



Trabajo de Fin de Grado

Titulación: Grado en Ingeniería Química Industrial

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL CARBÓN ACTIVO EN LA ADSORCIÓN DE FLUORURO PROCEDENTE DE AGUAS CON CONCENTRACIONES ELEVADAS

Autor:

Rubén Hernández García

Tutores:

Fernando Díaz González

M^a del Cristo Marrero Hernández

Índice

1. Resumen	5
Abstract	6
2. Objetivos.....	8
3. Antecedentes	10
4. Introducción	12
4.1. Importancia del agua y su posible contaminación	12
4.2. Problemas y enfermedades causadas por el exceso de fluoruro en el agua	15
4.3. El flúor en las aguas de Canarias.....	18
4.4. El flúor en las aguas de Tenerife	20
4.4.1. Las soluciones generales al problema del fluoruro	24
4.4.2. Soluciones y tecnología para la eliminación del flúor en Canarias.....	28
4.5. Adsorción	30
4.6. Carbón activo como adsorbente	37
4.7. Normativa sobre la potabilidad del agua	41
5. Materiales y métodos	43
5.1. Descripción de las instalaciones experimentales	43
5.1.1. Eliminación del flúor del agua. Estudio con carbón activo en discontinuo	44

5.1.2. Eliminación del flúor del agua. Estudio en continuo con carbón activo	46
5.1.3. Eliminación del flúor del agua. Estudio en continuo con alúmina activada.....	50
5.2. Métodos analíticos	52
5.2.1. Medida del pH	52
5.2.2. Cuantificación de la cantidad de flúor en el agua. Cromatografía iónica	52
5.3. Productos químicos utilizados	54
5.3.1. Carbón activo.....	54
5.3.2. Alúmina activada	55
5.4. Preparación de disoluciones	55
5.4.1. Patrón de flúor.....	55
5.4.2. Preparación de la disolución de fluoruro sódico.....	56
6. Resultados y discusión.....	58
6.1. Estudio en discontinuo	58
6.1.1. Análisis de la evolución del pH de la disolución de fluoruro sódico en presencia de carbón activo	59
6.1.2. Efecto del tiempo de contacto. Cinética de reacción. Modelos de difusión intrapartícula	61
6.1.3. Isotermas de adsorción	67
6.2.1. Concentración inicial de fluoruro, 5 mg/L.....	70
6.2.1.1. Curvas de ruptura	70
6.2.1.2. Tiempos de operación	72
6.2.2. Concentración inicial de fluoruro, 10 mg/L.....	74
6.2.2.1. Curvas de ruptura	74
6.2.2.2. Tiempos de operación	76

6.3. Estudio comparativo con la alúmina activada	77
7. Conclusiones	81
Conclusions	83
8. Bibliografía	86
 ANEXOS	
ANEXO 1. DATOS DE OPERACIÓN EN DISCONTINUO	92
ANEXO 2. DATOS ORIGINALES DE ELIMINACIÓN DE FLUORURO POR CARBÓN ACTIVO EN CONTINUO	103
ANEXO 3. DATOS ORIGINALES DE ELIMINACIÓN DE FLUORURO POR ALÚMINA ACTIVADA EN CONTINUO	111

RESUMEN

1. Resumen

Se ha realizado el estudio del proceso de adsorción de fluoruro con carbón activo (CA), como material adsorbente, tanto en régimen discontinuo como continuo, utilizando disoluciones de fluoruro sódico con distintas concentraciones.

Los experimentos en régimen discontinuo se han desarrollado en una placa agitadora, a temperatura ambiente y con agitación, utilizando disoluciones de 5, 10, 20 mg F⁻/L y carbón activo a concentraciones de 5 y 10 g/L. El análisis de los resultados ha permitido determinar que la evolución del pH de las diferentes disoluciones tiende hacia un valor asintótico en torno a 7,5 – 8,0. Así mismo, que después de 4 horas se ha alcanzado el equilibrio y que el proceso sigue una cinética de pseudo primer orden, estando controlado por la difusión en el interior de las partículas. Los datos experimentales de equilibrio se ajustan bastante bien al modelo de Freundlich y Langmuir.

Los experimentos en continuo se han realizado en una columna de relleno con alturas de carbón activo de 10, 20, 40 cm y dos concentraciones de fluoruro sódico de 5 y 10 mg F⁻/L. Los datos experimentales han permitido obtener las curvas de ruptura y a partir de ellas determinar una relación lineal entre la altura de relleno y los tiempos de operación de la columna, para cada una de las concentraciones de fluoruro utilizadas. Además, un estudio comparativo, entre el carbón activo y la alúmina cuando se utilizan como materiales adsorbentes, ha demostrado que la alúmina tiene una capacidad específica de adsorción

mucho mayor. Esto sugiere la necesidad de modificar las propiedades superficiales del carbón activo si se quiere utilizar como adsorbente del fluoruro.

Abstract

A research on the adsorption process of the fluoride with active carbon, as the adsorbent material, both in discontinuous and continuous, by using a sodium fluoride solution with different concentrations has been carried out.

The experiments in discontinuous have been developed in a stirplate, at room temperature and with agitation, by using solutions of 5, 10, 20 mg F⁻/L and active carbon at 5 and 10 g/L concentration. The analysis of the results has made it possible to determine that the pH evolution of the different solutions has a tendency towards an asymptotic value around 7,5 – 8,0. In the same way, it has been determined that after 4 hours the equilibrium has been reached and the process follows a pseudo first-order kinetics, being controlled by the spreading inside the particles. The experimental balance data are well adapted to the Freundlich and Langmuir model.

The experiments in continuous have been developed in a packed column with quantities of active carbon of 10, 20, 40 cm and two concentrations of sodium fluoride of 5 and 10 mg F⁻/L. The experimental data have let us get the breakthrough curves and from that determine a linear relation between the quantity of filling and the operating time of the column, for each fluoride concentration used. In addition, a comparative research between the active carbon and the alumina when adsorbent materials are used, has shown that the alumina has a greater specific capacity of adsorption. This suggests the necessity of modifying the superficial characteristics of the active carbon if we want to use it as the fluoride adsorbent.

OBJETIVOS

2. Objetivos

El objetivo de este trabajo es probar experimentalmente, a escala de laboratorio, la viabilidad técnica de la separación de fluoruros de las aguas subterráneas de Tenerife mediante la adsorción con lechos de carbón activo (CA). Para ello, se hará un estudio de revisión bibliográfica del proceso; el montaje y puesta a punto de la instalación; la caracterización del adsorbente; la posible influencia de las variables del proceso como: concentración de fluoruro, altura de lecho, etc. Al no ser posible la utilización de un material autóctono como adsorbente para comparar los resultados con el CA, se ha decidido realizar su comparación con la alúmina, en lechos de altura equivalente a los del CA.

ANTECEDENTES

3. Antecedentes

El Grupo de Tratamiento y Reutilización de Aguas (GTRA), del Departamento de Ingeniería Química y T.F. de la Universidad de La Laguna, lleva trabajando desde hace años, entre otros aspectos relacionados con el agua, su aprovechamiento y reutilización, la búsqueda de soluciones al problema del fluoruro en algunas galerías de agua situadas, fundamentalmente, en el norte de Tenerife.

Como consecuencia de ello se han realizado distintos Trabajos Fin de Grado sobre la utilización de procesos de: membranas (nanofiltración – ósmosis inversa), o de adsorción (alúmina). Los resultados obtenidos en los trabajos anteriores han permitido conocer cada vez mejor el problema real e intentar buscar soluciones alternativas al mismo en el intento de mejorar rendimientos tanto desde el punto de vista técnico, como económico.

Es por ello que se ha planteado este Trabajo Fin de Grado con la utilización de un adsorbente como el “carbón activo”, con el objetivo de explorar a nivel de laboratorio la viabilidad técnica de la separación de fluoruros de las aguas subterráneas de Tenerife.

INTRODUCCIÓN

4. Introducción

4.1. Importancia del agua y su posible contaminación

El agua es un recurso natural esencial para mantener la vida y el medio ambiente. Este bien tan preciado cubre entre el 70 y 71% de la superficie de la tierra, de esta gran cantidad el 97,5% se concentra en los océanos. Siendo agua no potable y por ende no apta para los usos cotidianos. Por lo que con el 2,5 % hay que abastecer a la población mundial.

Durante las últimas décadas, el crecimiento acelerado de la población, la urbanización, la industrialización y la utilización indiscriminada de los recursos hídricos han provocado la degradación de la calidad del agua y la reducción en la disponibilidad “per cápita” en muchos países. Todo esto puede deberse a políticas poco restrictivas con el respeto al medio ambiente y la mala gestión de los recursos hídricos, pensando que el agua es un bien ilimitado y que no tiene fecha de caducidad. La realidad es que la población mundial va en aumento y se cifra actualmente en torno a los 7.432.663.000 habitantes (dato que se encuentra en continuo cambio). Mientras que el volumen total de agua alcanza los 1.386.000.000 km³ (equivalente al volumen de una esfera de 1.385 km de diámetro), el volumen de agua dulce en estado líquido (al de una esfera de 272,8 km), y el de ríos y lagos (56,2 km), ver Figura 4.1.

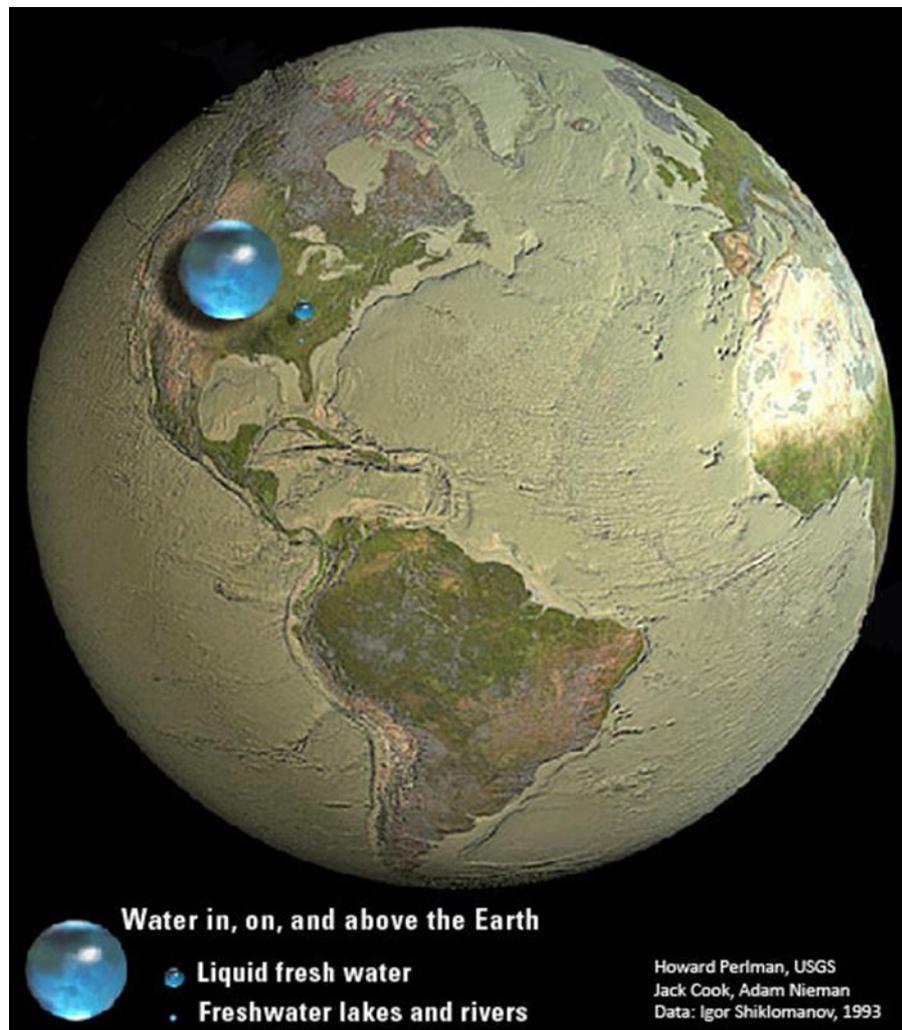


Figura 4.1. Distribución de los recursos de agua en la Tierra.

Se puede observar, por tanto, que de todo ese gran volumen de agua solo se puede aprovechar directamente una pequeña parte para suplir las necesidades hídricas mundiales, que seguirán aumentando con el tiempo junto con el crecimiento de la población. Se podría llegar a una situación que se hará insostenible si no se encuentra un equilibrio y una manera coordinada, a gran escala, para optimizar la utilización del agua disponible.

Una de las causas por las que la disponibilidad de agua potable es cada vez menor, es la contaminación de los acuíferos, ríos y lagos, debido a diversos factores ecológicos naturales o antropogénicos, el desarrollo de cultivos intensivos, la eliminación de residuos

peligrosos o industriales, el tratamiento de aguas residuales, etc. (Amina et al., 2004; Anwar, 2003; Kass et al., 2005; Oren et al., 2004), dando lugar a la presencia de metales pesados, nitratos, fluoruros, plaguicidas, y una larga lista de distintos compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Concretamente, la presencia de los fluoruros, está provocando grandes problemas en muchas poblaciones alrededor del mundo por traer, en su ingesta, asociadas enfermedades como es la fluorosis, que es endémica en más de 25 países según un informe de UNICEF. Los lugares donde más se sufren estos efectos son Sudamérica (Argentina, Brasil, México,...), África (Etiopía, Kenia, Nigeria, Marruecos,...), Estados Unidos, Asia (India, China, Tailandia,...) y entre otros lugares de Europa España, Alemania, Noruega,.... Ver Figura 4.2.

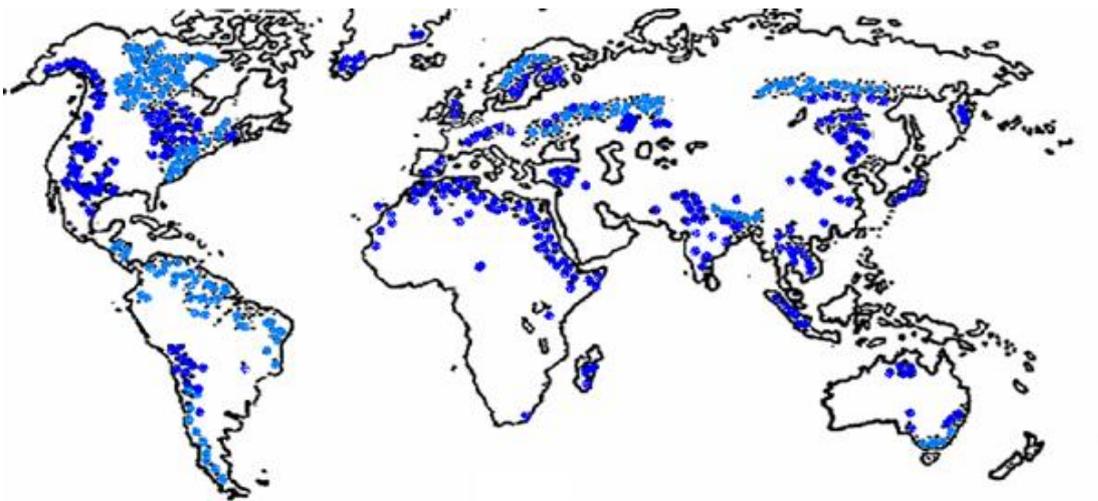


Figura 4.2. Distribución mundial de países con problemas de fluoruro en sus aguas.

4.2. Problemas y enfermedades causadas por el exceso de fluoruro en el agua

El flúor es un elemento del grupo de los halógenos y una de las características más importantes, es su gran electronegatividad, por tanto, tiene una gran tendencia a ser atraído por iones de carga positiva, especialmente por el calcio. Es tan reactivo que raramente se encuentra en la naturaleza en forma elemental, sino combinado químicamente en forma de fluoruros. En los tejidos calcificados (huesos y dientes), es donde se puede encontrar el 99% del flúor en el cuerpo humano.

El fluoruro, en pequeñas cantidades, es un componente esencial para la mineralización normal del hueso y la formación de esmalte dental (Bell & Ludwig, 1970). Sin embargo, su consumo excesivo puede provocar un lento y progresivo deterioro que conduce a la parálisis, conocido como fluorosis. El límite de seguridad de fluoruro en el agua potable es de 1.5 mg/L (WHO, 2011). La fluorosis es endémica en muchas partes del mundo y, en gran parte, es de origen hidrogeoquímico. Se ha observado que un bajo contenido en calcio y un valor alto de la alcalinidad en bicarbonato favorece el contenido en fluoruro en las aguas subterráneas (Bulusu & Pathak, 1980; Hem, 1959). El agua con alto contenido de fluoruro es generalmente suave, tiene un pH alto y contiene gran cantidad de sílice. En el agua subterránea, la concentración natural de fluoruro depende de las características geológicas, químicas y físicas del acuífero, la porosidad y acidez de los suelos y rocas, la temperatura, la acción de otras sustancias químicas y la profundidad de los pozos. Debido al gran número de variables, las concentraciones de flúor en las aguas subterráneas se encuentran en un rango que va desde muy por debajo de 1,0 mg / L hasta más de 35,0 mg / L, según el "International Programme on Chemical Safety" (IPCS, 1984).

Como la cantidad de agua consumida y por consiguiente la cantidad de fluoruro ingerido está influenciada principalmente por la temperatura del aire, el "United State Public Helth Service" (USPHS, 1962), ha establecido para las distintas comunidades un rango de

concentraciones de fluoruro máximas permitidas en el agua potable sobre la base de las condiciones climáticas, como se muestra en la Tabla 4.1.

Temperatura media anual máxima del aire, ° C	Concentración de fluoruro recomendada mg/L			Concentración máxima de fluoruro permitida, mg/L
	Más baja	Óptima	Más alta	
10 – 12	0,9	1,2	1,7	2,4
12,1 – 14,6	0,8	1,1	1,5	2,2
14,7 – 17,7	0,8	1,0	1,3	2,0
17,8 – 21,4	0,7	0,9	1,2	2,8
21,5 – 26,2	0,7	0,8	1,0	2,6
26,3 – 32,5	0,6	0,7	0,8	2,4

Tabla 4.1. Recomendaciones de la USPHS sobre el contenido máximo de fluoruro en el agua de bebida en función de la temperatura del aire.

La **fluorosis dental**, se define como una hipomineralización permanente del esmalte de los dientes. La cual se caracteriza por la pérdida de brillo del esmalte de estos. Según la ingesta de fluoruro y el tiempo en el que se haya llevado a cabo aparecen diferentes grados. Por lo general, el grado de fluorosis dental depende de la cantidad de fluoruro a la que se ha estado expuesto en el periodo comprendido entre los 8 y 10 años de edad, en el cual los dientes se encuentran en proceso de formación.

En su grado más leve, afecta a la capa exterior del esmalte de los dientes produciendo líneas opacas de un blanco diferente al esmalte. En los casos más graves, estas líneas derivan en manchas que dotan al diente de un aspecto deteriorado. En la Figura 4.3 se presentan imágenes de distintos grados de fluorosis dental.



Figura 4.3. Fluorosis dental leve, moderada y grave (Gómez, G., 2002)

La **fluorosis esquelética u ósea**. Resulta de una acumulación excesiva de flúor en los huesos, esto provoca cambios en sus estructuras haciéndolos frágiles y quebradizos. Esta enfermedad ataca indiscriminadamente a niños y adultos, y uno de sus mayores inconvenientes es que no es detectable fácilmente hasta que no se encuentra en un proceso avanzado.

Por lo general, el fluoruro se deposita en las articulaciones del cuello, las rodillas, hombros y huesos de la pelvis, dificultando así el poder caminar y moverse. Los síntomas que manifiesta esta enfermedad son muy similares a la artritis o espondilitis, caracterizados por dolores esporádicos y la rigidez en la espalda entre otros. Una vez la enfermedad se encuentre avanzada las señales son la osteoporosis, la unión de vertebras, un crecimiento anormal de los huesos, cáncer de hueso...

Otros problemas provocados por el fluoruro: un aspecto de la fluorosis que a menudo es pasado por alto debido a la noción prevaleciente de que el fluoruro sólo afecta a los huesos y los dientes (Razbe et al., 2013). Además de fluorosis ósea y dental, el consumo excesivo de flúor puede conducir a la degeneración de las fibras musculares, deformidades en los glóbulos rojos, sed excesiva, dolor de cabeza, erupciones cutáneas, nerviosismo, depresión, manifestaciones neurológicas (que afecta el tejido cerebral similar a los cambios patológicos que se encuentran en los seres humanos con enfermedad de Alzheimer), problemas gastrointestinales, mal funcionamiento del tracto urinario, náuseas, dolor

abdominal, sensación de hormigueo en los dedos de manos y pies, disminución de la inmunidad, abortos repetidos, esterilidad masculina, etc. También es responsable de alteraciones en los mecanismos funcionales de hígado, riñón, sistemas digestivo, respiratorio, excretor, sistema nervioso central y reproductivo, la destrucción de cerca de 60 enzimas. Los efectos del fluoruro en el agua potable de los animales son análogos a los de los seres humanos. El uso continuo de agua con alta concentración de flúor también afecta negativamente al crecimiento de los cultivos.

4.3. El flúor en las aguas de Canarias

En la historia de Canarias, el agua es una parte fundamental ya que es un recurso de primera necesidad para la vida. Debido a su escasez e importancia en las islas, desde la conquista de estas, en el reparto de las tierras obtenidas como botín también se incluía el derecho y el aprovechamiento de los recursos hídricos existentes en dicha zona.

El agua ha pasado de ser un bien renovable a ser un recurso natural de gran interés económico debido a su escasez y difícil disponibilidad. La alteración del paisaje natural, la sobreexplotación de la agricultura y un acelerado proceso de deforestación con el asociado proceso erosivo del suelo han contribuido a mermar las reservas hídricas. Ya que estas se basan únicamente en las aguas subterráneas y las pocas precipitaciones que se producen durante el año, al no poder contar con ríos ni lagos para su obtención debido a su inexistencia.

En la actualidad y desde el origen de las islas, la mayor cantidad de agua disponible para el consumo humano se encuentra en el subsuelo de estas, en el cual se han ido acumulando las precipitaciones a lo largo de los años. Aunque por desgracia, no toda el agua que deja la lluvia es aprovechada. Ya que una parte se evapora y otra se pierde en el mar tras correr por los barrancos.

Este problema se ha intentado paliar desde nuestros antepasados con métodos tradicionales como pueden ser el uso de aljibes o gaviás. Con el avance de la tecnología y la construcción, estos métodos han evolucionado convirtiéndose en presas y embalses para retener este preciado bien y que no se pierda en el océano.

Además, para suplir la dependencia de las aguas subterráneas han ido apareciendo desaladoras, de las cuales pueden diferenciarse dos tipos. Las Estaciones Desaladoras de Agua de Mar (EDAM) y las Estaciones Desaladoras de Agua Salobre (EDAS).

	Nº Desaladoras	Volumen Total Agua Desalada (hm ³ /año)	Consumo Energético
Gran Canaria	137	77,1	13%
Lanzarote	80	16,9	14%
Fuerteventura	64	11,9	18%
Tenerife	44	18	4%
El Hierro	4	0,5	10%
La Gomera	1	0	0%
La Palma	0	0	0%

Tabla 4.2. Número de desaladoras por isla y volumen de agua desalado (Dirección General de Aguas, Gobierno de Canarias)

Para entender la composición química del agua en las Islas Canarias es necesario tener en cuenta su origen volcánico, ya que las aguas subterráneas han ido lavando y arrastrando los compuestos solubles por los que están formadas. Otro factor condicionante, son los productos gaseosos que emanan de la actividad volcánica latente en el interior de las islas.

El flúor se incorpora al agua por un proceso general donde las altas temperaturas del subsuelo insular facilitan que las rocas se fracturen, dando paso a que el agua fluya a través de ellas hasta los minerales en proceso de cambio. Los manantiales que se encuentran cerca de núcleos volcánicos activos, son los más afectados por este proceso. Entre los más

perjudicados se hallan los situados en las proximidades del Teide, donde las emanaciones gaseosas anteriormente nombradas contienen ácido fluorhídrico (HF).

4.4. El flúor en las aguas de Tenerife

La calidad de las aguas en el archipiélago canario no es muy alta, y concretamente en la isla de Tenerife empeora. Ya que se pueden encontrar incumplimientos de la normativa del Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero en determinados parámetros como pueden ser el flúor, el sodio y nitratos.

Especialmente en la zona noroeste de la isla es donde los problemas en la calidad del agua de abasto municipal, como de consumo para la agricultura despuntan. Haciendo una catalogación geohidroquímica del agua según Schöeller, se trata de un agua del tipo "641- 3b - 5 α Bicarbonatada Sódica" (Consejo Insular del Aguas de Tenerife).

Las localidades que se encuentran en el área nombrada, se abastecen principalmente de agua de pozos y galerías. Estas se introducen en el acuífero de Las Cañadas, el cual se encuentra condicionado por la actividad volcánica donde los gases disueltos, concretamente el CO₂ produce una elevada concentración de sales disueltas como son los bicarbonatos y también fluoruros. Haciendo no aptas a estas aguas para el consumo humano y agrícola.

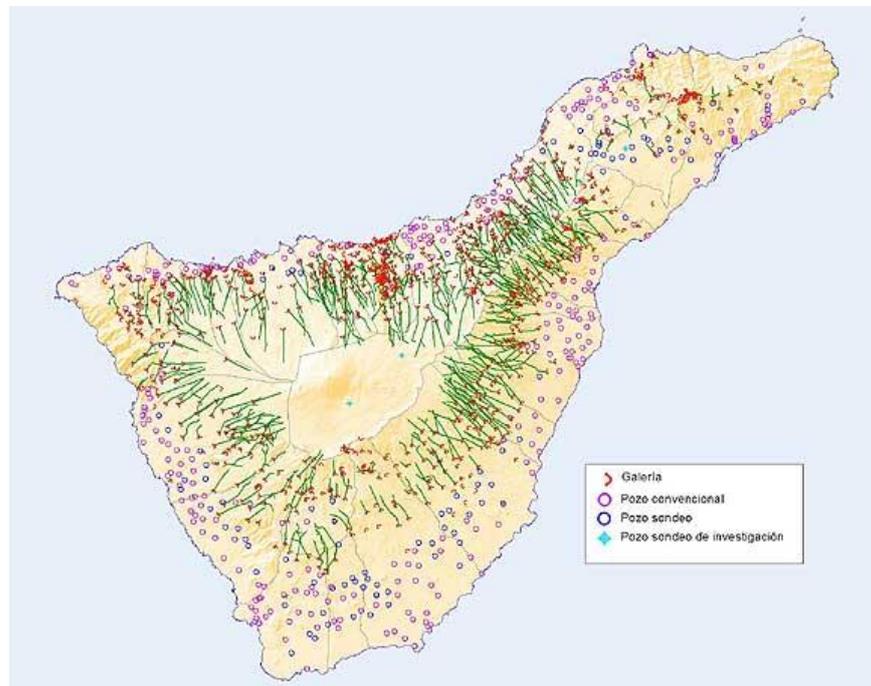


Figura 4.4. Distribución del sistema de pozos y galerías (Consejo Insular de Aguas de Tenerife)

Con el paso del tiempo y la evolución de la población, las necesidades hídricas han aumentado. Ligado a esto, la aparición de fluoruros en aguas en las que antes no se encontraban ha sido un hecho. Se ha debatido sobre cuál pudo ser el origen de este suceso y se han obtenido diferentes conclusiones:

- La fluorita (CaF_2) suele ser un mineral que se encuentra en terrenos volcánicos. Los pozos y galerías se han visto obligados a afrontar un ritmo vertiginoso, haciendo que el volumen disponible en ellos baje y de los cuales el agua que se extrae cada vez es más antigua debido a su menor nivel. Por lo que ha pasado más tiempo en contacto con este mineral pudiendo disolver más sales.
- También tienen su papel los gases volcánicos, que al mantener la misma regularidad en sus emanaciones pero el volumen de los acuíferos ser menor, sus efectos son más notables aún.

Por lo que se puede concluir que el problema de las aguas en Tenerife viene marcado tanto por el carácter volcánico de la isla, como a la intensa sobreexplotación a la que se han visto expuesta los acuíferos.

Según (Gómez, 2002) las concentraciones de fluoruro en los diferentes municipios de Tenerife se reparten según la siguiente tabla:

Concentraciones de fluoruro (mg/l) en las aguas potables de consumo público de Tenerife (1999-2001)				
<p>ADEJE más de 2,7 mg/l Armeñime La Caleta de Adeje Las Cancelas El Puertito Ricasa entre 1,5 y 2,7 mg/l Adeje Callao Salvaje Las Moraditas Tijoco Bajo entre 0,7 y 1,5 mg/l Fañabé Playa de las Américas menos de 0,7 mg/l el resto de las entidades ARAFO menos de 0,7 mg/l todo el municipio ARICO entre 1,5 y 2,7 mg/l La Cisnera El Río entre 0,7 y 1,5 mg/l Arico Nuevo Arico Viejo San Miguel de Tajao Villa de Arico menos de 0,7 mg/l el resto de las entidades ARONA menos de 0,7 mg/l todo el municipio BUENAVISTA DEL N. más de 2,7 mg/l Buenavista del Norte Las Canteras Las Portelas Teno menos de 0,7 mg/l el resto de las entidades GRANADILLA entre 1,5 y 2,7 mg/l Los Blanquitos El Desierto entre 0,7 y 1,5 mg/l Chimiche Granadilla de Abona menos de 0,7 mg/l el resto de las entidades</p>	<p>LA GUANCHA más de 2,7 mg/l todo el municipio GUÍA DE ISORA entre 0,7 y 1,5 mg/l todo el municipio GÜÍMAR entre 0,7 y 1,5 mg/l Los Barrancos La Caleta Chimaje El Escobonal La Puente Puertito de Güímar El Tablado menos de 0,7 mg/l todas las entidades ICOD DE LOS VINOS entre 1,5 y 2,7 mg/l Buen Paso más de 2,7 mg/l el resto de las entidades LA LAGUNA entre 0,7 y 1,5 mg/l Los Andenes Los Baldíos La Cuesta Las Chumberas Geneto Gracia Guajara Guamasa Jardina Las Mercedes Los Rodeos San Cristóbal de la Lag. San Lázaro Taco Los Valles Vega de Las Mercedes menos de 0,7 mg/l el resto de las entidades LA MATANZA entre 1,5 y 2,7 mg/l todo el municipio</p>	<p>LA OROTAVA entre 0,7 y 1,5 mg/l Las Arenas Benijos Las Cándidas Chasna Dehesa Baja El Durazno La Luz La Marzaga Montijos La Orotava La Perdoma Los Rechazos El Rincón San Antonio San Jerónimo San Miguel El Sauce menos de 0,7 mg/l el resto de las entidades PUERTO DE LA CRUZ entre 0,7 y 1,5 mg/l todo el municipio LOS REALEJOS más de 2,7 mg/l Paloblanco- Llanadas entre 1,5 y 2,7 mg/l Cruz Santa Montaña - Zamora Los Realejos entre 0,7 y 1,5 mg/l Icod el Alto Languera - Toscal EL ROSARIO menos de 0,7 mg/l todo el municipio SAN JUAN DE LA RAMBLA más de 2,7 mg/l El Rosario San José La Vera entre 1,5 y 2,7 mg/l Las Aguas San Juan de la Rambla</p>	<p>SAN MIGUEL menos de 0,7 mg/l El Frontón entre 0,7 y 1,5 mg/l el resto de las entidades SANTA CRUZ DE TENERIFE menos de 0,7 mg/l todo el municipio SANTA ÚRSULA entre 0,7 y 1,5 mg/l El Cantillo La Corujera Cuesta de la Villa Farrobillo Santa Úrsula La Vera menos de 0,7 mg/l Tosca de Ana María SANTIAGO DEL TEIDE menos de 0,7 mg/l Puerto de Santiago entre 0,7 y 1,5 mg/l el resto de las entidades EL SAUZAL entre 1,5 y 2,7 mg/l Ravelo entre 0,7 y 1,5 mg/l El Sauzal LOS SILOS entre 0,7 y 1,5 mg/l La Caleta El Casco San Bernardo San José Tierra del Trigo más de 2,7 mg/l Erjos</p>	<p>EL TANQUE entre 1,5 y 2,7 mg/l El Tanque más de 2,7 mg/l Erjos del Tanque Ruigómez San José de los Llanos TACORONTE menos de 0,7 mg/l Campo de Golf La Caridad Juan Fernández Lomo Colorado El Pris Prismar San Juan Perales Tagoro entre 0,7 y 1,5 mg/l el resto de las entidades TEGUESTE menos de 0,7 mg/l todo el municipio LA VICTORIA DE ACENTEJO entre 1,5 y 2,7 mg/l Los Altos - Arroyos Bajos y Tagoro La Resbala La Vera - Carril entre 0,7 y 1,5 mg/l La Victoria de Acentejo VILAFLO entre 0,7 y 1,5 mg/l La Escalona Jama menos de 0,7 mg/l Vilaflo</p>

Tabla 4.3. Concentraciones de fluoruro (mg/L) en las aguas potables de consumo público de Tenerife

4.4.1. Las soluciones generales al problema del fluoruro

Una comunidad con una concentración excesiva de fluoruro en el agua de abasto puede cumplir con los niveles mínimos exigidos de una o varias maneras:

- Uso de fuentes alternativas de agua con baja concentración de fluoruros
- Al mejorar el estado nutricional de la población en riesgo
- Mediante la eliminación de exceso de flúor

A) Fuentes alternativas de agua

Estas incluyen las aguas superficiales, aguas pluviales y las aguas subterráneas de baja concentración en fluoruro. Dado que el agua superficial a menudo está muy contaminada por contaminantes biológicos y químicos, no se puede utilizar para beber sin tratamiento y desinfección previos, por lo que puede ser demasiado cara y compleja para su utilización en las comunidades con bajos recursos económicos. El agua de lluvia suele ser una fuente de agua mucho más limpia y puede proporcionar, con un pequeño coste adicional una solución sencilla. El problema del agua de lluvia es, sin embargo, su limitada capacidad de almacenamiento y su desigual distribución en las comunidades o familias. En cuanto al agua subterránea, el hecho de que el fluoruro esté distribuido irregularmente en las mismas y su concentración se vaya modificando con el tiempo, tanto vertical como horizontalmente, implica que cada fuente tiene que ser probada de forma individual y es necesario hacer un control periódico, que no siempre es posible en las zonas rurales. Por lo tanto, la opción de utilizar fuentes alternativas de agua tiene sus propias limitaciones.

B) Una mejor nutrición

Los datos clínicos indican que la ingesta adecuada de calcio se asocia directamente con un menor riesgo de fluorosis dental (Dinesh, 1998). La vitamina C también protege contra el riesgo (Gandhi, 1993). Sin embargo, las medidas para mejorar el estado nutricional

de una población afectada puede ser un complemento eficaz de las soluciones técnicas del problema, pero en la práctica generalmente no son posibles.

C) Eliminación del exceso de fluoruro del agua

Es la única opción posible para superar el problema del exceso de fluoruro en el agua potable, cuando no existe la posibilidad de fuentes alternativas. Durante los años siguientes al descubrimiento del fluoruro como la causa de la fluorosis, se ha desarrollado una amplia investigación utilizando varios métodos para la eliminación de flúor del agua potable o aguas residuales. Estos métodos se basan en el principio de: adsorción (Raichur & Basu, 2001), intercambio iónico (Singh et al., 1999), precipitación-coagulación (Saha, 1993; Reardon & Wang, 2000), separación por membranas (Amer et al., 2001; Dieye et al., 1998), electrodiálisis (Adhikari et al., 1989; Hichour et al., 2000), etc.

Adsorción. Desde hace tiempo se han probado distintos materiales adsorbentes con objeto de descubrir un agente de eliminación de fluoruro de forma eficiente y económica. La alúmina activada, carbón activado, el fosfato tricálcico, el carbón de hueso, etc., son diferentes materiales adsorbentes que se pueden encontrar en la bibliografía. Los adsorbentes más utilizados son la alúmina y el carbón activo. La eficiencia de eliminación de fluoruro con alúmina activada se ve afectada por la dureza, la carga superficial y la relación entre la concentración de fluoruro total a la dosis de alúmina activada. El cloruro parece no afectar a la capacidad de eliminación de fluoruro por alúmina activada. El proceso está influenciado por el pH de la disolución, por lo que el pH debe estar entre 5,0 y 6,0, su eficacia para la eliminación de fluoruro se reduce después de cada regeneración.

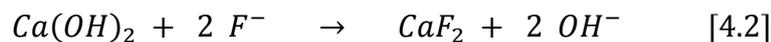
Mckee y Johnston (Mckee y Johnston, 1999), investigaron el uso de carbón activado, en polvo, para la eliminación de fluoruro logrando buenos resultados. El proceso también depende del pH, con buenos resultados sólo a un pH menor o igual a 3,0. Por lo tanto, el uso de este material es caro debido a la necesidad de ajustar el pH.

El intercambio iónico. El fluoruro se puede eliminar del agua de abasto con una resina intercambiadora de aniones fuertemente básica que contiene amonio cuaternario como grupo funcional. La eliminación se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente reacción:



Los iones de fluoruro sustituyen a los iones cloruro de la resina. Este proceso continúa hasta que todos los sitios en la resina están ocupados. La resina es entonces lavada con una disolución acuosa saturada de cloruro sódico. Los iones cloruro reemplazan a los iones de fluoruro y la resina queda preparada para iniciar de nuevo el proceso. La fuerza impulsora para la sustitución de los iones cloruro de la resina es la electronegatividad. La regeneración de la resina es un problema porque conduce a un residuo rico en fluoruro, que tiene que tratarse por separado antes de su eliminación final.

La coagulación-precipitación. La cal y el sulfato de aluminio (alumbre) son los coagulantes más utilizados. La adición de cal lleva a la precipitación de fluoruros como fluoruro de calcio insoluble y eleva el pH del agua hasta 11-12.



Puesto que sólo con la cal queda un residuo de 8.0 mg F⁻/ L, se utiliza la cal en combinación con el tratamiento de alumbre para asegurar la eliminación adecuada de fluoruro.

Procesos de membranas. Dentro de la tecnología de membranas para la potabilización del agua, cabe destacar varios procesos. Actualmente, los más usuales son la ósmosis inversa ("Reverse Osmosis, RO), la nanofiltración (NF) y la electrodiálisis (ED).

La nanofiltración, es un proceso que trabaja, debido a las características de las membranas, a una presión relativamente baja en comparación con la RO, y elimina principalmente la dureza del agua y parte de los iones monovalentes (para el fluoruro su rechazo puede ser bastante alto), además la permeabilidad de las membranas es mayor que las de ósmosis inversa. Por el contrario, RO 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 se ha documentado por muchos investigadores. Aunque existen varias técnicas convencionales de potabilización de agua, descritas anteriormente, que se están utilizando en la actualidad para resolver el problema de la contaminación de las aguas subterráneas, ninguna de ellas es una técnica fácil de usar y rentable debido a alguna o varias limitaciones y que tienen un largo período de recuperación económica. En los últimos años, el proceso de membranas por RO se ha convertido en la alternativa preferida para abastecer de agua potable sin plantear los problemas asociados con otros métodos convencionales.

Electrodialisis (ED). Consiste en el transporte preferente de iones a través de membranas permselectivas de intercambio iónico (aniónicas y catiónicas) bajo la influencia de un campo eléctrico, se utiliza principalmente para la desalinización de aguas salobres. Se ha encontrado que la electrodiálisis es factible cuando la concentración de sal en el agua no supera los 5 gramos por litro (Kalogirou, 2005), siendo generalmente más económico que la ósmosis inversa. Una amplia gama de iones salinos puede encontrarse como contaminantes disueltos en las aguas subterráneas (nitrato, fluoruro, etc.), el ion fluoruro puede alcanzar concentraciones que superan incluso los 20 mg/L.

Debido a la alta selectividad demostrada y los altos porcentajes de recuperación encontrados, así como los gastos en reactivos químicos para acondicionamiento relativamente bajos, la ED ha demostrado ser un método confiable y eficiente para la eliminación, tanto del nitrato como del fluoruro.

El desarrollo de nuevas membranas de intercambio iónico, para utilizar en ED, con mejor selectividad, menor resistencia al campo eléctrico, mayor resistencia química y mecánica, ha aumentado el interés de la ED en la eliminación de fluoruros, nitratos, etc., de aguas salobres (Banasiaka et al., 2007).

4.4.2. Soluciones y tecnología para la eliminación del flúor en Canarias

Se ha recorrido un extenso camino en la búsqueda de una solución a largo plazo para la eliminación del fluoruro en las aguas subterráneas con el fin de poder cumplir la normativa vigente en cuanto a la concentración de este compuesto en las aguas de consumo.

Es importante tener en cuenta que la concentración de fluoruro cambia según de dónde se extraiga el agua subterránea. Como se observa en la Tabla 4.3, el agua en los municipios de Tenerife tiene diferentes concentraciones de fluoruro y esto es un suceso que se produce alrededor del mundo. Con el paso del tiempo, esta concentración irá cambiando con total seguridad. Lo que hace necesario que la fuente alternativa de agua deba ser probada individualmente en cada caso y sometida a la realización de controles y sondeos rutinarios.

A priori y a simple vista, la solución más rápida sería encontrar una fuente alternativa de agua, con bajo contenido en fluoruro, que se pueda utilizar bien directamente o bien para mezclar con aguas de galería con alto contenido en fluoruro y así alcanzar los valores que marca la normativa vigente. Una de ellas podría ser el agua de lluvia, la cual es origen de agua limpia y prácticamente sin costo alguno. Pero el volumen intermitente debido a la estacionalidad de este fenómeno y a la orografía de Canarias y concretamente la de Tenerife la hacen inviable para poder surtir a la población de toda la isla (no posee ni ríos, ni lagos). En la Figura 4.5, se indica la pluviometría anual de Tenerife.

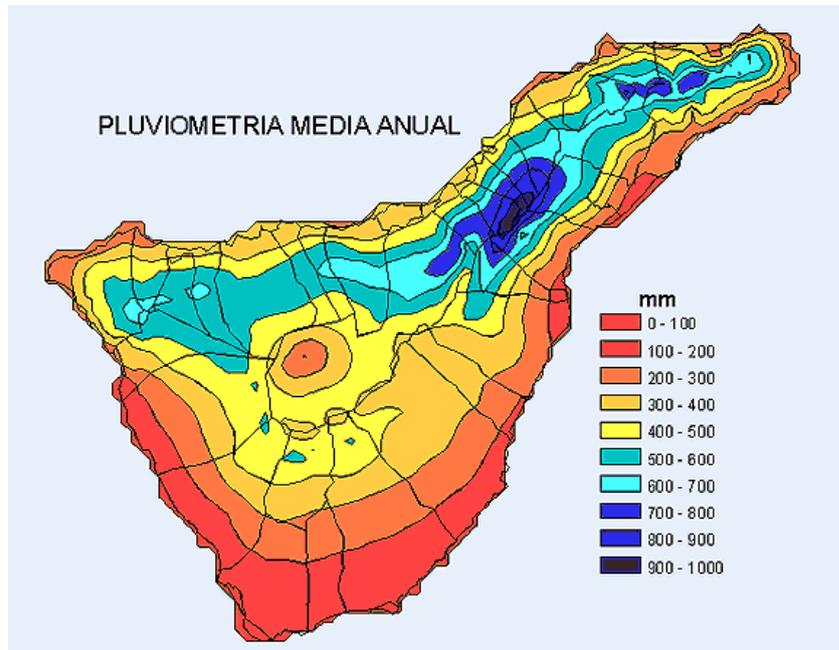


Figura 4.5. Pluviometría media anual en la isla de Tenerife (Consejo Insular de Aguas de Tenerife)

Debido a los inconvenientes para encontrar una fuente alternativa de agua (lluvia o pozos y galerías con bajo contenido en fluoruro), una de las soluciones que más fuerza ha adquirido es la eliminación del exceso de fluoruro disuelto en el agua. Los métodos que suelen ser más empleados para la potabilización del agua extrayendo el fluoruro de esta son:

- ✚ Utilización de membranas: procesos de ósmosis inversa y nanofiltración.
- ✚ Utilización de la Electrodialisis (ED), y
- ✚ Los procesos de adsorción

En este TFG, se propone la utilización de procesos de adsorción, empleando como adsorbentes:

- Carbón Activo
- Alúmina, y en un próximo futuro, el estudio de otros adsorbentes del tipo de arcillas naturales activadas mediante procesos químicos adecuados

4.5. Adsorción

La adsorción es un proceso fisicoquímico de gran importancia debido a sus múltiples aplicaciones en la industria química y en el trabajo de laboratorio. En general, la adsorción se utiliza para describir la unión de gases o sustancias disueltas a la superficie de un sólido (o interfases de líquidos). Es importante no confundir con la absorción, una pequeña guía puede ser la Figura 4.6.

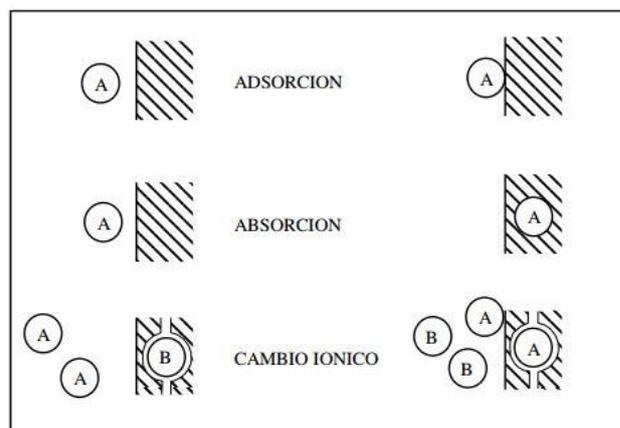


Figura 4.6. Diferencia entre adsorción, absorción e intercambio iónico

Se caracteriza por ser un proceso de separación y concentración de uno o más componentes basándose en la capacidad de ciertas sustancias sólidas de retener componentes, las más usuales son iones o moléculas de disoluciones puestas en contacto con dichos sólidos. Dentro de la adsorción hay dos mecanismos claramente diferenciados:

- Adsorción química
- Adsorción física

La adsorción química se da cuando las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie del sólido, lo que implica un enlace químico que es prácticamente irreversible. Salvando excepciones muy concretas y especializadas, la recuperación de una sustancia a través de este tipo de adsorción no es posible.

Si el componente que se adsorbe y el sólido interactúan por medio de fuerzas de Van der Waals, se dice que la adsorción es física. Ya que como consecuencia de esta interacción se establecen enlaces débiles entre ambos componentes. La energía de enlace es similar a la energía de atracción entre las moléculas de un líquido. Además, el aumento de la temperatura disminuye considerablemente la adsorción.

El proceso de la adsorción sucede en tres pasos: macrotransporte, microtransporte y la propia adsorción.

En el macrotransporte se produce el movimiento por convección y difusión de los solutos a través de la fase líquida hasta alcanzar la interfase sólido-líquido.

Mientras que en el microtransporte se produce la difusión de a través del sistema de macroporos del adsorbente hasta llegar a las zonas de adsorción que se hallan en los microporos. De este modo, la adsorción tiene lugar en la superficie del adsorbente.

Para el empleo de este proceso no es válido cualquier material, por lo que se han establecido unos criterios de selección para escoger el más adecuado. Los cuales son:

- | | |
|------------------------------|-----------------------------------|
| -Costes de operación | -Número de ciclos que soporta |
| -Coste del adsorbente | -Tamaño de partícula |
| -Facilidad de uso | -Relación de equilibrio entre las |
| -Capacidad de adsorción | fases |
| -Posibilidad de regeneración | |

Entre el gran abanico de materiales adsorbentes que se pueden utilizar para la eliminación del fluoruro por medio de este método se encuentran los siguientes: carbón activo, alúmina activada, calcita, arcilla, huesos, zeolitas, etc. Aunque actualmente, los más utilizados son el carbón activo y la alúmina activada.

En el último epígrafe de este apartado se hablará sobre el carbón activo como adsorbente del fluoruro en el agua. Por ser este material el objeto de estudio en este Trabajo Fin de Grado.

Dinámica de la adsorción

Un punto crítico durante este proceso es el conseguir condiciones estacionarias y estables, para que la concentración no varíe a lo largo del tiempo. Y de esta manera poderse llevar a cabo la adsorción en régimen estacionario. La cual requiere el movimiento en un flujo continuo del adsorbente y la disolución a través del sistema a una velocidad constante.

Se trabaja haciendo pasar la disolución a través de un lecho estático del material adsorbente, ya que de esta manera resulta más sencilla la operación a la par que más viable económicamente al no tener que estar transportando partículas sólidas en continuo.

Para ver el comportamiento del sistema, se va a tomar una disolución conocida de concentración Y_0 de soluto. Esta disolución va a pasar de forma continua a través de un lecho fijo de adsorbente, el cual se encuentra inicialmente libre de soluto.

La parte alta del lecho es la que primero entrará en contacto con la disolución, por lo que comenzará a adsorber rápidamente el soluto, aunque si aún quedasen algunas partículas del soluto que hubieran escapado de la capa superior, serán adsorbidas en su totalidad por las capas que se encuentran a continuación. En los momentos iniciales, el caudal que se recoja a la salida del lecho debe encontrarse prácticamente libre de soluto. Pero esto solo dura un pequeño instante de tiempo, ya que como la disolución sigue fluyendo a través del lecho y entrando por las capas superiores, estas se irán saturando conforme pase el tiempo.

Como consecuencia de este hecho, la zona de adsorción se irá desplazando hacia abajo como una onda con una velocidad más lenta que la velocidad lineal que lleva la fase líquida a través del relleno. Llegará un punto en el que la zona de adsorción alcance el fondo del lecho, provocando así un repentino aumento de la concentración del soluto en la fase líquida

a la salida del sistema. Esto quiere decir que se ha alcanzado el punto de ruptura o “breakpoint” (en ausencia de datos se suele tomar como concentración de ruptura un 5 % de la concentración a la entrada o el valor límite que marque la legislación vigente en el caso de los contaminantes). A partir de este punto, la concentración del soluto a la salida no deja de aumentar hasta que llegue a ser prácticamente el valor que tiene a la entrada, saturando plenamente el lecho (en ausencia de datos se suele tomar como concentración de saturación un 90 – 95 % de la concentración de entrada).

A la zona de la curva donde la concentración de la salida se encuentre entre el punto de ruptura o “breakpoint” y la saturación, se denomina “curva de ruptura”. En la Figura 4.7 se muestra el comportamiento típico de una curva de ruptura.

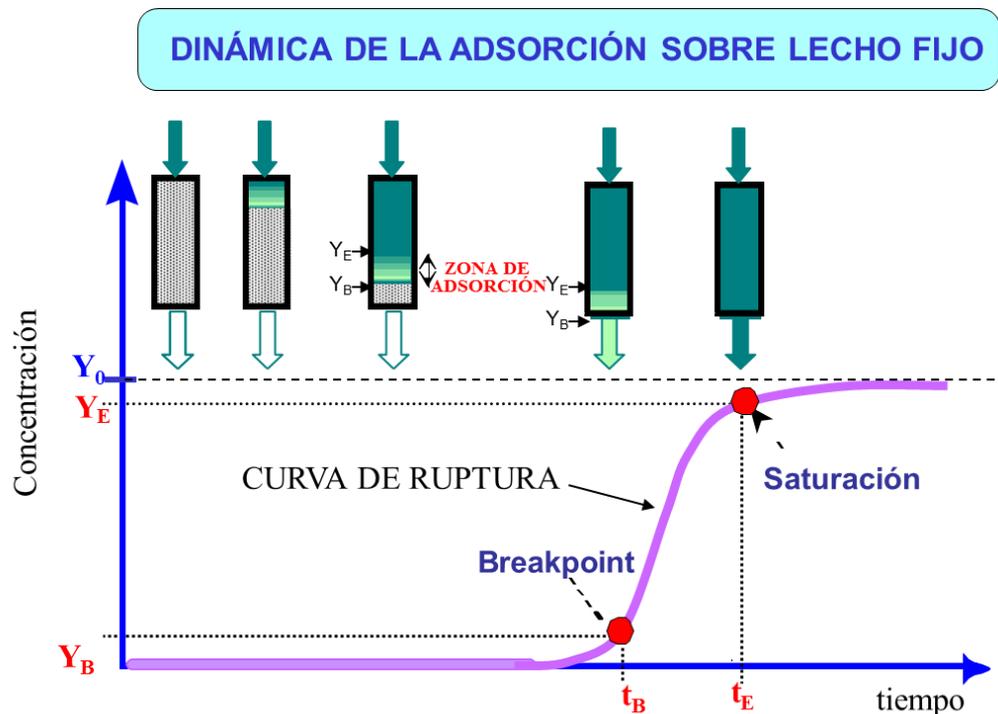


Figura 4.7. Curva de adsorción sobre un lecho fijo

Diferentes factores, como pueden ser la velocidad del proceso de adsorción, la velocidad del fluido, la concentración del soluto en la alimentación o la profundidad del lecho influyen para modelar la forma de la curva de ruptura y el momento en el que esta aparece.

Por lo general, el aspecto que presentan las curvas de ruptura es el anterior, en forma de "S". Esto no quiere decir que siempre aparezcan así, pueden ser también escalonadas. Además de que pueden ser más o menos planas dependiendo de los factores anteriormente nombrados. La imagen presenta un caso ideal, ya que se puede apreciar claramente el punto de ruptura, mientras que en otras situaciones no se encuentra tan definido.

Se denomina zona de adsorción (ZDA), aquella altura de lecho en la cual existe un cambio en la concentración del soluto en la fase líquida, de Y_E a Y_B .

A medida que se van saturando las capas superiores del lecho adsorbente, la ZDA se irá desplazando hacia abajo, hasta que se produzca la saturación del lecho. Para que se forme la ZDA es necesario que se produzca un tiempo mínimo de contacto entre la fase líquida con el soluto y el material adsorbente. Si el tiempo de contacto en la columna fuera demasiado corto, la ZDA será mayor que la profundidad del lecho. Siendo así imposible de eliminar el soluto disuelto ya que se necesitaría una columna más larga o un lecho más profundo para poder adsorber el contaminante disuelto.

Equilibrio de adsorción

El equilibrio se alcanza cuando se agota la capacidad de adsorción del material adsorbente, esto quiere decir que las velocidades de adsorción y desorción se igualan. De tal forma, que se puede conocer la capacidad teórica de adsorción de un soluto contaminante por medio de un lecho adsorbente a través de su isoterma de adsorción.

Actualmente, los métodos y fórmulas más empleados para estos cálculos son los desarrollados por Freundlich y Langmuir.

-Isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad [4.3]$$

dónde:

- q_e = cantidad de soluto adsorbida por peso de adsorbente, (mg/g).
- K_f, n = constantes empíricas
- C_e = concentración de equilibrio del adsorbato en disolución (mg/L)

Para obtener los valores de las constantes empíricas anteriores, es necesario representar q_e frente a C_e . De manera que para poder realizar esta representación, hay que linealizar la expresión previa:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad [4.4]$$

-Isoterma de Langmuir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{b} \quad [4.5]$$

dónde:

- q_e = cantidad de soluto adsorbida por peso de adsorbente, (mg/g).
- q_0, b = constantes empíricas.
- C_e = concentración de equilibrio del adsorbato en disolución, (mg/L).

La cual se desarrolló acogiendo las siguientes hipótesis:

- ✓ El soluto adsorbido forma una capa monomolecular
- ✓ En el equilibrio, la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción desde la superficie

Al igual que para la isoterma de Freundlich, en la de Langmuir también es necesario representar. En este caso $1/q_e$ frente a $1/C_e$.

En la Tabla 4.3 se muestran las principales características técnicas de las metodologías basadas en los fenómenos de adsorción dependiendo del material empleado como adsorbente.

Adsorbente	Dosis/Capacidad	pH trabajo	Ventajas	Limitaciones	Coste
Carbón vegetal	300 mg F/Kg	7	Disponibilidad local	Requiere lavado con KOH	Bajo-medio
Zeolitas	100 mg F/kg	-		Poca capacidad	Alto
Arcilla	80 mg F/kg	-	Disponibilidad local	Proceso lento y baja capacidad	Bajo
Carbón activo	Variable	<3		Grandes cambios de pH. Muchas interferencias	Alto
Defluoron 2	300 mg F/kg	-		Eliminación de productos químicos de la regeneración de las resinas. Interfiere la alcalinidad	Medio
Alúmina activada	1200 g F/m ³	5.5	Eficaz proceso establecido	Necesita operarios entrenados. Material no siempre disponible	Medio
Huesos	900 g F/m ³	>7	Disponibilidad local	Puede producir sabor. Se degenera. No siempre aceptado	Bajo
Cenizas de huesos	100 g F/m ³	>7	Disponibilidad local. Alta capacidad	Material no siempre aceptado	Bajo

Tabla 4.3. Características de las principales tecnologías basadas en la adsorción

Adsorción con alúmina activada

La alúmina activada (Al₂O₃) es una forma granular de alúmina, que proviene del óxido de aluminio tratado térmicamente (calentamiento a 800 °C). Según el tratamiento que se le

haya aplicado, su área superficial será entre los 200-300 m²/g lo cual le confiere un gran número de sitios activos donde darse la adsorción.

La alúmina activada se usa de tal forma que se hace pasar agua que contenga fluoruro u otros contaminantes disueltos a través de un lecho fijo de este material, donde se llevará a cabo el proceso de adsorción.

Después de someterse a este tratamiento, el agua será apta para su consumo ya que se habrá adsorbido el fluoruro disuelto en ella. Pero para que la adsorción sea efectiva hay que trabajar en un rango de pH óptimo que se encuentra en 5.5. Por lo que será necesario utilizar un ácido para reducir el pH del agua hasta este valor.

Uno de los problemas que afronta este método es la saturación del lecho, por lo cual debe regenerarse constantemente para que el proceso siga siendo efectivo. Ya que si no habría que sustituir periódicamente el lecho para que no decrezca la adsorción. Además, llegado el caso de la saturación y sin regeneración ni cambio del lecho, este tenderá a liberar fluoruro en el agua en lugar de eliminarlo de ella.

Para la regeneración, el tratamiento más habitual que se suele aplicar es hacer pasar una disolución de sosa cáustica (NaOH) a través de la alúmina. Es muy importante el postratamiento de la disolución resultante, ya que es muy contaminante por su elevada concentración en fluoruro.

4.6. Carbón activo como adsorbente

El carbón activado es un sólido poroso versátil, relativamente estable, con alta área superficial y con una estructura de microporos que no constituyen marcadas barreras de difusión aún bajo condiciones granulares compactas (Valencia Ríos, 2013).

El carbón activado tiene un gran número de capilares dentro de las partículas de carbono. La superficie total disponible para la adsorción de soluto incluye las superficies de los poros, así como la superficie externa de las partículas. De hecho, el área superficial de poro es mucho mayor que la superficie externa de las partículas y la mayor parte de la adsorción se produce en las superficies de los poros. La relación de la superficie total de la masa de carbón activado es muy grande (Hung et al., 2005).

En la Tabla 4.4 se pueden apreciar algunas de las características de carbones activos comerciales.

Propiedades de diferentes carbones activos comerciales				
	ICI America Hydrodarco 3000 (Lignito)	Calgon Filtrasorb 300 (8 x 30) (Bituminoso)	Westvaco Nuchar WV-L (8 x 30) (Bituminoso)	Witco 517 (12 x 30) (Bituminoso)
Área superficial (m ² /g) (BET)	600-650	950-1050	1000	1050
Densidad aparente (g/cm ³)	0.43	0.48	0.48	0.48
Densidad, después de lavado y secado (lb/ft ³)	22	26	26	30
Densidad real (g/cm ³)	2.0	2.1	2.1	2.1
Densidad de partícula (g/cm ³)	1.4-1.5	1.3-1.4	1.4	0.92
Coefficiente de uniformidad	1.7	1.9 o menos	1.8 o menos	1.44
Volumen de poro (g/cm ³)	0.95	0.85	0.85	0.60
Diámetro medio de partícula (mm)	1.6	1.5-1.7	1.5-1.7	1.2

Tabla 4.4. Propiedades de diferentes carbones activos comerciales (Hung et al., 2005)

Es un material que se puede obtener de diferentes compuestos de partida, aunque depende de la técnica de activación que se le aplique a este. Por lo general, los métodos de activación suelen ser dos:

- Activación física o del vapor: el material de partida que se haya elegido, se carboniza y se trata con una mezcla de gases de combustión y vapor de agua a una alta temperatura.
- Activación química: es necesario utilizar un agente deshidratante, que suele ser un ácido, el cual se mezcla con la materia prima y es sometido a un tratamiento a temperaturas moderadas. El ácido que se vaya a utilizar es necesario considerarlo porque después del tratamiento, pueden seguir quedando impurezas en el carbón aunque este haya sido sometido a un lavado o a varios.

Uno de los principales problemas que presenta el carbón activo de usarse como adsorbente es que se satura y es necesario regenerarlo. Por lo que encontrar el método más eficaz para que la utilización de este compuesto sea rentable es muy importante. Los métodos utilizados se basan en:

- Extracción del adsorbato mediante un ácido, la utilización de este método a la temperatura de 100 °C y un pH elevado puede causar la pérdida de hasta un 1% del carbón.
- Regeneración por vía térmica.

Para resumir algunas de las técnicas nombradas anteriormente y otras encontradas, se ha realizado una tabla comparativa con la cantidad de fluoruro que son capaces de eliminar, sus ventajas y desventajas, algunas de ellas extraídas de (Meenakshi et al., 2006):

Método	Ventajas	Desventajas
Coagulación-Precipitación con cal	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Método sencillo ▪ Bajo costo ▪ Productos fáciles de obtener ▪ Técnica muy eficaz en zonas rurales 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Necesidad de aumentar el pH ▪ Gestión de los residuos ▪ Proceso no automatizado ▪ Alto coste de mantenimiento
Adsorción con alúmina activada	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Muy selectiva para el fluoruro 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Necesidad de pretratamiento ▪ Se requiere un ácido y una base para su regeneración ▪ Gestión de los residuos
Ósmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Muy buena eficiencia 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pretratamiento del agua ▪ Cambio de membrana ▪ Gestión de los residuos (rechazo)
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Técnica selectiva de iones 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Costo alto del tratamiento ▪ Regeneración ▪ Gestión de los residuos
Adsorción con carbón activo	<ul style="list-style-type: none"> ▪ El proceso es rentable 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Necesidad de regeneración del lecho
Procesos con membranas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alta eficacia en la eliminación de iones ▪ Mantenimiento relativamente bajo ▪ La vida de la membrana suele ser larga ▪ Amplio rango de pH de trabajo 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Acondicionamiento posterior ▪ Corrección del pH del agua producida ▪ Gestión de los residuos (salmuera)

Tabla 4.5. Comparación de los diferentes métodos de eliminación de fluoruro

4.7. Normativa sobre la potabilidad del agua

El flúor es un compuesto común en las aguas, pero en estos momentos la atención recae sobre sus derivados, entre los que se encuentran los fluoruros. Estos se encuentran considerados como “no clasificables como carcinógeno para los seres humanos” (Grupo 3) en el esquema de clasificación de la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, 1987).

Esto no quiere decir que estos compuestos no sean dañinos para la salud ni mucho menos. La OMS recomienda un valor de referencia de fluoruro en el agua potable de 1.5 mg/l. Aunque de igual modo, señaló que para el futuro establecimiento de las normas internacionales relacionadas con el fluoruro es de gran importancia tener en cuenta las condiciones climáticas, la ingesta de agua y la ingesta de flúor a través de otras fuentes (por ejemplo, los alimentos).

La puntualización sobre las condiciones climáticas venía precedida por declaraciones de la OMS en 1984, sugiriendo que en poblaciones con un clima caluroso la concentración deseable de fluoruro en el agua se encontrase por debajo de 1 mg/l. Mientras que si el clima fuese frío, podría llegarse a los 1.2 mg/l. Esta diferencia se establece porque la ingesta de agua en lugares con temperaturas más altas es mayor ya que la transpiración aumenta.

De este modo, en España la normativa vigente que controla la concentración de fluoruro en el agua de consumo es el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

MATERIALES Y MÉTODOS

5. Materiales y métodos

5.1. Descripción de las instalaciones experimentales

Durante el desarrollo del trabajo que se presenta, se realizaron tres experiencias diferentes:

- Utilización de carbón activo en discontinuo
- Utilización de carbón activo en continuo
- Utilización de alúmina activada en continuo

Tratamiento previo del carbón activo

El carbón activo necesitó un tratamiento previo de acondicionamiento. Ya que contaba con un tamaño a escala mesh de entre 8-20, lo que equivale a unos 0,833-2,362 mm. Por lo que había partículas de tamaños muy dispares. Para ello, se decidió moler el carbón con un mortero de cristal para su posterior tamizado en diferentes fracciones. Fueron las siguientes:

- ❖ Partículas de $D > 2$ mm. Estas se aprovecharon para volver a molerlas e intentar adecuarlas a un tamaño óptimo.
- ❖ Partículas $2 > D > 1$ mm. Este fue el tamaño que se consideró óptimo para la utilización del carbón. No son demasiado grandes y no tan finas como para poder pasar a través de la placa porosa.

- ❖ Partículas $1 > D > 0,5$ mm
- ❖ Partículas $D < 0,5$ mm

Una vez se llevó a cabo el tamizado, se seleccionó el tamaño de la partícula adecuado, el carbón fue lavado y secado. Ya que en análisis previos que se llevaron a cabo de las muestras recogidas, aparecía una gran cantidad de sulfatos que antes no se encontraban, y al tratarse de agua ultra pura con la que se estaba trabajando, se llegó a la conclusión de que provenían del carbón activo. Por lo que para retirarlos, el carbón fue lavado durante 2 horas, en agitación con agua de la pureza anteriormente referida y realizándose varios cambios de esta para una mayor limpieza. Posteriormente se secó a 110 °C en la estufa, durante 24 horas.

5.1.1. Eliminación del flúor del agua. Estudio con carbón activo en discontinuo

Para la realización de esta experiencia se utilizó un agitador magnético IBX H03D series que además contaba con una placa de cerámica para poder aplicar calefacción, la cual no se usó para el transcurso del experimento. Gracias a esto, se pudo mantener la velocidad de agitación constante y controlada a lo largo de todo el ensayo.



Figura 5.1: agitador magnético IBX H03D series

Con el objetivo de conocer el comportamiento y el carácter adsorbente del carbón activo, se realizaron diferentes experimentos. Las variables principales que se modificaron fueron la concentración de fluoruro en la disolución inicial, trabajando para concentraciones de 5, 10 y 20 mg F⁻/L y la cantidad de carbón activo por litro de disolución, las cuales fueron de 5 y 10 g/L

respectivamente. La velocidad de agitación se mantuvo constante en todos los experimentos a 350 rpm.

El método de trabajo fue el siguiente: se extraía de la disolución madre (1000 ppm de F^-) ya preparada la cantidad necesaria para alcanzar las concentraciones deseadas. Se partía de un litro de disolución con la concentración de fluoruro fijada, luego se dividía en dos vasos de precipitados de 1 litro de capacidad cada uno, siendo el volumen total de cada muestra de 0,5 L. A lo largo de las experiencias se trabajó por duplicado, para poder contrastar los resultados obtenidos.

De la misma forma se actuaba para la cantidad de carbón activo, se pesaban los 5 o 10 gramos respectivamente, luego se dividían en cantidades equitativas para cada muestra. Resultando 2,5 y 5 g/L para las muestras anteriores de 0,5 L.

Una vez preparadas las disoluciones y teniendo las cantidades de carbón activo se procedía a su mezcla. Pero antes de esto, se tomaba la primera muestra del experimento para corroborar que la concentración de partida era la adecuada y poder observar la disminución sufrida a lo largo del tiempo.

Las experiencias tuvieron una duración de 4 horas, en las cuales se iban extrayendo 15 mL de muestra cada media hora. Lo obtenido después de cada extracción se filtraba a vacío para dejar la muestra totalmente acondicionada para introducirla en el cromatógrafo iónico y que este no sufriese ningún daño por las pequeñas partículas de carbón que pudiesen quedar en la disolución.

Además, durante esta etapa de la experimentación se llevó a cabo un estudio de la variación del pH frente al tiempo. En el cual se preparó un litro de agua ultra pura y se puso en contacto con una cantidad de 2,5 g de carbón activo. El experimento se realizó durante 2,5 h, en las cuales el tiempo de muestreo varió. Durante los primeros 10 minutos del ensayo, se tomaron muestras cada minuto. Luego cada 5 minutos hasta alcanzar los 40 minutos. Y por último, cada 30 minutos hasta alcanzar el tiempo final establecido.

5.1.2. Eliminación del flúor del agua. Estudio en continuo con carbón activo

Para el estudio de la eliminación de fluoruro en continuo mediante adsorción con carbón activo, se utilizó una columna de vidrio de 61,3 cm de altura total pero de 50 cm de altura hasta la placa porosa donde descansaba el adsorbente, el diámetro interno de la columna era de 2,91 cm.

El montaje de la instalación experimental al completo se muestra en la Figura 5.2, la cual cuenta con un tanque de alimentación, un frasco de nivel, una bomba peristáltica, un rotámetro de agua, una llave de 3 pasos para la recogida de muestra y un depósito para el agua tratada. Además de las diversas conducciones por las que circula el agua a través de la instalación.

Para el comienzo de las experiencias, se cargaba la columna con carbón activo hasta alcanzar la altura de lecho correspondiente y se llenaba el tanque de alimentación con la disolución a tratar, de concentración conocida y a temperatura ambiente. Se abría la llave de paso del depósito y se encendía la bomba peristáltica que impulsaba el líquido hasta el frasco de nivel. En este momento la conducción que surte a la columna se mantenía cerrada hasta que el frasco de nivel se encontrara totalmente lleno y comenzara a rebosar por su vertiente central. Alcanzado este punto, se abría lentamente la toma para que la columna se fuera llenando por su parte superior a una velocidad pausada y constante por gravedad, esto impedía que el lecho se enturbiara y no quedase uniforme.

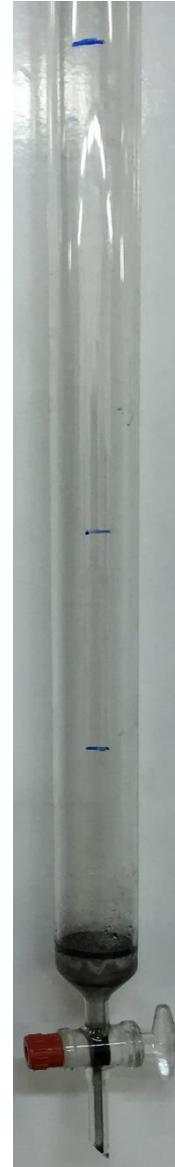


Figura 5.2: columna utilizada para la adsorción con CA

El caudal se controlaba mediante el rotámetro de agua, de esta manera se aseguraba que la cantidad de disolución que pasaba a través del lecho es la correcta, donde se lleva a cabo el proceso de adsorción a una velocidad constante. Una vez terminase de atravesar la columna y superar el rotámetro, se recogía la muestra en la llave de 3 pasos.

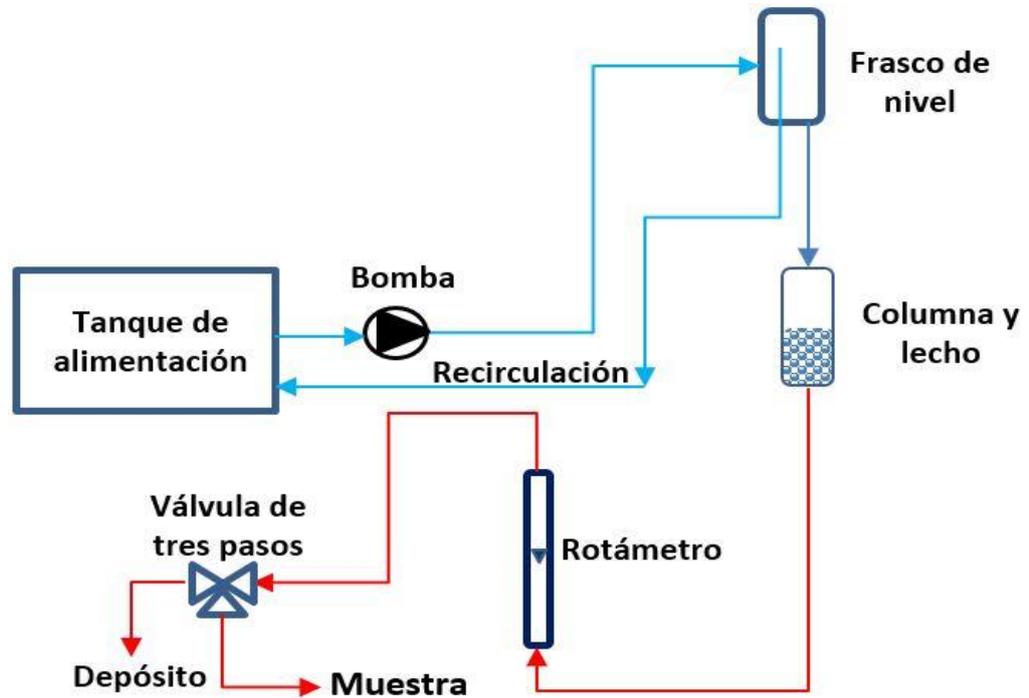


Figura 5.3: esquema de la instalación experimental para la adsorción de fluoruro con CA en continuo

Las diferentes operaciones que se llevaron a cabo en la columna para el estudio de la adsorción del fluoruro con carbón activo, modificando tres variables esenciales como son la altura del lecho, el caudal de disolución y la concentración de fluoruro en el agua se pueden resumir de la siguiente forma:

Concentración F ⁻ (mg/l)	Caudal (ml/min)	Altura de lecho (cm)
5	10	10
		20
		40
10	10	10
		20
		40

Tabla 5.1: experimentos realizados para la eliminación de fluoruro con CA en continuo

Durante la experimentación en continuo se tuvieron que ir resolviendo diferentes problemas surgidos a lo largo de cada ensayo.

Uno de los principales fue cómo distribuir el líquido mientras la columna se estuviera llenando para que este no crease una distorsión en la capa superficial del lecho y que se formasen caminos preferenciales por los que este pudiera circular, dejando zonas del lecho desactivadas.

Para solventar este inconveniente se diseñó una placa redonda de metacrilato con muchos orificios que descansase sobre el lecho para que el líquido pudiese atravesarla de una manera uniforme. Pero a la hora de utilizarla, esta placa debía tener un diámetro menor al de la columna para poder recuperarla y así cambiar la altura del lecho, esto hacía que no se ajustase totalmente a la columna y al llenarla con agua flotase. Por lo que el carbón activo quedaba en suspensión, sin conseguir el efecto deseado.



Figura 5.4: placa de metacrilato

Por lo que la solución adoptada para no perturbar la superficie del lecho fue incorporar un tubo de vidrio que llegase prácticamente hasta la parte superior de este. De tal manera que la operación de llenado de la columna se llevase a cabo a una velocidad de flujo baja para no producir el efecto dañino anteriormente nombrado. Pero seguía produciéndose la suspensión del carbón, aunque en menor medida. Sin embargo, una vez pasados los minutos iniciales este decantaba y se depositaba sobre la superficie del lecho.

Aunque la operación en la que más problemas surgieron fue con 40 cm de lecho de carbón activo, ya que por muy despacio que se realizase el llenado de la columna, el aire que quedaba en su interior no era capaz de salir correctamente. Lo que propiciaba que se formasen pequeños espacios vacíos a lo largo de toda la columna. Provocando así una mala

circulación del fluido y empeorando la adsorción del lecho. Haciendo imposible realizar la experiencia.

Rotámetro

Siendo una de las variables a controlar, el caudal de filtrado, era importante tener la mayor exactitud posible en su medida y control. Para ello se instaló un rotámetro de agua de la marca AALBORG modelo PMR1-016361 a la salida de la columna

Este caudalímetro es capaz de mostrar un rango de caudales comprendidos entre los 0-40 ml/min.



Figura 5.5: rotámetro de agua de la marca AALBORG modelo PMR1-016361

5.1.3. Eliminación del flúor del agua. Estudio en continuo con alúmina activada



En el estudio de la eliminación de fluoruro mediante alúmina activada en continuo, se utilizó una instalación diferente a la del estudio con carbón activo. En esta disposición, la columna de vidrio contaba con una altura total de 68 cm y una altura hasta el lecho de 65,8 cm, mientras que su diámetro interno correspondía a 1,10 cm.

Los elementos de los cuales estaba compuesta la instalación fueron una bomba peristáltica, un tanque de alimentación, un depósito para el agua tratada y un pequeño trozo de esponja a modo de soporte para el lecho.

La dinámica de operación para estas experiencias fue prácticamente la misma que para el carbón activo. Salvando las pequeñas diferencias que se tuvieron que realizar en el montaje de la instalación, ya que a la hora de llenar la columna con el lecho y cargarla con agua, la pérdida de carga que ofrecía el lecho era muy grande. Por lo que la diferencia de altura que producía el frasco de nivel no era suficiente para vencerla, de tal manera que el caudal de filtrado era muy bajo e imposible de trabajar con él. Como consecuencia se sustituyó el frasco de nivel y se conectó directamente la bomba peristáltica a la columna para comprobar si la presión ejercida por esta era capaz de producir mayores caudales de filtrado, efectivamente lo conseguía.

Figura 5.6: columna usada en la adsorción con alúmina

Para facilitar el montaje se prescindió del rotámetro instalado anteriormente, siendo la medida del caudal de forma manual. Gracias a una probeta de 10 mL y un cronómetro se podía cuantificar la cantidad de filtrado por minuto. Si la cantidad era correcta se mantenía la potencia de la bomba mientras

que si el caudal fuera excesivo o menor se tendría que actuar para llevar el flujo al punto de consigna requerido.

El montaje final de la instalación se puede observar en la Figura 5.7.

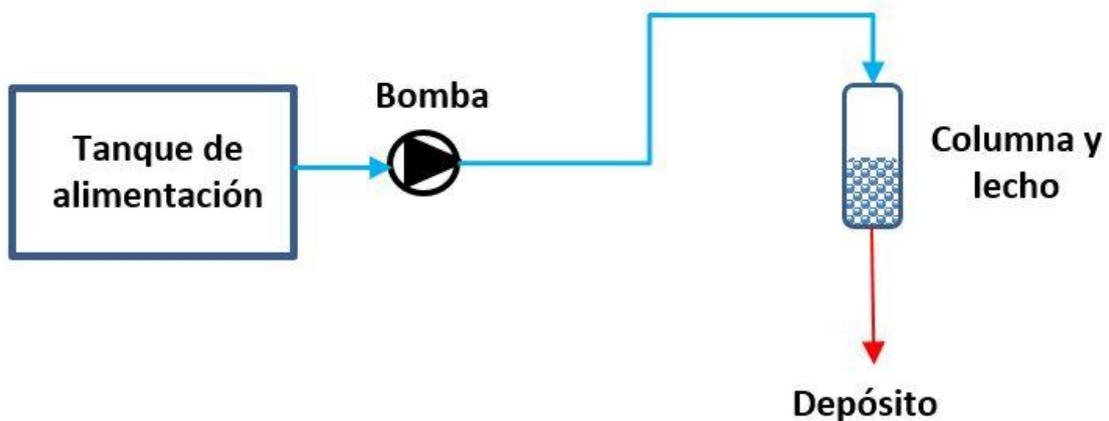


Figura 5.7: esquema de la instalación experimental para la adsorción de fluoruro con alúmina activada en continuo

Activación de la alúmina

Antes de poder utilizar la alúmina como adsorbente, esta tuvo que ser sometida a un proceso de activación.

La activación 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 ultra pura 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 ultra pura 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 .

5.2. Métodos analíticos

5.2.1. Medida del pH

La medida del pH se realizó mediante el método electrométrico 4500-H+ B del Standard Methods (APHA, 2005). Para realizar dichas mediciones se utilizó el valorador 716 DMS Titrino de la marca comercial Metrohm. Para evitar errores experimentales que pudieran producirse al tomar los datos, el medidor de pH se calibró periódicamente con el fin de que estos errores no se materializasen.

5.2.2. Cuantificación de la cantidad de flúor en el agua. Cromatografía iónica

El dispositivo utilizado para la determinación de la concentración de fluoruro en el agua tratada ha sido el cromatógrafo iónico Methrom 882 Compact IC plus. Siendo uno de los sistemas más avanzados dentro del campo de la cromatografía iónica, posee un amplio

rango de medida y bajo valor de límite de detección. Además, se encuentra dotado de un software de cromatografía que controla todos los componentes del sistema

En la Figura 5.8 se pueden distinguir las partes de las que consta el equipo.

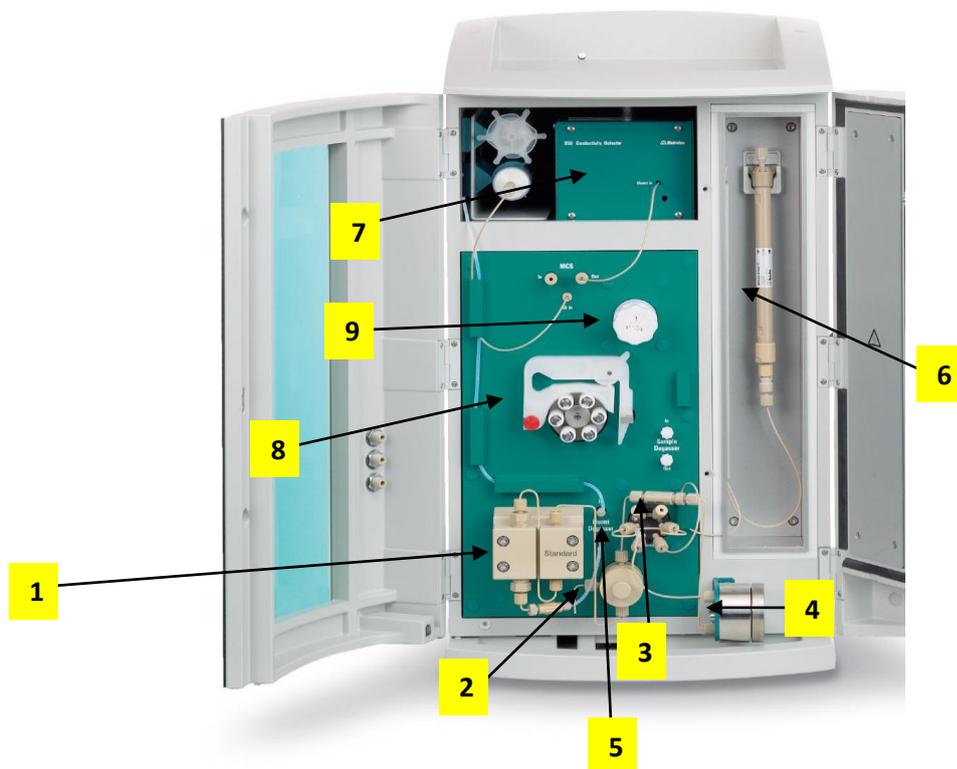


Figura 5.8: cromatógrafo Methrom 882 Compact IC plus. 1. Bomba de alta presión, 2. Válvula de purga, 3. Filtro inline, 4. Amortiguador de pulsaciones, 5. Válvula de inyección, 6. Columna, 7. Cámara del detector de conductividad, 8. Bomba peristáltica, 9. MSM

Las determinaciones de las concentraciones se han llevado a cabo siguiendo la Norma Española UNE-EN ISO 10304-2 sobre la Calidad del Agua, Determinación de aniones y cationes disueltos por cromatografía iónica en fase líquida.

5.3. Productos químicos utilizados

Durante el presente trabajo se utilizaron diferentes productos químicos, tanto para la preparación de la disolución de fluoruro sódico como para la activación de la alúmina. En la Tabla 5.2 se encuentra la relación de los reactivos utilizados.

Reactivo	Nomenclatura	Pureza	Marca
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	95-98%	Panreac
Fluoruro de sodio	NaF	99%	Merck
Hidróxido de sodio	NaOH	98%	Panreac
Alúmina	Al ₂ O ₃	-----	Merck
Carbón activo	-----	-----	Sigma-Aldrich

Tabla 5.2: relación de los reactivos usados durante el trabajo

5.3.1. Carbón activo

El carbón utilizado durante los diferentes ensayos que se llevaron a cabo proviene de la casa comercial Sigma-Aldrich, con un tamaño de partícula entre 8-20 mesh.

Un análisis realizado por el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna aportó que el carbón activo con el cual se trabajó posee un área superficial de 981.9 m²/g y un volumen total de poros de 0,504 cm³/g con un diámetro 405,9 Å.

5.3.2. Alúmina activada

El tipo de alúmina que se ha usado para los diversos estudios fue óxido de aluminio activo 90, de la casa comercial Merck. Es un polvo de aspecto blanco con un tamaño de partícula inferior a 200 μm .

5.4. Preparación de disoluciones

5.4.1. Patrón de flúor

En las diferentes experiencias realizadas, se trabajó con aguas sintéticas preparadas. Para ello fue necesario preparar un patrón de flúor de 1000 ppm F^- .

El procedimiento que se llevó a cabo para la preparación de dicho patrón fue el pesar 2,2 g de NaF, que luego se disolvieron en agua ultra pura. Una vez se hubieran disuelto totalmente, se vertieron en un matraz de un litro de capacidad el cual se enrasó con agua de la misma pureza. La disolución resultante se guardó en un recipiente debidamente identificado para sus usos posteriores.

Al tener que trabajar con concentraciones lo más exactas posibles, fue necesario verificar que no se hubiese cometido ningún error a la hora de preparar el patrón y que este contenía la concentración adecuada. Para ello se tomaron varias muestras que fueron diluidas en diferentes proporciones para su comparación y posterior comprobación mediante cromatografía iónica.

5.4.2. Preparación de la disolución de fluoruro sódico

El agua empleada en cada experiencia era diferente, por lo que cada vez que se fuese a realizar una de ellas era necesario preparar la disolución con la concentración correspondiente. Con el fin de que solo se encontrase presente el ion fluoruro.

El procedimiento que se siguió para preparar las diferentes disoluciones fue el de ir extrayendo distintas cantidades del patrón de flúor preparado anteriormente. Las cantidades necesarias que se extraían se calculaban mediante la Fórmula [5.1], dependiendo de la concentración que se quisiera obtener.

$$V \cdot C = V' \cdot C' \quad [5.1]$$

Sabiendo la concentración de partida y la final, además del volumen de disolución que se quería preparar (en todas las experiencias realizadas se prepararon 10 litros de disolución). Despejando se obtenía el volumen que era necesario extraer de patrón para luego mezclarlo con la cantidad correspondiente de agua ultra pura hasta llegar al volumen final fijado. El agua ultra pura se obtuvo del Purificador de Agua Milli-Q, Q-Pod de la casa comercial Millipore.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6. Resultados y discusión

El estudio del proceso de adsorción de fluoruro por carbón activo (CA) se ha llevado a cabo tanto de forma discontinua (datos de equilibrio), como en continuo (obtención de curvas de ruptura y tiempos de operación).

6.1. Estudio en discontinuo

Se han realizado dos series de experimentos de 5 y 10 g/L de carbón activo, a temperatura ambiente (20-21 °C). Con cada concentración de CA se utilizaron tres concentraciones de fluoruro 5, 10 y 20 mg F⁻/L y dos muestras para cada una de ellas. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas A1_1a y b hasta A1_6a y b del Anexo 1. A partir de ellas se ha hecho un estudio de:

- La evolución del pH;
- Efecto del tiempo de contacto-cinética-difusión intrapartícula, e
- Isotermas de adsorción - datos de equilibrio (modelos).

6.1.1. Análisis de la evolución del pH de la disolución de fluoruro sódico en presencia de carbón activo

A partir de los datos experimentales se ha obtenido el valor medio del pH, para cada una de las series (5 y 10 g CA/L) y las tres concentraciones de fluoruro. Los resultados se indican en las Tablas A1.7 y A1.8 del Anexo 1. Se ha encontrado que, para una determinada concentración de carbón activo, el pH de la disolución evoluciona de manera independiente de la concentración inicial de fluoruro sódico, Figuras 6.1 y 6.2. Se observa que partiendo de un valor de pH inicial en torno a 6 se produce en los primeros 25 – 40 minutos un salto hasta un valor por encima de 8,5 evolucionando posteriormente hacia un valor asintótico.

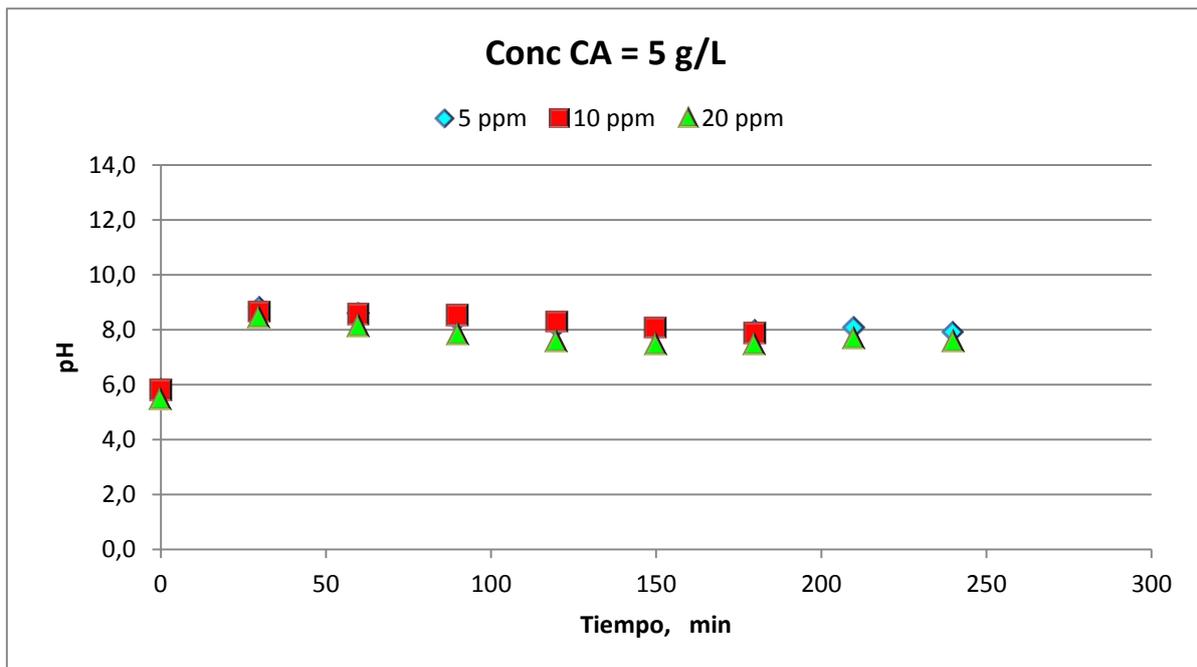


Figura 6.1. Evolución del pH de la disolución de fluoruro sódico para concentraciones iniciales de 5; 10 y 20 mg F⁻ /L, Carbón Activo 5 g/L.

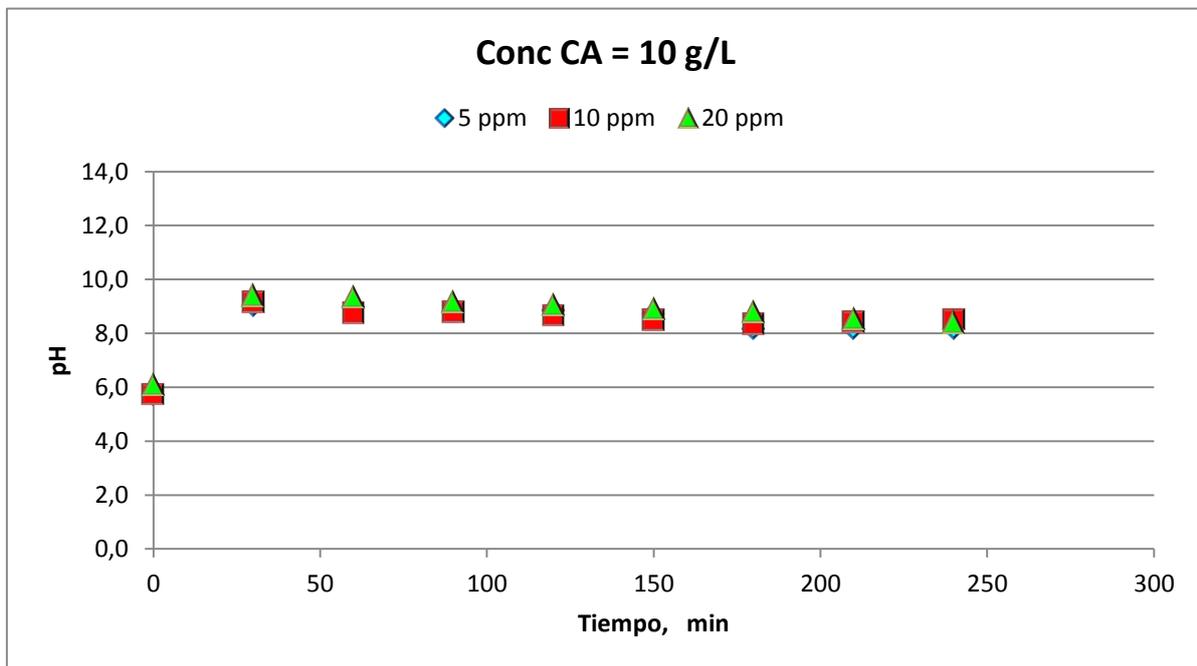


Figura 6.2. Evolución del pH de la disolución de fluoruro sódico para concentraciones iniciales de 5; 10 y 20 mg F⁻ /L, Carbón Activo 10 g/L.

Calculando los valores medios del pH, para cada uno de los tiempos, correspondientes a las dos concentraciones de carbón activo, se puede afirmar que el pH es, prácticamente, independiente de la concentración de adsorbente, mostrando una tendencia asintótica a un valor final de pH = 7,5 – 8,3, Figura 6.3.

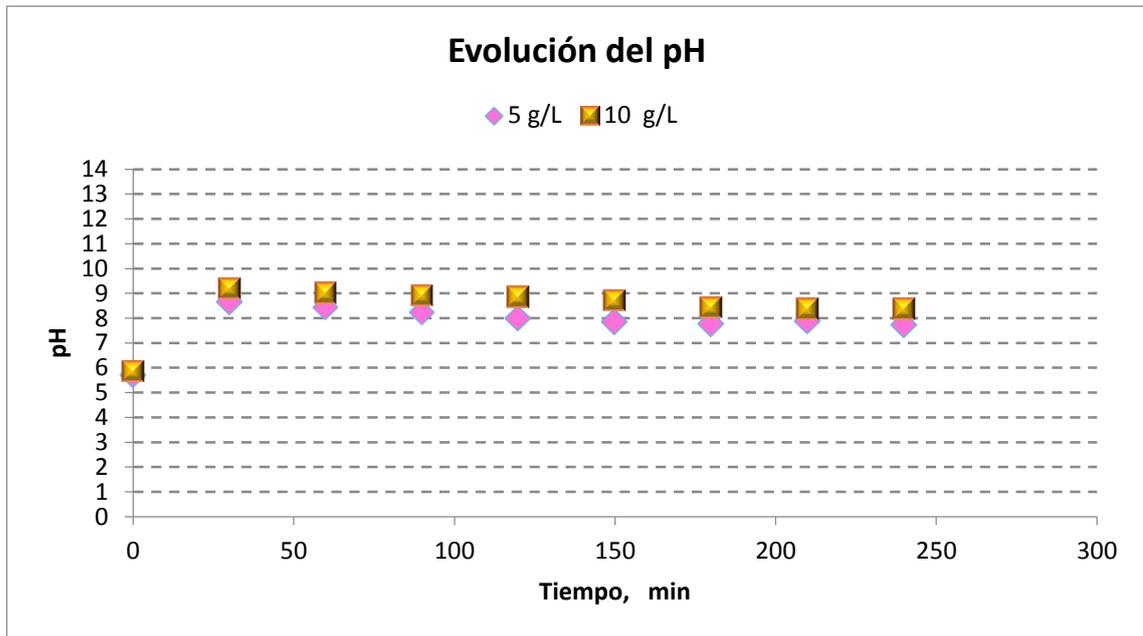


Figura 6.3. Comparación de los valores del pH de la disolución de fluoruro sódico para concentraciones, Carbón Activo de 5 y 10 g/L.

Este comportamiento está de acuerdo con lo indicado por diversos autores en la bibliografía, como por ejemplo (Karthikeyan ,2008), que indica que el valor del pH para el punto cero de carga (pH_{zc}), para el grafito está en torno a 7,3.

6.1.2. Efecto del tiempo de contacto. Cinética de reacción. Modelos de difusión intrapartícula

Se pretendió conocer el tiempo de contacto óptimo entre la disolución y el adsorbente, así como la cinética del proceso de adsorción y el posible control de la difusión intrapartícula.

A) **Efecto del tiempo de contacto.** Para las dos series en estudio, 5 y 10 g/L de carbón activo y concentraciones iniciales de fluoruro de 5, 10 y 20 mg/L, se han calculado los valores de la capacidad específica de adsorción en función del tiempo de contacto. Los resultados se indican en las Tabla A1_9 y A1_10 del Anexo 1, y se representan en las Figuras 6.4 y 6.5.

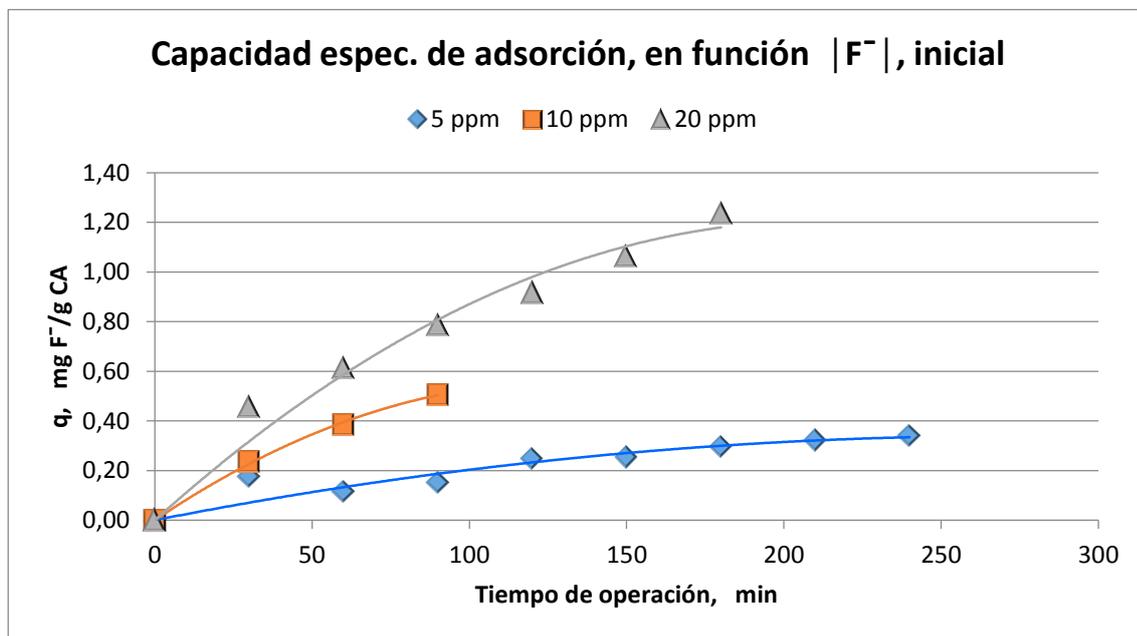


Figura 6.4. Capacidad específica de adsorción para una concentración de CA de 5 g/L

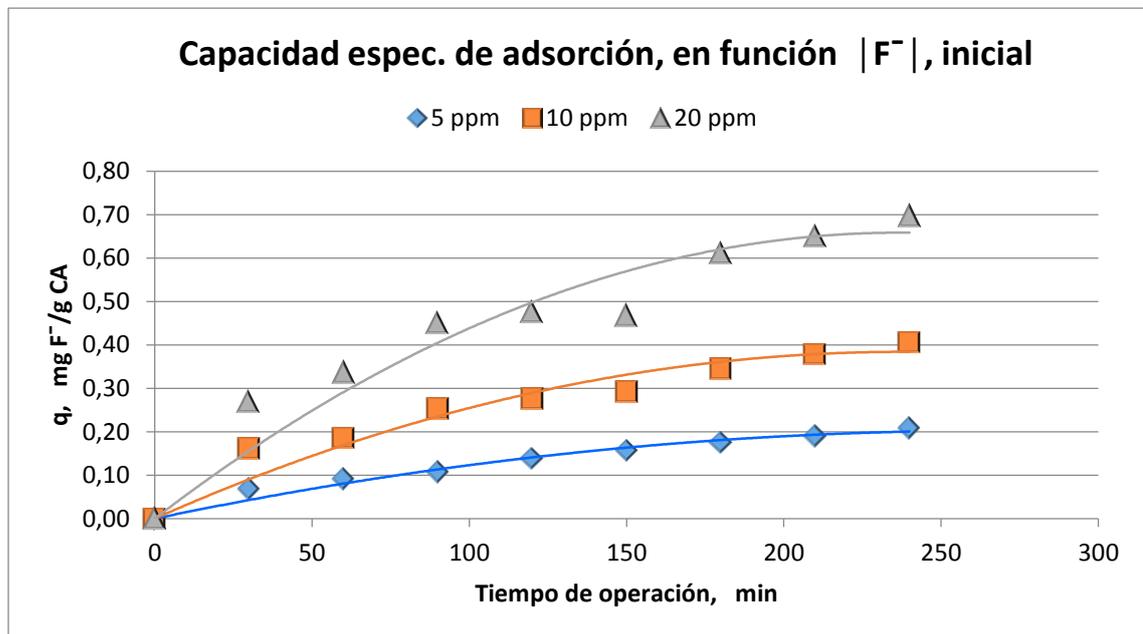


Figura 6.5. Capacidad específica de adsorción para una concentración de CA de 10 g/L

Como se puede observar, la capacidad específica de adsorción aumenta hasta que transcurridos 240 minutos tiende a alcanzar un valor aproximadamente constante, y este comportamiento se mantiene independientemente de la concentración inicial de fluoruro y de carbono activo añadido. Esto está de acuerdo con lo indicado por (Yue Ma et al., 2009), para un sistema análogo.

- B) **Cinética.** Los datos experimentales de adsorción, para una concentración de carbón activo de 10 g/L, que se tomaron como representativos de este sistema, se analizaron mediante la aplicación de un modelo cinético de pseudo primer orden. La ecuación correspondiente es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad [6.1]$$

Integrando queda:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad [6.2]$$

dónde:

- q_e = cantidad de fluoruro adsorbido en el equilibrio por unidad de peso del adsorbente, mg F⁻/g.
- q_t = cantidad de fluoruro adsorbido en cualquier tiempo t por unidad de peso del adsorbente, mg F⁻/g.
- k_1 = constante cinética (1/min).

En la Tabla A1_11 del Anexo 1 se indican los datos utilizados y se representan en la Figura 6.6. Aunque alguno de los coeficientes de correlación es relativamente bajo, sin embargo, los datos reproducen aceptablemente bien los resultados experimentales, Tabla 6.1, y están de acuerdo con lo indicado en la bibliografía por (G. Karthikeyan et al., 2007), que admite una cinética de pseudo primer orden para los sistemas que usan carbón activo para adsorber el fluoruro.

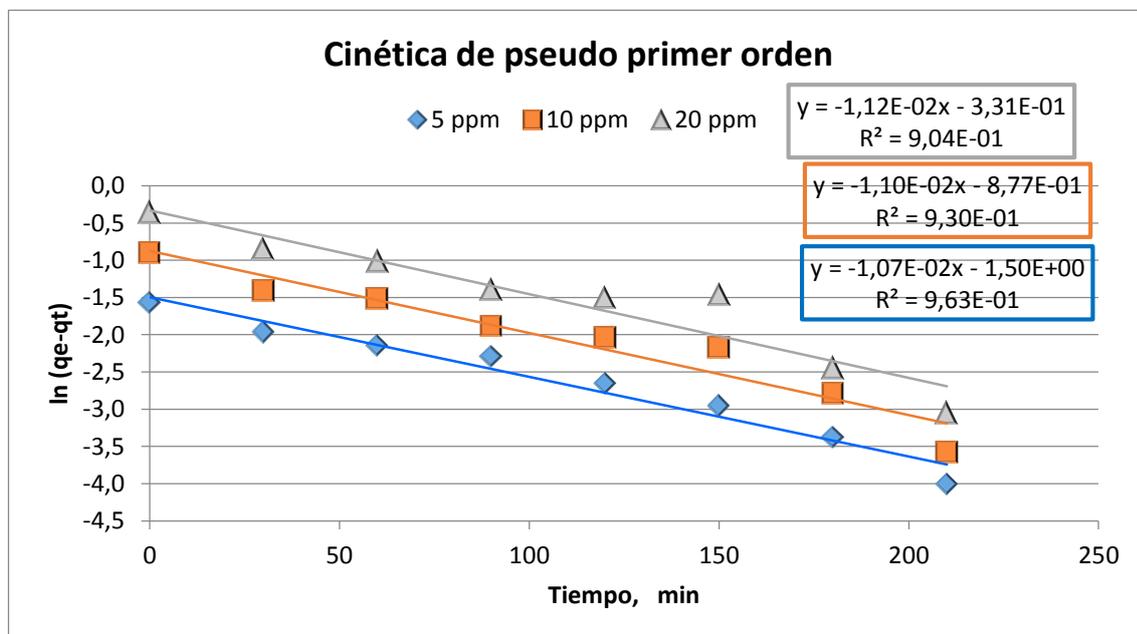


Figura 6.6 Cinética de la adsorción de fluoruro por CA (10 g/L). Temperatura ambiente.

$$\ln (q_e - q_t) = -1,12 \cdot 10^{-2} \times t - 0,331 \quad [6.3]$$

$$\ln (q_e - q_t) = -1,10 \cdot 10^{-2} \times t - 0,877 \quad [6.4]$$

$$\ln (q_e - q_t) = -1,07 \cdot 10^{-2} \times t - 1,50 \quad [6.5]$$

A partir de las ecuaciones de ajuste, para cada una de las concentraciones, [6.3], [6.4] y [6.5], se puede deducir el valor de la capacidad de adsorción específica en el equilibrio (para cada una de las concentraciones) y el valor de la constante cinética, k_1 . Los resultados se indican en la Tabla 6.1.

$ F^- $ inicial, mg F ⁻ /g CA	q_e) _{modelo} , (mg F ⁻ /g CA)	q_e) _{experimental} , (mg F ⁻ /g CA)	k_1 (1/min)
5	0,22	0,21	0,0107
10	0,42	0,41	0,0110
20	0,72	0,70	0,0112

Tabla 6.1. Comparación valores del modelo para cinética de pseudo primer orden con los experimentales.

C) **Modelos de difusión intrapartícula.** En general, se supone que, el mecanismo de adsorción implica tres etapas:

- I. Transferencia del soluto desde el seno de la fase líquida hasta las proximidades de la superficie externa de la partícula.
- II. Transferencia hasta la superficie externa de la partícula y adsorción, y
- III. Transferencia a través del interior de los poros y adsorción, difusión intrapartícula.

La etapa II, se supone normalmente que es rápida en comparación con las otras dos. Por tanto, normalmente la velocidad de adsorción va a estar controlada por las etapas I, e III. Cuando el sistema está suficientemente agitado (como es nuestro caso), y las concentraciones son relativamente altas, se admite que la etapa III es la etapa controlante (Alvin et al., 2010). Un enfoque clásico para analizar si el proceso de adsorción está controlado por la difusión intrapartícula es representar la capacidad específica de adsorción

frente a la raíz cuadrada del tiempo. Si esta representación es lineal y pasa a través del origen, es indicativo de que la difusión en el interior de los poros de la partícula es la etapa controlante del proceso. Algunos autores (Hameed & Daud, 2008; Khaled et al., 2008), han demostrado que si inicialmente se produce una resistencia a la transferencia de materia o bien existe reacción química, la representación anterior puede que no pase por el origen, pero sigue siendo una recta.

En las Tablas A1_12 y A1_13 del Anexo 1 se indican los valores obtenidos para q_t y raíz cuadrada de t , y se representan en las Figuras 6.7 y 6.8, para los experimentos realizados (Carbón Activo = 5 y 10 g/L; Fluoruro inicial = 5; 10 y 20 mg/L).

Como puede observarse, las dos series de experimentos realizadas demuestran que, el proceso de adsorción de fluoruro por el carbón activo está controlado por la difusión intrapartícula.

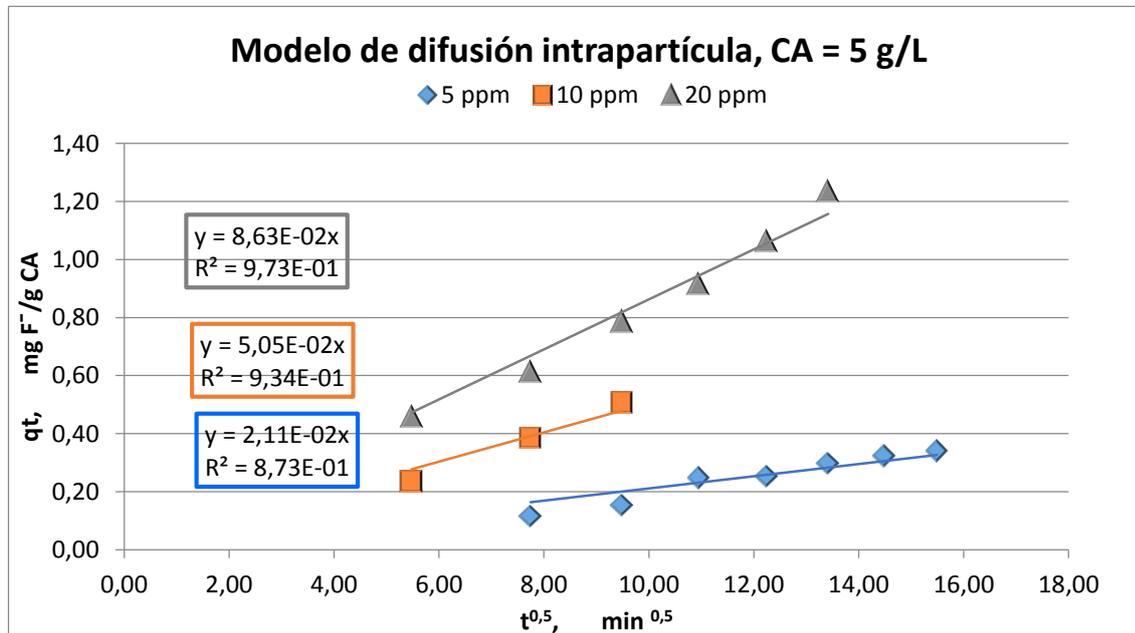


Figura 6.7. Modelo de difusión intrapartícula. Carbón activo = 5 g/L; concentraciones iniciales de fluoruro = 5, 10 y 20 mg/L

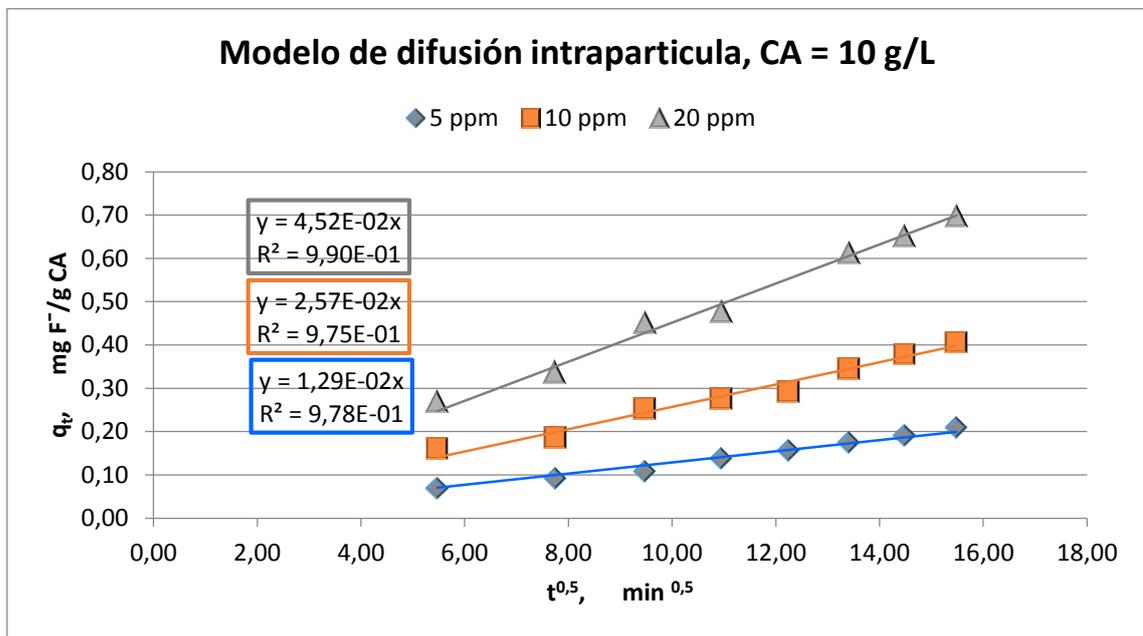


Figura 6.8. Modelo de difusión intrapartícula. Carbón activo = 10 g/L; concentraciones iniciales de fluoruro = 5, 10 y 20 mg/L.

6.1.3. Isotermas de adsorción

La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida, a temperatura constante, y su concentración cuando se ha alcanzado el equilibrio se conoce con el nombre de isoterma de adsorción. Esa relación puede ser expresada mediante las ecuaciones propuestas por los modelos de Freundlich y Langmuir, que son los más utilizados en los estudios de este tipo.

- ✚ **El Modelo de Freundlich**, es indicativo de la heterogeneidad de la superficie del adsorbente y viene dado por la siguiente ecuación linealizada:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

dónde:

- q_e = cantidad de fluoruro adsorbida por peso de carbón activo, mg F⁻/g CA
- K_f = capacidad de adsorción (mg/g) basada en la isoterma de Freundlich.
- $1/n$ = intensidad de adsorción.
- C_e = concentración de equilibrio del fluoruro en disolución, mg F⁻/L.

Se ha tomado como ejemplo, para este estudio la concentración de CA de 10 g/L. En la Tabla A1_14 Anexo 1, se indican los datos de equilibrio y en la Figura 6.9 se representa la linealización de la isoterma de Freundlich, para cada una de las tres concentraciones iniciales de fluoruro utilizadas en este estudio. Como se puede comprobar, los resultados se ajustan bastante bien por lo que podemos afirmar que el sistema fluoruro-carbón activo se puede representar aceptablemente con el modelo de Freundlich.

- ✚ **Modelo de Langmuir**, Este modelo se suele utilizar cuando se admite que la adsorción es monocapa, con un número finito de sitios de adsorción idénticos, viene representado por la ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{b}$$

dónde:

- q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio (mg F⁻/g CA).
- q_0 = máxima cantidad de fluoruro adsorbido por unidad de peso de carbón activo (mg F⁻/g CA).
- C_e = concentración de equilibrio (mg/l).
- b = constante isoterma de Langmuir.

En la Tabla A1_13, también se indican los datos necesarios para la linealización de la isoterma de Langmuir y se representan en la Figura 6.10. Se puede observar cómo los resultados también se ajustan aceptablemente a este modelo.

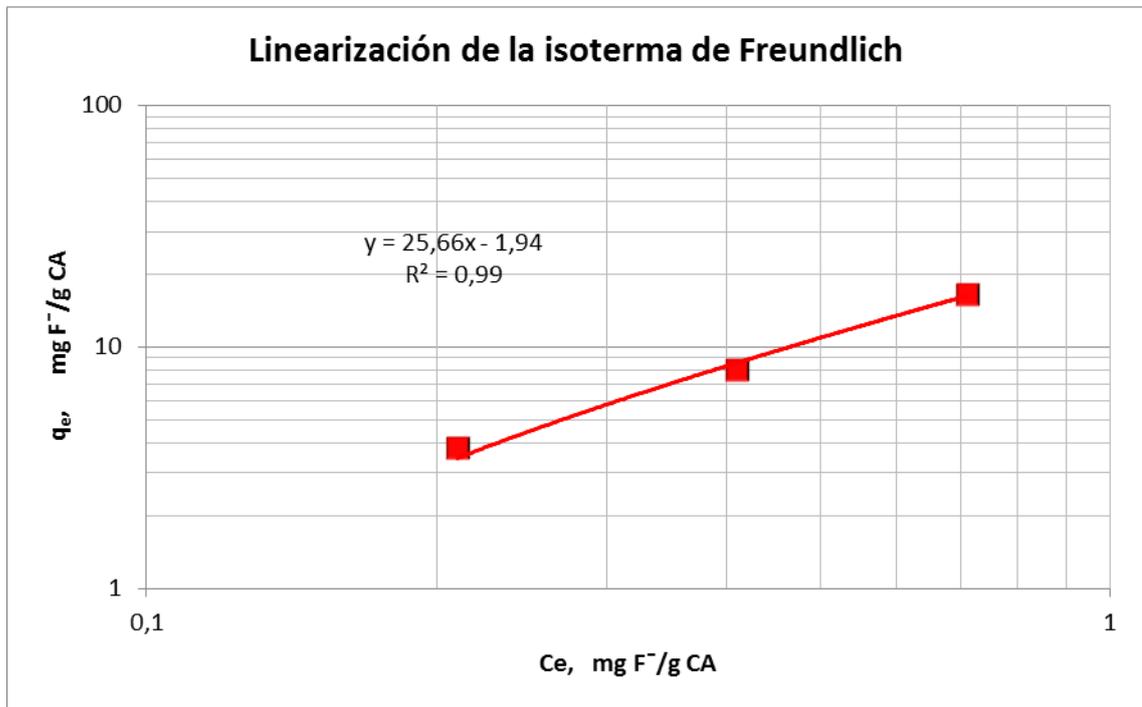


Figura 6.9. Modelo de Freundlich. Concentraciones iniciales de fluoruro 5, 10 y 20 mg/L. Concentración de Carbón Activo 10 g/L.

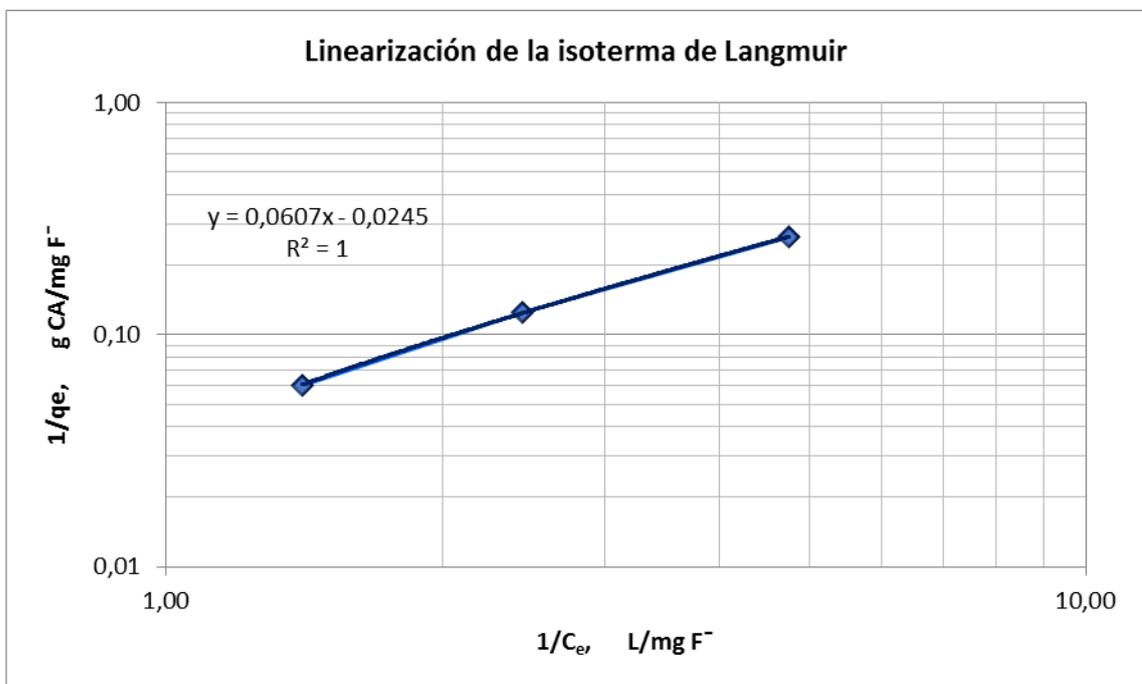


Figura 6.10. Modelo de Langmuir. Concentraciones iniciales de fluoruro 5, 10 y 20 mg/L. Concentración de Carbón Activo 10 g/L.

En esta segunda parte del Trabajo Fin de Grado (TFG) se ha realizado el estudio de adsorción de fluoruro por el carbón activo en una columna de relleno utilizando dos concentraciones de fluoruro a la entrada: 5 y 10 mg/L y para cada una de ellas tres alturas 10; 20 y 40 cm, con objeto de analizar la influencia de la altura de lecho en el tiempo de operación de la columna. Todos los experimentos se han realizado a un caudal de fase líquida constante e igual a 0,6 litros/h, que dadas las características de la columna utilizada equivale a una velocidad de desplazamiento de 1,5 cm/min.

Los resultados experimentales obtenidos en indican en las tablas A2.1 a A2.3 y A2.4 a A2.6, del Anexo 2, para las concentraciones iniciales de fluoruro de 5 y 10 mg F⁻/L, respectivamente.

6.2.1. Concentración inicial de fluoruro, 5 mg/L

6.2.1.1. Curvas de ruptura

A partir de las Tablas A2.1 a A2.3, se han representado las curvas de ruptura correspondientes, para cada una de las tres alturas en función del tiempo de operación, Figura 6.11. Como puede observarse, y cabría esperar, el tiempo de operación aumenta con la altura de lecho.

Con objeto de obtener los tiempos de operación a distintas capacidades específicas de adsorción del lecho, se han ajustado las curvas de ruptura a ecuaciones polinómicas de grado cuatro (buscando el mejor coeficiente de correlación). Los resultados obtenidos se indican en la Figura 6.12 junto con las ecuaciones correspondientes:

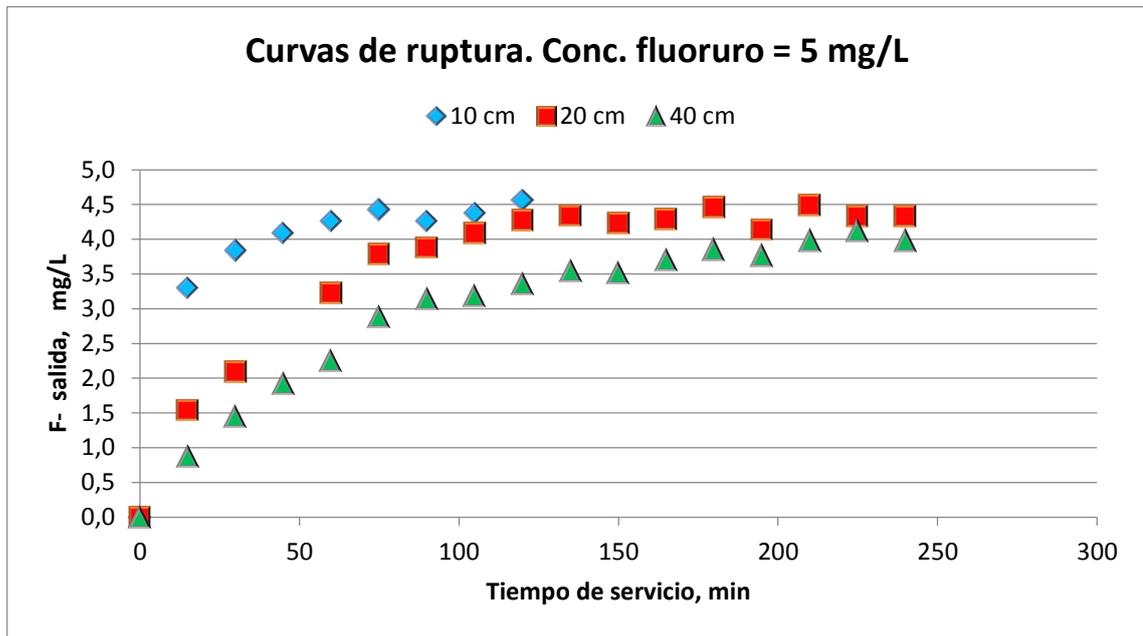


Figura 6.11. Curvas de ruptura para una concentración inicial de fluoruro de 5 mg/L y altura de lecho 10; 20 y 40 cm.

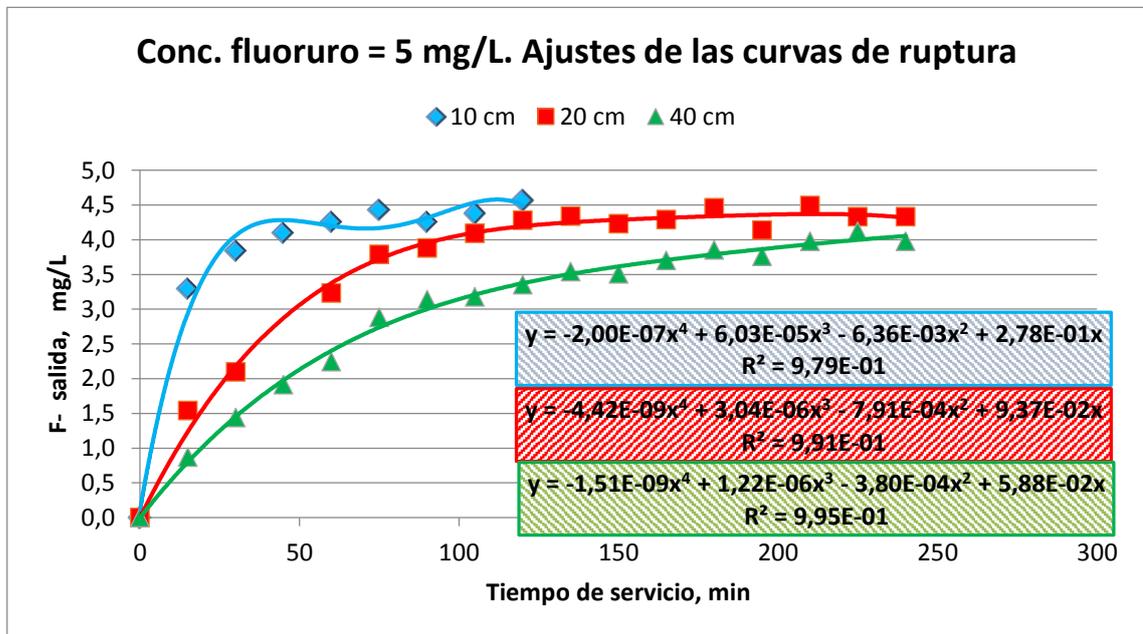


Figura 6.12. Ecuaciones de ajustes correspondientes a las curvas de ruptura para una concentración inicial de fluoruro de 5 mg/L y altura de lecho 10; 20 y 40 cm.

Altura de lecho = 10 cm, Ec. [6.6]:

$$|F^-| = -2,00 \cdot 10^{-7} \times t^4 + 6,03 \cdot 10^{-5} \times t^3 - 6,36 \cdot 10^{-3} \times t^2 + 2,78 \cdot 10^{-1} \times t$$

Coefficiente de correlación = 0,98

Altura de lecho = 20 cm, Ec. [6.7]:

$$|F^-| = -4,42 \cdot 10^{-9} \times t^4 + 3,04 \cdot 10^{-6} \times t^3 - 7,91 \cdot 10^{-4} \times t^2 + 9,37 \cdot 10^{-2} \times t$$

Coefficiente correlación = 0,99

Altura de lecho = 40 cm Ec. [6.8]:

$$|F^-| = -1,51 \cdot 10^{-9} \times t^4 + 1,22 \cdot 10^{-6} \times t^3 - 3,80 \cdot 10^{-4} \times t^2 + 5,88 \cdot 10^{-2} \times t$$

Coefficiente de correlación = 1,0.

Como se puede observar las ecuaciones muestran buenos coeficientes de correlación, lo que puede permitir reproducir los resultados experimentales con un cierto grado de confianza.

6.2.1.2. Tiempos de operación

Haciendo uso de las ecuaciones [6.6], [6.7] y [6.8], se han estimado los tiempos de operación necesarios para que la concentración de salida de la columna sea 3,5 mg F⁻/L (aprox. 70 % inicial); 3,0 mg F⁻/L (aprox. 60 % inicial) y 1,5 mg F⁻/L (aprox. 30 % inicial), para cada una de las tres alturas utilizadas. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla A2.4 del Anexo 2, y se representan en la Figura 6.13. A partir de la cual se pueden obtener los tiempos de operación del lecho en función de la altura, ecuaciones [6.9], [6.10] y [6.11], que permitirían obtener los tiempos de operación de sistemas con una concentración inicial de fluoruro de 5 mg/L, el función del grado de retención, siempre que la velocidad de

circulación a través del mismo se mantenga en 1,5 cm/min (equivalente a 0,6 litros/h, en nuestra columna).

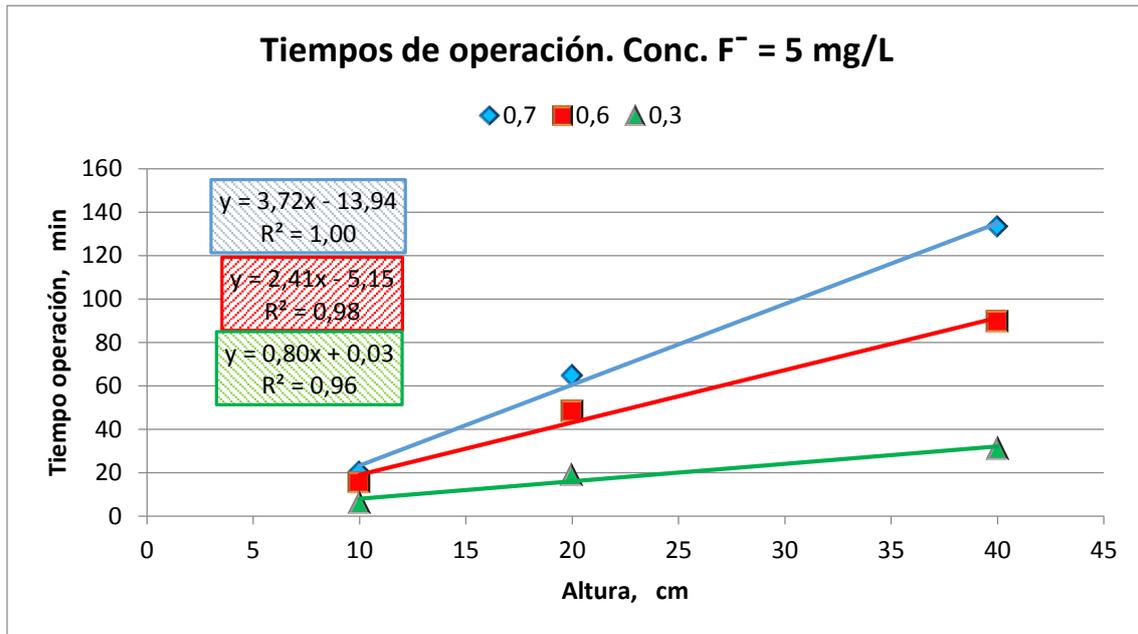


Figura 6.13. Tiempos de operación en función de la altura de lecho y el grado de retención, para una concentración inicial de 5 mg F⁻/L.

$$\approx 70 \% : \quad t = 3,72 \times h - 13,94 \quad [6.9]$$

$$\approx 60 \% : \quad t = 2,14 \times h - 5,15 \quad [6.10]$$

$$\approx 30 \% : \quad t = 0.80 \times h + 0.03 \quad [6.11]$$

dónde:

- t = tiempo de operación, min.
- h = altura de lecho, cm.

6.2.2. Concentración inicial de fluoruro, 10 mg/L

De manera análoga al apartado anterior se ha realizado el estudio de la respuesta de la columna cuando la concentración inicial de fluoruro es de 10 mg/L.

6.2.2.1. Curvas de ruptura

A partir de las Tablas A2.5 a A2.7, se han obtenido las curvas de ruptura correspondientes, para cada una de las tres alturas de lecho, en función del tiempo de operación, Figura 6.14. Como puede observarse, y cabría esperar, el tiempo de operación aumenta con la altura de lecho. A continuación se han ajustado cada una de ellas a una función polinómica de orden cuatro (buscando el mejor coeficiente de correlación), Figura 6.15.

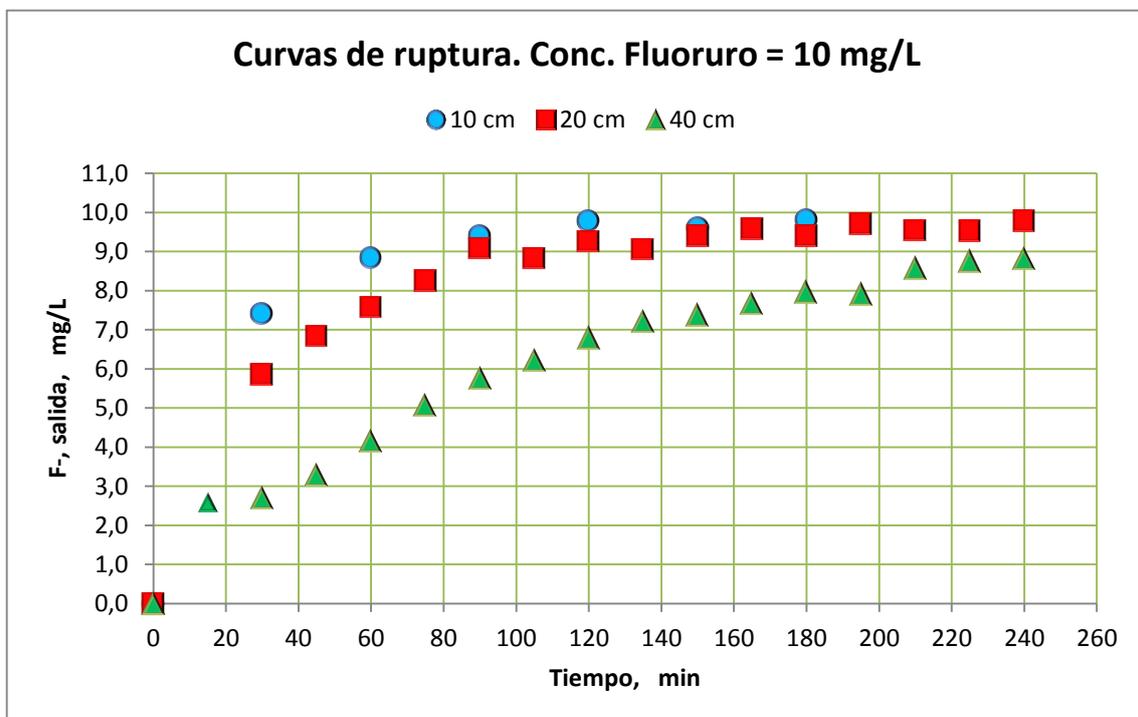


Figura 6.14. Curvas de ruptura para una concentración inicial de fluoruro de 10 mg/L y altura de lecho 10; 20 y 40 cm.

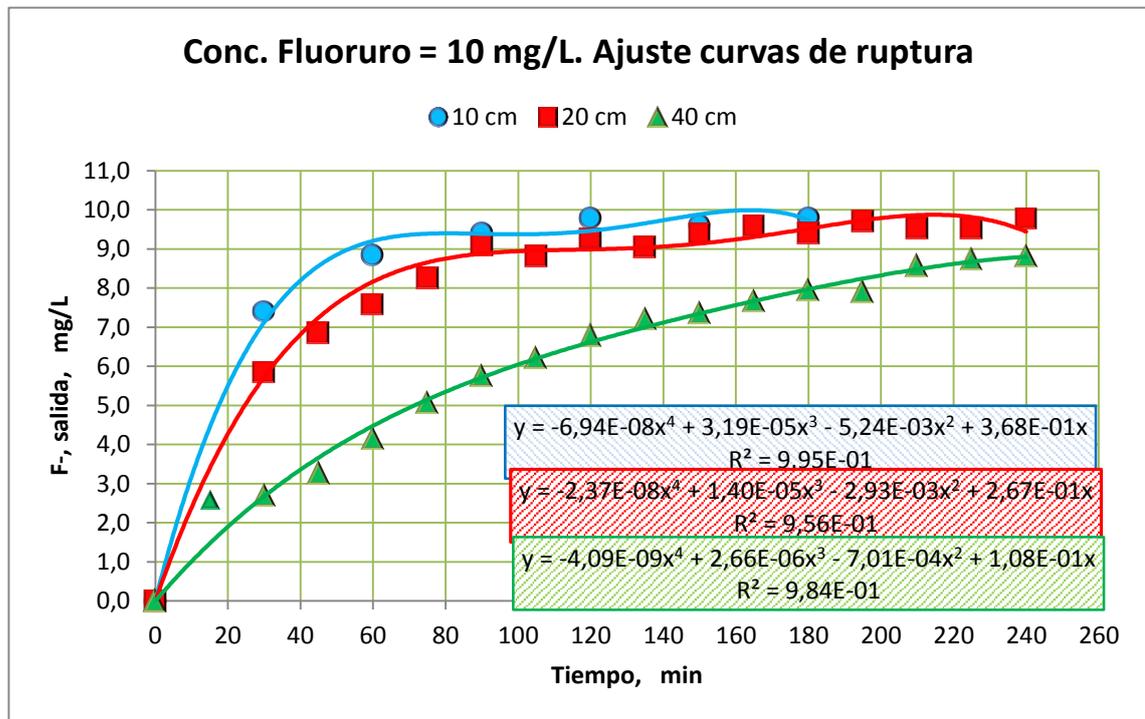


Figura 6.15. Ecuaciones de ajustes correspondientes a las curvas de ruptura para una concentración inicial de fluoruro de 10 mg/L y altura de lecho 10; 20 y 40 cm.

Se puede observar cómo, excepto para la altura de 20 cm cuyo coeficiente de correlación es ligeramente más bajo, los coeficientes de correlación de las otras dos alturas son aceptables para intentar reproducir los datos experimentales lo más fielmente posible.

Altura de lecho = 10 cm, Ec. [6.12]:

$$|F^-| = -6,94 \cdot 10^{-8} \times t^4 + 3,19 \cdot 10^{-5} \times t^3 - 5,24 \cdot 10^{-3} \times t^2 + 3,68 \cdot 10^{-1} \times t$$

Coeficiente de correlación = 1,0

Altura de lecho = 20 cm, Ec. [6.13]:

$$|F^-| = -2,37 \cdot 10^{-8} \times t^4 + 1,40 \cdot 10^{-5} \times t^3 - 2,93 \cdot 10^{-3} \times t^2 + 2,67 \cdot 10^{-1} \times t$$

Coeficiente de correlación = 0,96.

Altura de lecho = 40 cm, Ec. [6.14]:

$$|F^-| = -4,09 \cdot 10^{-9} \times t^4 + 2,66 \cdot 10^{-6} \times t^3 - 7,01 \cdot 10^{-4} \times t^2 + 1,08 \cdot 10^{-1} \times t$$

Coefficiente de correlación = 0,98.

6.2.2.2. Tiempos de operación

Las ecuaciones obtenidas [6.12]; [6.13] y [6.14], se han utilizado para estimar los tiempos de operación correspondientes a distintas concentraciones de fluoruro a la salida 7 mg/L (aprox. 70 %); 6 mg/L (aprox. 60%) y 3 mg/L (aprox. 30 %), de la concentración de entrada (distintos grados de retención). Los resultados obtenidos se indican en la Tabla A2.8 Anexo 2 y se representan en la Figura 6.16.

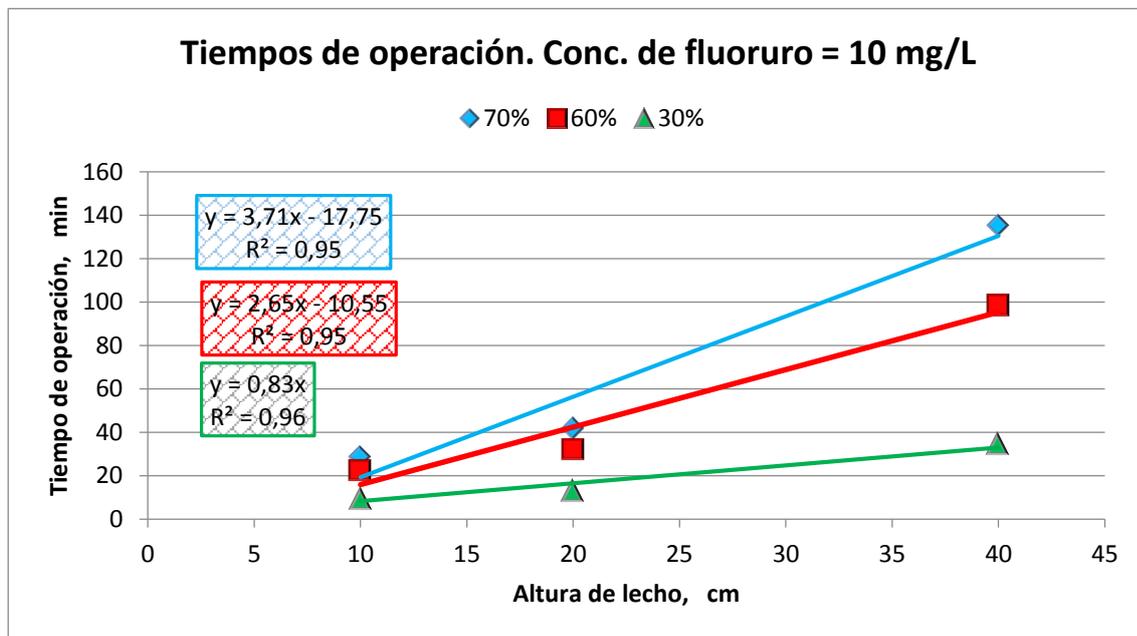


Figura 6.16. Tiempos de operación en función de la altura de lecho y el grado de retención, para una concentración inicial de 10 mg F⁻/L.

A partir de la cual se pueden obtener los tiempos de operación del lecho en función de la altura, ecuaciones [6.15], [6.16] y [6.17],

$$\approx 70 \% : \quad t = 3,71 \times h - 17,8 \quad [6.15]$$

$$\approx 60 \% : \quad t = 2,65 \times h - 10,55 \quad [6.16]$$

$$\approx 30 \% : \quad t = 0,83 \times h \quad [6.17]$$

dónde:

- t = tiempo de operación, min.
- h = altura de lecho en, cm.

que permitirían obtener los tiempos de operación de sistemas con una concentración inicial de fluoruro de 10 mg/L, en función del grado de retención, siempre que la velocidad de circulación a través del mismo se mantenga en 1,5 cm/min (equivalente a 0,6 litros/h, en nuestra columna).

6.3. Estudio comparativo con la alúmina activada

Para analizar la bondad de nuestro material adsorbente, carbón activo, se ha decidido, finalmente, realizar un estudio comparativo con otro de los adsorbentes que se ha utilizado en la línea de investigación, alúmina activada.

Para ello se han realizado dos experimentos de más de nueve horas de duración, utilizando la misma columna, con alturas de 10 y 20 cm de alúmina y una concentración de entrada de fluoruro de 10 mg/L (la mayor). Los resultados obtenidos se indican en las Tablas A3_1 y A3_2 del Anexo 3 del presente TFG.

Con los datos presentados en las Tablas A2_4, A2_5 del Anexo 2 y las Tablas A3_1 y A3_2 del Anexo 3, se ha representado la concentración de salida de la columna frente al tiempo de operación, la Figura 6.17.

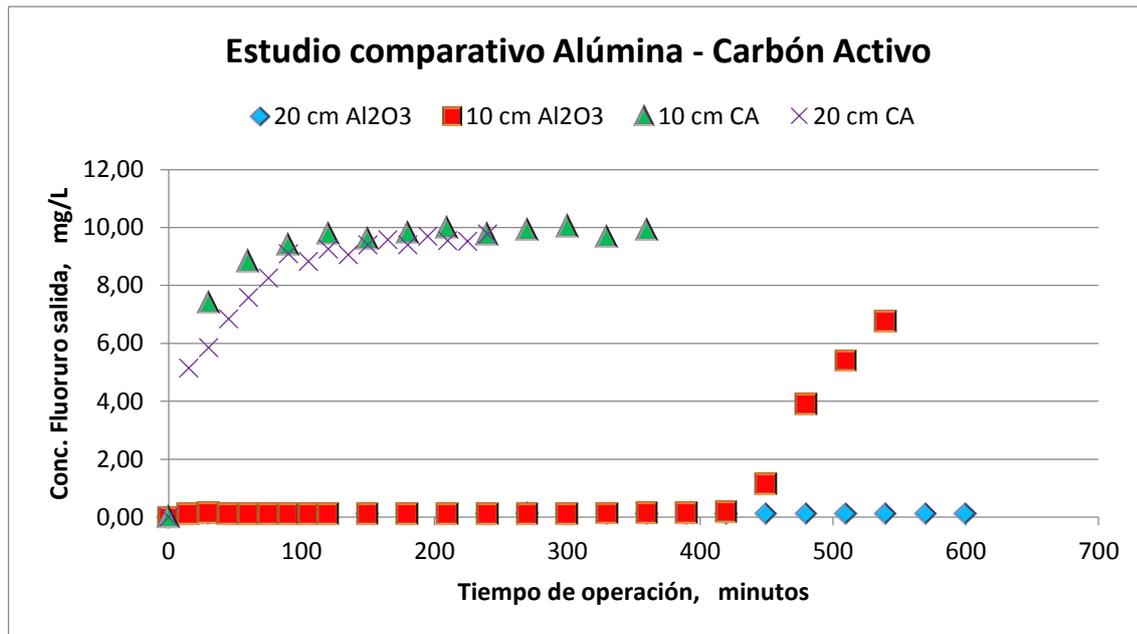


Figura 6.17. Estudio comparativo de la Alúmina y el Carbón Activo como adsorbentes. Alturas de lecho 10 y 20 cm. Concentración de Fluoruro a la entrada 10 mg/L.

Se puede observar como la columna de carbón activo se satura mucho más rápidamente dando tiempos de operación muy pequeños.

Para obtener una idea cuantitativa de la diferencia de capacidad específica de adsorción de ambos materiales, se ha realizado el cálculo de la misma a partir de los resultados experimentales. Los valores correspondientes se indican en la Tabla A3_3 y se representan en la Figura 6.18. En ellas se puede apreciar como la capacidad específica de adsorción de la alúmina es muy superior a la del Carbón Activo. Esto nos sugiere la necesidad de someter al carbón activo a una serie de procesos de activación de su superficie (dopaje con óxidos metálicos), como indican algunos autores (Yue Ma et al., 2009).

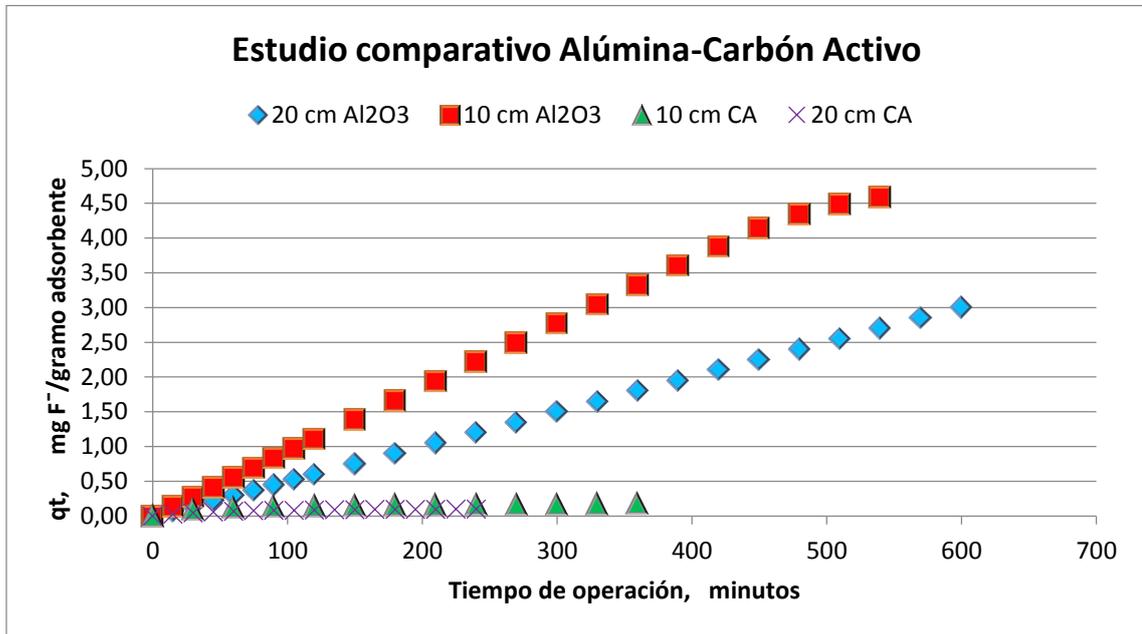


Figura 6.18. Comparación de las capacidades específicas de adsorción del Carbón Activo y la Alúmina.

CONCLUSIONES

7. Conclusiones

El estudio realizado del proceso de adsorción del fluoruro por carbón activo, ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

A) De los experimentos realizados en discontinuo, que:

- ✚ El pH de las disoluciones de fluoruro sódico en contacto con el carbón activo evoluciona de manera independiente de la concentración inicial de ambos, mostrando una tendencia asintótica a un valor final entre 7,5 – 8,3.
- ✚ La capacidad específica de adsorción aumenta hasta alcanzar un valor de equilibrio a las 4 horas.
- ✚ Para una concentración de carbón activo de 10 g/L, el proceso de adsorción sigue una cinética de pseudo primer.
- ✚ El proceso de adsorción de fluoruro por el carbón activo está controlado por la difusión en el interior de las partículas.
- ✚ Los datos de equilibrio, fluoruro-carbón activo, se pueden representar aceptablemente con el modelo de Freundlich o el de Langmuir.

B) De los experimentos realizados en continuo, que:

- ✚ Como cabía esperar los tiempos de operación son directamente proporcionales a la altura de lecho.
- ✚ La relación entre los tiempos de operación y la altura de lecho responde a la ecuación de una recta, para cada una de las concentraciones de fluoruro utilizadas y grado de retención deseado, del tipo;
 - Concentración de fluoruro = 5mg/L:
 - $\approx 70 \% : \quad t = 3,72 \times h - 13,94$
 - $\approx 60 \% : \quad t = 2,14 \times h - 5,15$
 - $\approx 30 \% : \quad t = 0.80 \times h + 0.03$
 - Concentración de fluoruro = 10 mg/L:
 - $\approx 70 \% : \quad t = 3,71 \times h - 17,8$
 - $\approx 60 \% : \quad t = 2,65 \times h - 10,55$
 - $\approx 30 \% : \quad t = 0.83 \times h$

Siendo t el tiempo de operación en minutos y h la altura de lecho en cm.

- ✚ Del estudio comparativo entre el carbón activo y la alúmina, la capacidad específica de adsorción del carbón activo es relativamente pequeña, y mucho menor que la de la alúmina. Lo que sugiere la necesidad de realizar cambios en la superficie de adsorción del carbón activo si se quiere utilizar como adsorbente del ion fluoruro.

Conclusions

The research on the adsorption process of fluoride by active carbon has let us get to the following conclusions:

A) From the experiments done in discontinuous:

- ✚ The pH from the sodium fluoride solutions in contact with the active carbon evolves in an independent way from the initial concentration of them both, showing an asymptotic tendency towards a final value between 7,5 – 8,3.
- ✚ The adsorption specific capacity increases until it gets an equilibrium value after 4 hours.
- ✚ For a 10 g/L active carbon concentration, the adsorption process follows a pseudo first - order kinetics.
- ✚ The fluoride adsorption process by active carbon is controlled by the spreading inside the particles.
- ✚ The balance data, active carbon - fluoride, can be represented correctly with the Freundlich or Langmuir model.

B) From the experiment done in continuous:

- ✚ As expected, the operating times are directly proportional to the height of the bed.
- ✚ The relation between the operating times and the height of the bed is the response to the equation of a line, for each one of the fluoride concentrations used and the degree of detention wanted, for example;
 - Fluoride concentration = 5 mg/L:

$$\approx 70 \% : \quad t = 3,72 \times h - 13,94$$

$$\approx 60 \% : \quad t = 2,14 \times h - 5,15$$

$$\approx 30 \% : \quad t = 0.80 \times h + 0.03$$

- Fluoride concentration = 10 mg/L:

$$\approx 70 \% : \quad t = 3,71 \times h - 17,8$$

$$\approx 60 \% : \quad t = 2,65 \times h - 10,55$$

$$\approx 30 \% : \quad t = 0.83 \times h$$

t is the operating time in minutes and h the height of bed in centimeters.

- ✚ From the comparative research between the active carbon and the alumina, the specific adsorption capacity of the active carbon is relatively small and smaller than that of alumina. This suggests the necessity of changing the adsorption surface from active carbon if it is intended to be used as adsorbent of the fluoride ion.

BIBLIOGRAFÍA

8. Bibliografía

Adhikary SK, Tipnis UK, Harkare WP, Govindan KP. Defluoridation during desalination of brackish water by electrodialysis. *Desalination* 1989 1989; 71(3):301-312.

Alvin, W.M. Ip, John P. Barford, Gordon McKay, A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bon echar, *Chem. Eng. J.*, 157 (2010), 434 – 442.

B.H. Hameed, F.B.M. Daud, Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: hevea brasiliensis see coat, *Chem. Eng. J.* (2008) 48 – 55.

Al Yaqout AF. Assessment and analysis of industrial liquid waste and sludge disposal at unlined landfill sites in arid climate. *Waste Manage* 2003; 23(9):817-824.

C. Amina, L.K. Lhadi, A. Younsi, J. Murdy, Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer, *J. Afr. Earth Sci.* 39 (3–5) (2004) 509–516.

Amor Z, Bariou B, Mameri N, Taky M, Nicolas S, Elmidaoui A. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination* 2001 1 April 2001; 133(3):215-223.

F. Anwar, Assessment and analysis of industrial liquid waste and sludge disposal at unlined landfill sites in arid climate, *Waste Manage.* 23 (9) (2003) 817–824.

Banasiak LJ, Kruttschnitt TW, Schäfer AI. Desalination using electro dialysis as a function of voltage and salt concentration. *Desalination* 2007 5 February 2007; 205(1):38-46.

M.C. Bell, T.G. Ludwig, The supply of fluoride to man: ingestion from water, in: *Fluorides and Human Health*, WHO Monograph Series 59, World Health Organization, Geneva, 1970.

K.R. Bulusu, B.N. Pathak, Discussion on water defluoridation with activated alumina, *J. Environ. Eng. Div.* 106 (2) (1980) 466–469.

Chofqi A, Younsi A, Lhadi EK, Mania J, Mudry J, Veron A. Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco). *J Afr Earth Sci* 2004 0; 39(3–5):509-516.

A. Dieye, C. Larchet, B. Auclair, C. Mar-Diop, Elimination des fluorures par la dialyse ionique croisee, *Eur. Polym. J.* 34 (1998) 67–75.

C. Dinesh, Fluoride and human health-cause for concern, *Ind. J. Environ. Protec.* 19 (2) (1998) 81–89.

Fluorine and fluorides, *Environmental Health Criteria*, 36, IPCS International Programme on Chemical Safety, 1984.

Prevention and Control of Fluorosis in India, Rajiv Gandhi National Drinking Water Mission, Manual, 1993.

Gómez, G., Gómez, D., Martín, M. (2002). Flúor y Fluorosis Dental. Pautas para el consumo de dentífricos y aguas de bebida en Canarias. Dirección General de Salud Pública. Gobierno de Canarias.

Ghorai S, Pant KK. Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed. *Chem Eng J* 2004 3/15; 98(1–2):165-173.

B.H. Hameed, F.B.M. Daud, Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: hevea brasiliensis see coat, *Chem. Eng. J.* (2008) 48 – 55.

J.O. Hem, Study and interpretation of chemical characteristics of natural water, U.G. Geological Survey Water Supply Paper, 1959, p.1473.

Hichour M, Persin F, Sandeaux J, Gavach C. Fluoride removal from waters by Donnan dialysis. Separation and Purification Technology 1999 1/3; 18(1):1-11.

Hung, Yung-Tse and Lo, Howard H. and Wang, Lawrence K. and Taricska, Jerry R. and Li, Kathleen Hung (2005). Granular Activated Carbon Adsorption. Physicochemical Treatment Processes (pp. 573-633), Totowa, NJ: Humana Press.

G. Kartikeyan and S. Siva Ilango, Fluoride sorption using Moringa Indica-based activated carbón, Iran. J. Environ. Halth. Sci. Eng. 2007, vol4 nº 1, pp 21-28.

M. Karthikeyan and P. Elango, Removal of fluoride from aqueous solution using graphite: A kinetic and thermodynamic study, Indian Journal of Chemical Technology, vol 15, November 2008, pp 525-532.

Kalogirou SA. Seawater desalination using renewable energy sources. Progress in Energy and Combustion Science 2005; 31(3):242-281.

Kass A, Gavrieli I, Yechieli Y, Vengosh A, Starinsky A. The impact of freshwater and wastewater irrigation on the chemistry of shallow groundwater: a case study from the Israeli Coastal Aquifer. Journal of Hydrology 2005 1/10; 300(1-4):314-331.

A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellos 12 by orange peel carbon, Desalination 238 (2008) 210 – 232.

R. Mckee, W.S. Johnston, Removal of fluorides from drinking water using low-cost adsorbent, Ind. J. Environ. Health 41 (1) (1999) 53-58

Yue Ma, Shu-Guang Wang, Maohong Fan, Wen-Xin Gong, Bao-Yu Cao, Characteristics and defluoridation performance of granular activated carbons coated with manganese oxides, Journal of Hazardous Materials, 168(2009), 1140-1146.

Meenakshi, Maheshwari RC. Fluoride in drinking water and its removal. *J Hazard Mater* 2006 9/1; 137(1):456-463.

Mondal NK, Bhaumik R, Roy P, Das B, Datta JK. Investigation on fixed bed column performance of fluoride adsorption by sugarcane charcoal. *J Environ Biol.* 2013 Nov; 34(6):1059-64.

Oren O, Yechieli Y, Böhlke JK, Dody A. Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel. *Journal of Hydrology* 2004 5/25; 290(3-4):312-328.

Raichur AM, Jyoti Basu M. Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides. *Separation and Purification Technology* 2001 6/1; 24(1-2):121-127.

N. Razbe, Resh Kumar, Pratima and Rajat Kumar, Various Options for Removal of Fluoride from Drinking Water, *IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP) Volume 3, Issue 2 (Mar. - Apr. 2013)*, PP 40-47.

E.J. Reardon, Y. Wang, A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3247-3253.

S. Saha, Treatment of aqueous effluent for fluoride removal, *Water Res.* 27 (1993) 1347-1350.

Sailaja Kumari. B et al. *Int. Journal of Engineering Research and Applications.* ISSN: 2248-9622, Vol. 5, Issue 8, (Part - 3) August 2015, pp.19-24

Sarita Sinha, Kavita Pandey, Dinesh Mohan, Kunwar P. Singh. Removal of Fluoride from Aqueous Solutions by *Eichhornia crassipes* Biomass and Its Carbonized Form. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42 (26), pp 6911-6918

Singh G, Kumar B, Sen PK, Majumdar J. Removal of Fluoride from Spent Pot Liner Leachate Using Ion Exchange. *Water Environ Res* 1999; 71(1):36-42.

US Public Health Service Drinking Water Standards, US Government Printing Office, Department of Health Education and Welfare, Washington, DC, 1962.

Valencia Ríos, J. S.; Castellar Ortega, G. C. Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, núm. 66, marzo, 2013, pp. 141-158

W.H.O. (World Health Organization), Guidelines for Drinking-water Quality. FOURTH EDITION 2011. (ISBN 978 92 4 154815 1).

Páginas web:

<http://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html>

<http://www.aguastenerife.org/>

<http://www.gobiernodecanarias.org/agricultura/aguas/aguacanarial.html>

ANEXOS

ANEXO 1. DATOS DE OPERACIÓN EN DISCONTINUO

Tabla A1_1a

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 5 g/L; $|F^-| = 5 \text{ mg F}^-/\text{L}$. Muestra 1.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F^- disueltos
0	5,85	4,67	0,5	2,34
30	8,81	3,66	0,485	1,78
60	8,51	4,53	0,47	2,13
90	8,11	4,01	0,455	1,82
120	7,78	4,02	0,44	1,77
150	7,69	3,94	0,425	1,67
180	7,7	3,8	0,41	1,56
210	7,6	3,89	0,395	1,54
240	7,63	3,97	0,38	1,51

Tabla A1_1b

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 5 g/L; $|F^-| = 5 \text{ mg F}^-/\text{L}$. Muestra 2.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F^- disueltos
0	5,8	4,64	0,5	2,32
30	8,84	4,13	0,485	2,00
60	8,7	4,14	0,47	1,95
90	8,58	4,54	0,455	2,07
120	8,45	3,74	0,44	1,65
150	8,23	4,02	0,425	1,71
180	8,28	3,93	0,41	1,61
210	8,56	3,8	0,395	1,50
240	8,18	3,79	0,38	1,44

Tabla A1_2a

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 5 g/L; $|F^-| = 10 \text{ mg } F^-/\text{L}$. Muestra 1.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F^- disueltos
0	5,87	9,89	0,5	4,94
30	8,44	8,00	0,485	3,88
60	7,9	7,53	0,47	3,54
90	7,49	7,47	0,455	3,40
120	7,32	9,04	0,44	3,98
150	7,29	8,27	0,425	3,52
180	7,33	8,46	0,41	3,47
210	7,43	8,77	0,395	3,47
240	7,51	9,31	0,38	3,54

Tabla A1_2b

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 5 g/L; $|F^-| = 10 \text{ mg } F^-/\text{L}$. Muestra 2.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F^- disueltos
0	5,88	10,16	0,5	5,08
30	7,63	8,52	0,485	4,13
60	7,66	8,49	0,47	3,99
90	7,61	8,60	0,455	3,91
120	7,02	8,51	0,44	3,75
150	7,13	8,85	0,425	3,76
180	7,34	8,86	0,41	3,63
210	7,39	8,91	0,395	3,52
240	7,73	9,63	0,38	3,66

Tabla A1_3a

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 5 g/L; $|F^-| = 20 \text{ mg } F^-/\text{L}$. Muestra 1.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F^- disueltos
0	5,4	19,34	0,5	9,67
30	8,48	18,26	0,485	8,85
60	8,18	17,54	0,47	8,24
90	7,86	17,65	0,455	8,03
120	7,63	17,23	0,44	7,58
150	7,46	17,06	0,425	7,25
180	7,44	17,45	0,41	7,16
210	7,69	14,19	0,395	5,60
240	7,61	13,03	0,38	4,95

Tabla A1_3b

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 5 g/L; $|F^-| = 20 \text{ mg } F^-/\text{L}$. Muestra 2.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F^- disueltos
0	5,54	19,53	0,5	9,77
30	8,44	17,10	0,485	8,29
60	8,1	17,29	0,47	8,13
90	7,81	16,42	0,455	7,47
120	7,54	16,53	0,44	7,27
150	7,5	16,15	0,425	6,86
180	7,52	14,88	0,41	6,10
210	7,7	14,47	0,395	5,72
240	7,53	12,15	0,38	4,62

Tabla A1_4a

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 10 g/L; $|F^-| = 5 \text{ mg } F^-/\text{L}$. Muestra 1.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F^- disueltos
0	5,68	5,00	0,5	2,50
30	9,02	4,55	0,485	2,21
60	9,04	4,33	0,47	2,03
90	8,94	4,23	0,455	1,93
120	8,92	4,13	0,44	1,82
150	8,81	4,03	0,425	1,71
180	8,27	4,09	0,41	1,68
210	8,19	3,87	0,395	1,53
240	8,23	3,87	0,38	1,47

Tabla A1_4b

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 10 g/L; $|F^-| = 5 \text{ mg } F^-/\text{L}$. Muestra 2.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F^- disueltos
0	5,82	5,00	0,5	2,50
30	9,01	4,34	0,485	2,11
60	8,9	4,36	0,47	2,05
90	8,68	4,38	0,455	1,99
120	8,78	4,09	0,44	1,80
150	8,63	4,04	0,425	1,72
180	8,1	3,84	0,41	1,58
210	8,15	3,96	0,395	1,56
240	8,11	3,79	0,38	1,44

Tabla A1_5a

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 10 g/L; $|F^-| = 10$ mg F⁻/L. Muestra 1.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F ⁻ disueltos
0	5,73	10,10	0,5	5,03
30	9,2	8,69	0,485	4,21
60	8,77	8,79	0,47	4,13
90	8,7	8,37	0,455	3,81
120	8,54	8,44	0,44	3,71
150	8,41	8,87	0,425	3,77
180	8,32	8,16	0,41	3,35
210	8,23	8,23	0,395	3,25
240	8,38	8,25	0,38	3,14

Tabla A1_5b

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 10 g/L; $|F^-| = 10$ mg F⁻/L. Muestra 2.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F ⁻ disueltos
0	5,76	10,26	0,5	5,13
30	9,13	8,96	0,485	4,35
60	8,78	8,91	0,47	4,19
90	8,91	8,41	0,455	3,83
120	8,81	8,42	0,44	3,70
150	8,62	8,18	0,425	3,48
180	8,38	8,24	0,41	3,38
210	8,66	7,94	0,395	3,14
240	8,67	7,82	0,38	2,97

Tabla A1_6a

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 10 g/L; $|F^-| = 20$ mg F⁻/L. Muestra 1.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F ⁻ disueltos
0	6,08	19,15	0,5	9,57
30	9,44	17,08	0,485	8,29
60	9,38	16,79	0,47	7,89
90	9,24	15,97	0,455	7,27
120	9,12	16,92	0,44	7,44
150	9,01	18,32	0,425	7,76
180	8,84	15,95	0,41	6,54
210	8,62	16,62	0,395	6,56
240	8,45	16,40	0,38	6,23

Tabla A1_6b

Datos experimentales CARBÓN ACTIVO = 10 g/L; $|F^-| = 20$ mg F⁻/L. Muestra 2.

t (min)	pH	$ F^- $ (mg/L)	Litros Dis.	mg F ⁻ disueltos
0	6,12	19,88	0,5	9,94
30	9,35	17,61	0,485	8,54
60	9,3	17,57	0,47	8,26
90	9,08	17,02	0,455	7,74
120	8,98	16,62	0,44	7,31
150	8,82	16,59	0,425	7,05
180	8,73	16,72	0,41	6,86
210	8,44	16,30	0,395	6,44
240	8,36	16,58	0,38	6,30

Tabla A1_7

Valores de pH para CARBÓN ACTIVO = 5 g/L

$ F^- $ (mg/L)	5	10	20	
t (min)	pH medio	pH medio	pH medio	pH medio Total
0	5,8	5,8	5,5	5,71
30	8,8	8,7	8,5	8,65
60	8,6	8,6	8,1	8,44
90	8,3	8,5	7,8	8,24
120	8,1	8,3	7,6	8,00
150	8,0	8,1	7,5	7,84
180	8,0	7,9	7,5	7,78
210	8,1		7,7	7,89
240	7,9		7,6	7,74

Tabla A1_8

Valores de pH para CARBÓN ACTIVO = 10 g/L

$ F^- $ (mg/L)	5	10	20	
t (min)	pH medio	pH medio	pH medio	pH medio Total
0	5,8	5,7	6,1	5,87
30	9,0	9,2	9,4	9,19
60	9,0	8,8	9,3	9,03
90	8,8	8,8	9,2	8,93
120	8,9	8,7	9,1	8,86
150	8,7	8,5	8,9	8,72
180	8,2	8,4	8,8	8,44
210	8,2	8,4	8,5	8,38
240	8,2	8,5	8,4	8,37

Tabla A1_9

Valores de q para CARBÓN ACTIVO = 5 g/L

$ F^- $ (mg/L)	5	10	20
t (min)	q (mg F/ g CA)		
0	0,000	0,000	0,000
30	0,175	0,237	0,457
60	0,116	0,386	0,613
90	0,153	0,507	0,786
120	0,248		0,916
150	0,254		1,063
180	0,297		1,235
210	0,323		1,622
240	0,341		1,973

Tabla A1_10

Valores de q para CARBÓN ACTIVO = 10 g/L

$ F^- $ (mg/L)	5	10	20
t (min)	q (mg F/ g CA)		
0	0,000	0,000	0,000
30	0,069	0,162	0,269
60	0,092	0,186	0,336
90	0,108	0,254	0,450
120	0,138	0,276	0,476
150	0,157	0,293	0,467
180	0,175	0,345	0,612
210	0,191	0,379	0,651
240	0,209	0,407	0,698

Tabla A1_11

Datos utilizados para el estudio cinético. CARBÓN ACTIVO = 10 g/L.

$q_e =$	0,209	0,407	0,698
$ F^- $ (mg/L)	5	10	20
t (min)	$\ln(q_e - qt)$		
0	-1,565	-0,899	-0,360
30	-1,965	-1,407	-0,846
60	-2,144	-1,510	-1,018
90	-2,295	-1,880	-1,395
120	-2,649	-2,036	-1,504
150	-2,956	-2,175	-1,467
180	-3,373	-2,785	-2,450
210	-4,007	-3,572	-3,054

Tabla A1_12

Datos para el estudio de la difusión intrapartícula. CARBÓN ACTIVO = 10 g/L.

$ F^- $ (mg/L)		5	10	20
t (min)	\sqrt{t}			
0		0,000	0,000	0,000
30	5,48	0,069	0,162	0,269
60	7,75	0,092	0,186	0,336
90	9,49	0,108	0,254	0,450
120	10,95	0,138	0,276	0,476
150	12,25	0,157	0,293	
180	13,42	0,175	0,345	0,612
210	14,49	0,191	0,379	0,651
240	15,49	0,209	0,407	0,698

Tabla A1_13

Datos para la isoterma de adsorción. Modelo de Langmuir.

C_i	$1/C_e$	$1/q_e$
5	0,26	4,76
10	0,12	2,44
20	0,06	1,41

Tabla A1_14

Datos para la isoterma de adsorción. Modelo de Freundlich.

C_i	C_e	q_e
5	3,78	0,21
10	8,04	0,41
20	16,5	0,71

ANEXO 2. DATOS ORIGINALES DE ELIMINACIÓN DE FLUORURO POR CARBÓN ACTIVO EN CONTINUO

Tabla A2_1

Datos originales de eliminación de fluoruro por carbón activo, 5 mg F⁻/L y 10 cm de lecho.

LECHO ADSORBENTE:		Carbón Activo
Concentración F =	4,69	mg/l
altura de lecho =	10	cm
Caudal alimentación =	0,01	litros/minuto
CARBÓN ACTIVO =	19,96	gr
diámetro de lecho =	2,91	cm
Volumen de lecho =	6,65E-02	litros

tiempo (min)	F ⁻ salida mg/l	V litros	mg F ⁻ salida tot	C/Co	mg F retenido	q _t mg F/g CA	Vol de lecho
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
15	3,30	0,15	0,25	0,70	0,46	0,01	2,3
30	3,84	0,30	0,78	0,82	0,63	0,01	4,5
45	4,09	0,45	1,38	0,87	0,74	0,01	6,8
60	4,26	0,60	2,00	0,91	0,81	0,02	9,0
75	4,43	0,75	2,66	0,94	0,87	0,02	11,3
90	4,26	0,90	3,31	0,91	0,92	0,02	13,5
105	4,38	1,05	3,95	0,93	0,97	0,02	15,8
120	4,57	1,20	4,63	0,97	1,01	0,02	18,0
135	4,39	1,35	5,30	0,94	1,04	0,02	20,3
150	4,42	1,50	5,96	0,94	1,08	0,02	22,6
165	4,51	1,65	6,63	0,96	1,12	0,02	24,8
180	4,48	1,80	7,30	0,95	1,15	0,02	27,1
195	4,48	1,95	7,97	0,95	1,18	0,02	29,3
210	4,56	2,10	8,65	0,97	1,21	0,02	31,6
225	4,63	2,25	9,34	0,99	1,22	0,02	33,8
240	4,46	2,40	10,02	0,95	1,24	0,02	36,1

Tabla A2_2

Datos originales de eliminación de fluoruro por carbón activo, 5 mg F⁻/L y 20 cm de lecho.

LECHO ADSORBENTE: Carbón Activo		
Concentración F =	4,71	mg/l
altura de lecho =	20	cm
Caudal alimentación =	0,01	litros/minuto
CARBÓN ACTIVO	41,85	gr
diámetro de lecho =	2,91	cm
Volumen de lecho =	1,33E-01	litros

tiempo (min)	F ⁻ salida mg/l	V litros	mg F ⁻ salida tot	C/Co	mg F retenido	q _t mg F/g CA	Vol de lecho
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
15	1,54	0,15	0,12	0,33	0,59	0,01	1,1
30	2,10	0,30	0,39	0,44	1,03	0,02	2,3
45		0,45	0,55	0,00	1,58	0,03	3,4
60	3,23	0,60	0,79	0,69	2,04	0,04	4,5
75	3,79	0,75	1,31	0,80	2,22	0,04	5,6
90	3,88	0,90	1,89	0,82	2,35	0,04	6,8
105	4,09	1,05	2,49	0,87	2,46	0,05	7,9
120	4,28	1,20	3,12	0,91	2,54	0,05	9,0
135	4,34	1,35	3,76	0,92	2,60	0,05	10,1
150	4,23	1,50	4,40	0,90	2,66	0,05	11,3
165	4,29	1,65	5,04	0,91	2,73	0,05	12,4
180	4,46	1,80	5,70	0,95	2,78	0,05	13,5
195	4,14	1,95	6,34	0,88	2,85	0,05	14,7
210	4,49	2,10	6,99	0,95	2,91	0,05	15,8
225	4,33	2,25	7,65	0,92	2,95	0,06	16,9
240	4,33	2,40	8,30	0,92	3,01	0,06	18,0

Tabla A2_3

Datos originales de eliminación de fluoruro por carbón activo, 5 mg F⁻/L y 40 cm de lecho.

LECHO ADSORBENTE: Carbón Activo

Concentración F =	5,05	mg/l
altura de lecho =	40	cm
Caudal alimentación =	0,01	litros/minuto
CARBÓN ACTIVO	85,24	gr
diámetro de lecho =	2,91	cm
Volumen de lecho =	2,66E-01	litros

tiempo (min)	F ⁻ salida mg/l	V litros	mg F ⁻ salida tot	C/Co	mg F retenido	q _t mg F/g CA	Vol de lecho
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
15	0,87	0,15	0,07	0,17	0,69	0,01	0,6
30	1,44	0,30	0,24	0,28	1,28	0,02	1,1
45	1,91	0,45	0,49	0,38	1,78	0,03	1,7
60	2,24	0,60	0,80	0,44	2,23	0,04	2,3
75	2,88	0,75	1,19	0,57	2,60	0,05	2,8
90	3,14	0,90	1,64	0,62	2,91	0,05	3,4
105	3,18	1,05	2,11	0,63	3,19	0,06	3,9
120	3,35	1,20	2,60	0,66	3,46	0,07	4,5
135	3,54	1,35	3,12	0,70	3,70	0,07	5,1
150	3,51	1,50	3,65	0,69	3,93	0,07	5,6
165	3,70	1,65	4,19	0,73	4,15	0,08	6,2
180	3,85	1,80	4,75	0,76	4,34	0,08	6,8
195	3,76	1,95	5,32	0,74	4,52	0,09	7,3
210	3,98	2,10	5,90	0,79	4,70	0,09	7,9
225	4,12	2,25	6,51	0,82	4,85	0,09	8,5
240	3,98	2,40	7,12	0,79	5,00	0,09	9,0

Tabla A2_4

Tiempos de operación para el 70%, 60% y 30% de la concentración inicial de 5 mg F⁻/L

TIEMPOS DE SERVICIO, min			
h, cm	70%	60%	30%
10	20,4	15,5	6,2
20	64,8	48,3	18,8
40	133,4	89,7	31,2

Tabla A2_5

Datos originales de eliminación de fluoruro por carbón activo, 10 mg F⁻/L y 10 cm de lecho.

LECHO ADSORBENTE: Carbón Activo		
Concentración F =	10,13	mg/l
altura de lecho =	10	cm
Caudal alimentación =	0,01	litros/minuto
CARBÓN ACTIVO	20,56	gr
diámetro de lecho =	2,91	cm
Volumen de lecho =	6,65E-02	litros

tiempo (min)	F ⁻ salida mg/l	V litros	mg F ⁻ salida tot	C/Co	mg F retenido	q _t mg F/g CA	Vol de lecho
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
30	7,41	0,30	1,11	0,73	1,93	0,04	4,5
60	8,85	0,60	3,55	0,87	2,53	0,05	9,0
90	9,41	0,90	6,29	0,93	2,83	0,05	13,5
120	9,79	1,20	9,17	0,97	2,98	0,06	18,0
150	9,62	1,50	12,08	0,95	3,11	0,06	22,6
180	9,81	1,80	14,99	0,97	3,23	0,06	27,1
210	10,01	2,10	17,97	0,99	3,30	0,06	31,6
240	9,77	2,40	20,93	0,96	3,37	0,06	36,1
270	9,92	2,70	23,88	0,98	3,45	0,07	40,6
300	10,05	3,00	26,88	0,99	3,50	0,07	45,1
330	9,70	3,30	29,84	0,96	3,57	0,07	49,6
360	9,94	3,60	32,79	0,98	3,66	0,07	54,1

Tabla A2_6

Datos originales de eliminación de fluoruro por carbón activo, 10 mg F⁻/L y 20 cm de lecho.

LECHO ADSORBENTE:		Carbón Activo
Concentración F =	9,9	mg/l
altura de lecho =	20	cm
Caudal alimentación =	0,01	litros/minuto
CARBÓN ACTIVO	39,92	gr
diámetro de lecho =	2,91	cm
Volumen de lecho =	1,33E-01	litros

tiempo (min)	F ⁻ salida mg/l	V litros	mg F ⁻ salida tot	C/Co	mg F retenido	qt mg F/g CA	Vol de lecho
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
15	5,15	0,15	0,39	0,52	1,10	0,02	1,1
30	5,86	0,30	1,21	0,59	1,76	0,03	2,3
45	6,85	0,45	2,17	0,69	2,29	0,04	3,4
60	7,58	0,60	3,25	0,77	2,69	0,05	4,5
75	8,26	0,75	4,44	0,83	2,99	0,06	5,6
90	9,09	0,90	5,74	0,92	3,18	0,06	6,8
105	8,83	1,05	7,08	0,89	3,32	0,06	7,9
120	9,27	1,20	8,44	0,94	3,44	0,06	9,0
135	9,06	1,35	9,81	0,91	3,56	0,07	10,1
150	9,40	1,50	11,20	0,95	3,66	0,07	11,3
165	9,59	1,65	12,62	0,97	3,72	0,07	12,4
180	9,41	1,80	14,05	0,95	3,78	0,07	13,5
195	9,71	1,95	15,48	0,98	3,83	0,07	14,7
210	9,55	2,10	16,92	0,96	3,87	0,07	15,8
225	9,53	2,25	18,36	0,96	3,93	0,07	16,9
240	9,78	2,40	19,80	0,99	3,96	0,07	18,0

Tabla A2_7

Datos originales de eliminación de fluoruro por carbón activo, 10 mg F⁻/L y 40 cm de lecho.

LECHO ADSORBENTE: Carbón Activo		
Concentración F =	9,77	mg/l
altura de lecho =	40	cm
Caudal alimentación =	0,01	litros/minuto
CARBÓN ACTIVO	80,49	gr
diámetro de lecho =	2,91	cm
Volumen de lecho =	2,66E-01	litros

tiempo (min)	F ⁻ salida mg/l	V litros	mg F ⁻ salida tot	C/Co	mg F retenido	q _t mg F/g CA	Vol de lecho
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
15	2,60	0,15	0,19	0,27	1,27	0,02	0,6
30	2,69	0,30	0,59	0,28	2,34	0,04	1,1
45	3,27	0,45	1,04	0,33	3,36	0,06	1,7
60	4,15	0,60	1,60	0,42	4,26	0,08	2,3
75	5,07	0,75	2,29	0,52	5,04	0,10	2,8
90	5,75	0,90	3,10	0,59	5,69	0,11	3,4
105	6,21	1,05	4,00	0,64	6,26	0,12	3,9
120	6,79	1,20	4,97	0,69	6,75	0,13	4,5
135	7,21	1,35	6,02	0,74	7,16	0,14	5,1
150	7,37	1,50	7,11	0,75	7,53	0,14	5,6
165	7,68	1,65	8,24	0,79	7,87	0,15	6,2
180	7,96	1,80	9,41	0,81	8,16	0,15	6,8
195	7,91	1,95	10,60	0,81	8,44	0,16	7,3
210	8,57	2,10	11,84	0,88	8,67	0,16	7,9
225	8,75	2,25	13,14	0,90	8,83	0,17	8,5
240	8,81	2,40	14,46	0,90	8,98	0,17	9,0

Tabla A2_8

Tiempos de operación para el 70%, 60% y 30% de la concentración inicial de 10 mg F⁻/L

TIEMPOS DE SERVICIO, min			
h, cm	70%	60%	30%
10	29	22,7	9,3
20	41,9	32,2	13
40	135,4	98,7	34,6

ANEXO 3. DATOS ORIGINALES DE ELIMINACIÓN DE FLUORURO POR ALÚMINA ACTIVADA EN CONTINUO

Tabla A3_1

Datos originales de eliminación de fluoruro por carbón activo, 10 mg F⁻/L y 10 cm de lecho.

LECHO ADSORBENTE: Alúmina Activada

Concentración F =	9,6	mg/l
altura de lecho =	10	cm
Caudal alimentación =	0,01	litros/minuto
ALÚMINA ACTIVADA	10,26	gr
diámetro de lecho =	1,101	cm
Volumen de lecho =	9,52E-03	litros

tiempo (min)	F ⁻ salida mg/l	V litros	mg F ⁻ salida tot	C/Co	mg F retenido	q _t mg F/g CA	Vol de lecho
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
15	0,11	0,15	0,01	0,01	1,43	0,03	15,8
30	0,16	0,30	0,03	0,02	2,85	0,05	31,5
45	0,11	0,45	0,05	0,01	4,27	0,08	47,3
60	0,11	0,60	0,07	0,01	5,70	0,11	63,0
75	0,11	0,75	0,08	0,01	7,12	0,13	78,8
90	0,11	0,90	0,10	0,01	8,54	0,16	94,5
105	0,11	1,05	0,11	0,01	9,97	0,19	110,3
120	0,11	1,20	0,13	0,01	11,39	0,21	126,0
150	0,11	1,50	0,16	0,01	14,24	0,27	157,6
180	0,11	1,80	0,20	0,01	17,09	0,32	189,1
210	0,12	2,10	0,23	0,01	19,93	0,38	220,6
240	0,11	2,40	0,27	0,01	22,78	0,43	252,1
270	0,11	2,70	0,30	0,01	25,63	0,48	283,6
300	0,12	3,00	0,34	0,01	28,47	0,54	315,1
330	0,13	3,30	0,37	0,01	31,31	0,59	346,6
360	0,14	3,60	0,41	0,01	34,15	0,64	378,1
390	0,16	3,90	0,46	0,02	36,99	0,70	409,6
420	0,19	4,20	0,51	0,02	39,82	0,75	441,1
450	1,15	4,50	0,71	0,12	42,49	0,80	472,7
480	3,91	4,80	1,47	0,41	44,62	0,84	504,2
510	5,41	5,10	2,87	0,56	46,10	0,87	535,7
540	6,77	5,40	4,70	0,71	47,15	0,89	567,2

Tabla A3_2

Datos originales de eliminación de fluoruro por carbón activo, 10 mg F⁻/L y 20 cm de lecho.

LECHO ADSORBENTE: Alúmina Activada

Concentración F =	9,61	mg/l
altura de lecho =	20	cm
Caudal alimentación =	0,01	litros/minuto
ALÚMINA ACTIVADA	18,98	gr
diámetro de lecho =	1,101	cm
Volumen de lecho =	1,90E-02	litros

tiempo (min)	F ⁻ salida mg/l	V litros	mg F ⁻ salida tot	C/Co	mg F retenido	q _t mg F/g CA	Vol de lecho
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
15	0,11	0,15	0,01	0,01	1,43	0,03	7,9
30	0,11	0,30	0,02	0,01	2,86	0,05	15,8
45	0,11	0,45	0,04	0,01	4,28	0,08	23,6
60	0,11	0,60	0,06	0,01	5,71	0,11	31,5
75	0,11	0,75	0,07	0,01	7,13	0,13	39,4
90	0,11	0,90	0,09	0,01	8,56	0,16	47,3
105	0,11	1,05	0,11	0,01	9,99	0,19	55,1
120	0,12	1,20	0,12	0,01	11,41	0,22	63,0
150	0,11	1,50	0,16	0,01	14,26	0,27	78,8
180	0,12	1,80	0,19	0,01	17,11	0,32	94,5
210	0,11	2,10	0,23	0,01	19,96	0,38	110,3
240	0,11	2,40	0,26	0,01	22,81	0,43	126,0
270	0,13	2,70	0,29	0,01	25,66	0,48	141,8
300	0,11	3,00	0,33	0,01	28,51	0,54	157,6
330	0,11	3,30	0,36	0,01	31,36	0,59	173,3
360	0,11	3,60	0,40	0,01	34,21	0,65	189,1
390	0,11	3,90	0,43	0,01	37,06	0,70	204,8
420	0,11	4,20	0,46	0,01	39,91	0,75	220,6
450	0,11	4,50	0,49	0,01	42,76	0,81	236,3
480	0,11	4,80	0,53	0,01	45,61	0,86	252,1
510	0,11	5,10	0,56	0,01	48,46	0,91	267,8
540	0,11	5,40	0,59	0,01	51,31	0,97	283,6
570	0,11	5,70	0,63	0,01	54,16	1,02	299,4
600	0,11	6,00	0,66	0,01	57,01	1,08	315,1

Tabla A3_3

Datos comparativos de las capacidades de adsorción del carbón activo y la alúmina

10 ppm F ⁻ , carbón activo				10 ppm F ⁻ , alúmina			
10 CM		20 CM		10 CM		20 CM	
t (min)	mg F ⁻ / g CA	t (min)	mg F ⁻ / g CA	t (min)	mg F ⁻ / g CA	t (min)	mg F ⁻ / g CA
0	0	0	0	0	0	0	0
30	0,094	15	0,028	15	0,140	15	0,076
60	0,123	30	0,044	30	0,278	30	0,151
90	0,137	45	0,057	45	0,416	45	0,226
120	0,145	60	0,067	60	0,555	60	0,301
150	0,151	75	0,075	75	0,694	75	0,376
180	0,157	90	0,080	90	0,833	90	0,451
210	0,160	105	0,083	105	0,971	105	0,526
240	0,164	120	0,086	120	1,110	120	0,601
270	0,168	135	0,089	150	1,388	150	0,751
300	0,170	150	0,092	180	1,665	180	0,901
330	0,174	165	0,093	210	1,943	210	1,052
360	0,178	180	0,095	240	2,220	240	1,202
		195	0,096	270	2,498	270	1,352
		210	0,097	300	2,775	300	1,502
		225	0,098	330	3,052	330	1,652
		240	0,099	360	3,329	360	1,802
				390	3,605	390	1,952
				420	3,881	420	2,103
				450	4,142	450	2,253
				480	4,349	480	2,403
				510	4,493	510	2,553
				540	4,596	540	2,703
						570	2,854
						600	3,004