ₃)	Volumen de lecho	TOTAL
29,25	8,53	2,6	2,95	248	46,58
30,25	9,17	2,8	3,00	257	51,47
31,25	10,02	3,0	3,04	265	56,63
32,25	10,20	3,3	3,08	274	62,06
33,25	10,23	3,5	3,12	282	67,75
34,25	10,32	3,7	3,15	291	73,71
35,25	10,45	3,9	3,19	299	79,92
36,25	10,53	4,0	3,22	308	86,38
37,25	10,78	4,2	3,25	316	93,08
38,25	10,70	4,4	3,29	325	100,01
39,25	11,03	4,6	3,32	333	107,17
40,25	11,27	4,7	3,35	342	114,54
41,25	12,39	4,9	3,37	350	122,11
42,25	12,52	5,1	3,39	359	129,88
43,25	13,00	5,2	3,40	367	137,82
44,25	13,87	5,4	3,41	376	145,93
45,25	14,38	5,6	3,42	384	154,18
46,25	14,21	5,8	3,42	393	162,57
47,25	14,32	6,0	3,42	401	171,08
48,25	14,68	6,2	3,42	410	179,68
49,25	14,82	6,3	3,42	418	188,37
50,25	15,02	6,5	3,42	427	197,11

ANEXO II.

**PARÁMETROS DE LAS ECUACIONES DE LAS
CURVAS DE RUPTURA.**

Anexo II

AII.1. Parámetros de las ecuaciones de las curvas de ruptura para el caudal en fase líquida: 10 ml/min.

$$y = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx$$

Tabla A2.1. Parámetros para la altura: 3 cm					
[F -] inicial (mg/L)	a	b	c	d	R ²
5	-1,43E-09	-5,42E-07	3,21E-04	-5,32E-03	9,92E-01
10	0,00E+00	-8,70E-07	4,08E-04	-1,00E-02	9,83E-01
15	-1,88E-09	7,06E-07	1,42E-04	-1,12E-02	9,87E-01

Tabla A2.2. Parámetros para la altura: 5 cm					
[F -] inicial (mg/L)	a	b	c	d	R ²
5	-2,55E-08	8,15E-06	-6,02E-04	2,22E-02	9,86E-01
10	1,59E-09	-1,49E-06	4,27E-04	-1,02E-02	9,94E-01
15	3,88E-09	-3,60E-06	1,02E-03	-4,90E-02	9,76E-01

Tabla A2.3. Parámetros para la altura: 10 cm						
[F -] inicial (mg/L)	a	b	c	d	e	R ²
5	-2,59E-08	7,61E-06	-4,27E-04	1,01E-02	0,00E+00	9,90E-01
10 ^(*)	-4,80E-11	2,95E-08	-6,08E-06	5,95E-04	-5,26E-03	9,85E-01
15	0,00E+00	-3,93E-07	2,79E-04	-1,32E-02	0,00E+00	9,87E-01

$$^{(*)}y = ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex$$