

2021
2022

Grado en Ingeniería Química Industrial

Departamento de Ingeniería Química y
Tecnología Farmacéutica

Adsorción de fluoruro por alúmina activada. Estudio de datos de equilibrio e influencia de diferentes iones inorgánicos.

TRABAJO DE FIN DE GRADO
CARMEN RODRÍGUEZ MEDINA

TUTORES | M^a del Cristo Marrero Hernández

Contenido

1. Resumen.....	4
2. Abstract.....	5
3. Antecedentes.....	7
4. Objetivos.....	9
5. Introducción.....	11
5.1. Agua.....	11
5.2. Flúor en el agua.....	11
5.3. Flúor en aguas canarias.....	11
5.4. Problemas del fluoruro en la salud.....	12
5.4.1. Fluorosis dental.....	12
5.4.2. Fluorosis esquelética.....	12
5.5. Soluciones para la problemática por el exceso de flúor.....	13
5.5.1. Fuentes de agua alternativa.....	13
5.5.2. Mejor nutrición.....	13
5.5.3. Eliminación de flúor.....	13
5.6. Normativa aplicable.....	20
6. Materiales y métodos.....	22
6.1. Equipo experimental.....	22
6.2. Métodos analíticos.....	22
6.2.1. pH.....	22
6.2.2. Concentraciones de los iones.....	23
6.3. Metodología experimental.....	25
6.3.1. Activación de la alúmina.....	25
6.3.2. Ensayos con los iones.....	25
6.4. Productos utilizados.....	26
6.5. Disoluciones utilizadas.....	26
6.5.1. Patrón de los iones.....	26
6.5.2. Muestra sintética.....	26
7. Resultados y discusión.....	29
7.1. Ensayos con fluoruro.....	29
7.1.1. Análisis de la evolución del pH.....	29
7.1.2. Análisis de la evolución de la concentración con el tiempo.....	31
7.1.3. Aplicación de los modelos de equilibrio.....	37



7.1.4.	Estudio cinético del proceso de adsorción.....	42
7.2.	Ensayos con nitrato.....	45
7.2.1.	Análisis de la evolución del pH.....	46
7.2.2.	Análisis de la evolución de la concentración con el tiempo.....	46
7.3.	Ensayos con bicarbonato.....	48
7.3.1.	Análisis de la evolución del pH.....	48
7.3.2.	Análisis de la evolución de la concentración con el tiempo.....	49
7.3.3.	Aplicación de los modelos de equilibrio.....	51
7.3.4.	Estudio cinético del proceso de adsorción.....	52
7.4.	Ensayos con cloruro.....	53
7.4.1.	Análisis de la evolución del pH.....	54
7.4.2.	Análisis de la evolución del de la concentración con el tiempo.....	54
7.5.	Ensayos con fluoruro-bicarbonato.....	56
7.5.1.	Análisis de la evolución del pH.....	56
7.5.2.	Análisis de la evolución de la concentración con el tiempo.....	57
7.5.3.	Aplicación de los modelos de equilibrio.....	65
7.5.4.	Estudio cinético del proceso de adsorción.....	69
8.	Conclusiones.....	74
9.	Conclusions.....	75
10.	Bibliografía.....	77
11.	Anexos.....	81
11.1.	Ensayos con fluoruro.....	81
11.2.	Ensayos con nitrato.....	84
11.3.	Ensayos con bicarbonato.....	85
11.4.	Ensayos con cloruro.....	86
11.5.	Ensayos con fluoruro-bicarbonato.....	87

Resumen

1. Resumen.

El agua es uno de los recursos más importantes para la vida, las actividades humanas y el medio ambiente. Se puede obtener por varias fuentes de manera natural, la más habitual es el agua subterránea, la cual contribuye en torno al 0,6% de los recursos hídricos totales en la tierra.

La creciente población, la urbanización y la industrialización han llevado a la degradación de la calidad del agua y la reducción de su disponibilidad. Debido a varios factores, ya sean naturales o antropogénicos, el agua subterránea se está contaminando debido a la filtración profunda de los campos de cultivo intensivo, la eliminación de aguas peligrosas, desechos líquidos y sólidos de las industrias, la eliminación de aguas residuales, etc. [1-4]

Una de las problemáticas de esta degradación de calidad es la elevada presencia de ciertos iones en el agua que podrían ser perjudiciales para la salud, como es el caso del fluoruro [5,6].

La concentración máxima de fluoruro recomendable según la Organización Mundial de la Salud (OMS) es 1,5 mg F/L [7], siendo además el límite propuesto por la legislación española, en el RD 140/2003. En las aguas subterráneas, la concentración natural de fluoruro depende de la geología, características químicas y físicas del acuífero, la porosidad y acidez del suelo y las rocas, la temperatura, la acción de otros químicos y la profundidad de los pozos. Debido a la gran cantidad de variables, las concentraciones de fluoruro en el agua subterránea varían desde muy por debajo de 1,0 mg F/L a más de 35,0 mg F/L [8]. Concretamente, en ciertas zonas del norte de Tenerife es bastante elevada (8-10 mg F/L). Por lo cual es de vital importancia estudiar los métodos posibles para eliminar el flúor presente en el agua.

En el presente TFG se lleva a cabo un estudio de adsorción de fluoruro por Al_2O_3 activada. Se propone realizar varios experimentos en discontinuo para estudiar la adsorción que la alúmina activa presenta en el fluoruro; la posible influencia de los iones Cl^- , NO_3^- y HCO_3^- en el equilibrio fluoruro-alúmina; los modelos de equilibrio, más concretamente, los de Freundlich y Langmuir; y la cinética de adsorción.

Los experimentos se llevan a cabo en un jar test durante cuatro horas. Se trata de cuatro series de experimentos de fluoruro, a concentraciones de alúmina de 2, 4 y 8 g/L; una serie de bicarbonato, una de cloruro y una de nitrato a 4 g/L de alúmina cada una; y tres de fluoruro-bicarbonato, a 2, 4 y 8 g/L de alúmina.

Con estos ensayos se obtiene que los iones cloruro y nitrato no presentan adsorción relativa, mientras que el bicarbonato sí. En presencia con el ion bicarbonato, el fluoruro presenta un descenso de la adsorción con la alúmina. También, se resalta que a 8 g/L de alúmina el equilibrio se alcanza mucho más rápido, aproximadamente a la hora y media de empezar el experimento. Finalmente se concluye con la alta eficacia de la alúmina como adsorbente del flúor.



2. Abstract.

Water is one of the most important resources for life, human activities and the environment. It can be obtained from various sources naturally, the most common being groundwater, which contributes around 0.6% of the total water resources on earth.

The growing population, urbanization and industrialization have led to the degradation of water quality and the reduction of its availability. Due to various factors, whether natural or anthropogenic, groundwater is being polluted due to deep filtration from intensive cultivation fields, the removal of hazardous water, liquid and solid waste from industries, the disposal of wastewater; reservoirs of face, etc.

One of the problems of this quality degradation is the high presence of certain ions in the water that could be harmful to health, such as fluoride.

The maximum recommended fluoride concentration according to the World Health Organization (WHO) is 1.5 mg F⁻/ L, also being the limit proposed by Spanish legislation, in RD 140/2003. In groundwater, the natural concentration of fluoride depends on the geology, chemical and physical characteristics of the aquifer, the porosity and acidity of the soil and rocks, the temperature, the action of other chemicals, and the depth of the wells. Due to the large number of variables, fluoride concentrations in groundwater vary from well below 1.0 mg F⁻/ L to more than 35.0 mg F⁻/ L. Specifically, in certain areas of the north of Tenerife it is quite high (8-10 mg F⁻/ L). Therefore, it is vital to study the possible methods to eliminate the fluorine present in the water.

In the present Bachelor thesis a study of fluoride adsorption by activated Al₂O₃ is carried out. It is proposed to carry out several discontinuous experiments to study the adsorption that active alumina presents in fluoride, the possible influence of Cl⁻, NO₃⁻ and HCO₃⁻ ions in the fluoride-alumina equilibrium, the equilibrium models, more specifically, those of Freundlich and Langmuir and the adsorption kinetics.

The experiments are carried out in a jar test for four hours. These are four series of fluoride experiments, at alumina concentrations of 2, 4 and 8 g / L; a series of bicarbonate, one of chloride and one of nitrate at 4 g / L of alumina each; and three of fluoride-bicarbonate, at 2, 4 and 8 g / L of alumina.

With these tests it is obtained that chloride and nitrate ions do not present relative adsorption, while bicarbonate does. In the presence of the bicarbonate ion, fluoride exhibits a decrease in adsorption with alumina. Also, it is highlighted that at 8 g / L of alumina equilibrium is reached much faster, approximately one and a half hours after starting the experiment. Finally, it is concluded with the high efficiency of alumina as a fluorine adsorbent.

Antecedentes.

3. Antecedentes.

El agua es un recurso natural escaso indispensable para la vida. Existen varias maneras de obtener este recurso, la más habitual es la captación de aguas subterráneas.

Los recursos hídricos de Canarias se suelen diferenciar por su alto contenido en magnesio, fluoruro, bicarbonatos y calcio, esto es debido al carácter volcánico del archipiélago.

Algunas galerías del norte de Tenerife y del norte y oeste de Gran Canaria superan las concentraciones máximas de fluoruro permitidas por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Esto podría ser perjudicial para la salud, dando lugar a una fluorosis dental, esquelética, cáncer... Como consecuencia de lo citado anteriormente, se puede calificar la calidad de una parte considerable de las masas de agua subterráneas del archipiélago, como deficientes y, por lo tanto, es imprescindible estudiar tratamientos para el acondicionamiento del agua.

La Universidad de La Laguna, en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología farmacéutica, lleva años trabajando en este tipo de estudios. Por lo tanto, se han realizado numerosos Trabajados de Fin de Carrera y de Fin de Grado acerca de la eliminación de fluoruro por diferentes métodos. Las conclusiones de los trabajos anteriores permiten entender mejor el problema e intentar buscar soluciones alternativas que permitan mejorar los rendimientos tanto desde el punto de vista técnico, como económico.

En consecuencia, éste TFG se enmarca en una investigación dedicada a la eliminación de fluoruro, por medio de la adsorción con alúmina activada, presente en el agua.

Objetivos



4. Objetivos.

Los objetivos para el presente Trabajo de Fin de Grado son:

- Actualización bibliográfica del proceso.
- Estudio de datos de equilibrio y cinéticas de adsorción para los sistemas fluoruro-anión-alúmina a temperatura ambiente.
- Estudio de la influencia de los iones Cl^- , NO_3^- y HCO_3^- en el equilibrio fluoruro-alúmina.

Introducción.



5. Introducción.

5.1. Agua.

El agua es un bien necesario tanto para la actividad humana como para el medio ambiente. Sin embargo, no todo el mundo posee fuentes de agua potable. El desarrollo sostenible está determinado por el abastecimiento de agua, los servicios de saneamiento y el uso que hacemos de los recursos hídricos. Es un recurso indispensable en el sector agrícola y en los procesos industriales. El consumo de agua está directamente relacionado con el desarrollo de la población.

Existen varias fuentes de captación de recursos hídricos:

- Aprovechamiento de las precipitaciones. Se trata de encauzar y remansar el agua pluvial para, posteriormente, dedicarla al cultivo.
- Aguas superficiales. Es la adquisición de agua a través de ríos, lagos, embalses, etc.
- Aguas subterráneas. El agua es obtenida por medio de manantiales, galerías y pozos. Es el método de captación de recursos hidráulicos más usado actualmente.
- Desaladoras. Consiste en eliminar las sales del agua de mar o salobre.

A causa de la industrialización y la globalización, la calidad del agua se ha visto reducida con el paso del tiempo, además de su disponibilidad.

Según la Organización Mundial de la Salud se considera que el agua está contaminada cuando su composición se ha alterado de modo que no reúna las condiciones necesarias para ser utilizada beneficiosamente en el consumo de las personas y de los animales.

La presencia de contaminantes en el agua hace que esta pueda ser perjudicial para el consumo, directo o indirecto, de los seres vivos.

5.2. Flúor en el agua.

El flúor es el elemento más electronegativo y reactivo, pertenece a la familia de los halógenos. Puede formar compuestos inorgánicos y orgánicos llamados fluoruros.

El fluoruro, en pequeñas cantidades, es un componente esencial para la mineralización normal del hueso y la formación de esmalte dental. No obstante, cuando la concentración supera cierto umbral, su ingesta puede ser perjudicial para la salud provocando la fluorosis dental o esquelética e incluso daños neurológicos, cáncer, etc.

El agua con alto contenido de fluoruro es generalmente blanda, tiene un pH alto y contiene gran cantidad de sílice. En las aguas subterráneas, la concentración natural de fluoruro depende de la geología y puede ser muy variada.

5.3. Flúor en aguas canarias.

La presencia de fluoruro en las aguas del archipiélago canario es muy variada. Ciertas zonas se caracterizan por aguas de abastecimiento con bajas concentraciones de flúor, y otras zonas por altas concentraciones. Los manantiales con mayor concentración de flúor se encuentran en las

proximidades del Teide, en la isla de Tenerife, ya que las emanaciones gaseosas contienen ácido fluorhídrico, HF, que pueden contribuir a incrementar los contenidos en flúor.

En las islas de Lanzarote, Fuerteventura, La Gomera y La Palma los sistemas de abastecimiento de aguas potables de consumo público presentan bajas concentraciones de fluoruro. En cambio, en las islas de Gran Canaria, El Hierro y Tenerife hay grandes variaciones en las distintas entidades singulares de población de cada municipio.

Por último, cabe destacar que el aumento de la población conlleva un aumento de la demanda de agua, por tanto, se produce una sobreexplotación de los acuíferos, lo que contribuye a un enriquecimiento de las sales minerales en las aguas, agravando la concentración de todos los elementos, entre ellos el flúor.

5.4. Problemas del fluoruro en la salud.

Al ser el flúor un elemento altamente electronegativo, tiene una tendencia extraordinaria a ser atraído por iones cargados positivamente como el calcio. Por lo tanto, el efecto del flúor en los tejidos mineralizados como los huesos o los dientes conducen a alteraciones del desarrollo que son de importancia clínica. No obstante, también podría afectar a los músculos, los glóbulos rojos, al sistema neurológico, los riñones, el sistema digestivo, etc.

Los efectos del flúor en el agua potable en los animales son análogos a los de los seres humanos. Además, el uso continuo de agua con alta concentración de fluoruro también afecta negativamente el crecimiento de los cultivos.

5.4.1. Fluorosis dental.

Como consecuencia de un consumo excesivo de flúor, el esmalte pierde su brillo. La fluorosis dental más leve puede caracterizarse como áreas blancas opacas en la superficie del diente, y a medida que aumenta la gravedad, se manifiesta como manchas de color marrón amarillento a negro y picaduras severas en los dientes. Esta decoloración puede ser en forma de manchas o rayas horizontales [9]. Normalmente, el grado de fluorosis dental depende de la cantidad de exposición al fluoruro hasta los 8 o 10 años, ya que el fluoruro mancha sólo los dientes en desarrollo. Es decir, el hecho de que un adulto no muestre síntomas de fluorosis dental no significa necesariamente que su ingesta de flúor esté dentro del límite de seguridad.



Ilustración 1. Fluorosis dental.

5.4.2. Fluorosis esquelética.

La fluorosis esquelética no se manifiesta fácilmente hasta que la enfermedad se encuentra en una etapa avanzada. El fluoruro se deposita principalmente en las articulaciones de los huesos del cuello, las rodillas, la pelvis y los hombros y dificulta el movimiento o la marcha. Los primeros síntomas incluyen dolor esporádico, rigidez de la espalda, ardor como sensación, pinchazos y

hormigueo en las extremidades, debilidad muscular, fatiga crónica, depósitos anormales de calcio en los huesos y ligamentos. La etapa avanzada es la osteoporosis en huesos largos y pueden producirse excrescencias óseas. Las vértebras pueden fusionarse y, finalmente, la víctima puede quedar lisiada. Incluso puede conducir a un raro cáncer de huesos, osteosarcoma y finalmente a la columna vertebral, las articulaciones principales, los músculos y el sistema nervioso se dañan.



Ilustración 2. Fluorosis esquelética.

5.5. Soluciones para la problemática por el exceso de flúor.

5.5.1. Fuentes de agua alternativa.

En las fuentes de agua alternativas se incluyen el agua superficial y el agua de lluvia. No obstante, el agua superficial no es una buena candidata, ya que podría ser muy costosa debido al necesario tratamiento y desinfección que conlleva dada la alta contaminación que suele tener por agentes biológicos y químicos. El agua pluvial es una fuente de agua mucho más limpia y puede proporcionar una solución simple de bajo costo. Sin embargo, la problemática que esta presenta es su distribución desigual de la capacidad de almacenamiento limitada en las comunidades u hogares. En definitiva, la opción de utilizar fuentes de agua alternativas tiene ciertas carencias.

5.5.2. Mejor nutrición.

Los datos clínicos indican que la ingesta adecuada de calcio está directamente asociada con un menor riesgo de fluorosis dental [10]. La vitamina C también protege contra el riesgo [11].

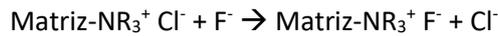
Mejorando la alimentación se puede mantener el equilibrio homeostático del organismo humano y reduce el riesgo para contraer enfermedades.

5.5.3. Eliminación de flúor.

A lo largo de los años se han realizado numerosas investigaciones sobre métodos para eliminar el fluoruro del agua y las aguas residuales. Estos métodos se basan en el principio de adsorción [12], intercambio iónico [13], coagulación-precipitación [14,15], proceso de separación de membrana [16,17], desfluoruración electrolítica [18], electrodiálisis [19-21], etc.

5.5.3.1. Intercambio iónico.

El fluoruro se puede eliminar de los suministros de agua con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica que contiene grupos funcionales de amonio cuaternario. La eliminación se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente reacción:



Ecuación 1.

Los iones fluoruro reemplazan a los iones cloruro de la resina. Este proceso continúa hasta que todos los sitios en la resina estén ocupados. La resina se lava a continuación con agua que está sobresaturada con sal de cloruro de sodio disuelta. Los nuevos iones de cloruro reemplazan a los iones de fluoruro, lo que lleva a la recarga de la resina y comienza el proceso nuevamente. La fuerza impulsora para el reemplazo de iones cloruro de la resina es la electronegatividad más fuerte de los iones fluoruro.

Este método elimina hasta un 90-95% del fluoruro, además mantiene el sabor y el color del agua intactos, lo cual son grandes ventajas.

Sin embargo, esta eficiencia se puede ver afectada por la presencia de otros iones. Otra desventaja es la regeneración de la resina, ya que genera residuos de fluoruro, los cuales se tienen que tratar antes de la eliminación final. También está la problemática económica, dado costo de la resina, el pretratamiento requerido para mantener el pH, la regeneración y la eliminación de desechos son muy costosas. Por último, cabe destacar el bajo pH y la elevada concentración de cloruro del agua final.

5.5.3.2. *Procesos con membranas.*

Un proceso con membrana puede definirse como aquel en el que una corriente de alimentación se divide en dos: un Permeado, que contiene el material que ha pasado a través de la membrana y un Concentrado en el que se recogen todas las especies que no la atraviesan [22].

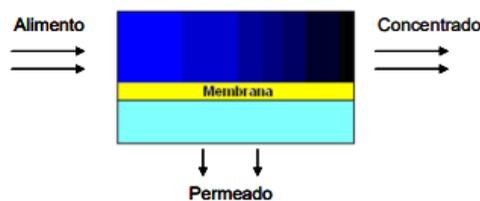


Ilustración 3. Diagrama proceso membrana.

Los procesos con membrana pueden utilizarse para concentrar o purificar una solución o una suspensión y para fraccionar una mezcla.

Una de las características más importantes de una membrana es la permeabilidad. Podemos definirla como el caudal que atraviesa la membrana por unidad de superficie y unidad de tiempo [23]. La presencia de sales afecta a la permeabilidad debido a la presión osmótica [24].

Las progresivas mejoras técnicas en el diseño y los materiales de las membranas han hecho que el proceso de tratamiento del agua sea económicamente competitivo y altamente confiable. Además, los procesos de membrana presentan varias ventajas en comparación con otros métodos de tratamiento [25]:

- El proceso es altamente efectivo para la eliminación de fluoruro. Las membranas también proporcionan una barrera efectiva contra los sólidos en suspensión, todos los contaminantes inorgánicos, pesticidas y microorganismos, etc.

- El proceso permite el tratamiento y desinfección del agua en un solo paso.
- Asegura la calidad constante del agua.
- No se requieren productos químicos y se necesita muy poco mantenimiento.
- La vida útil de la membrana es suficientemente larga, por lo que el problema de regeneración o reemplazo se encuentra con menos frecuencia.
- Funciona bajo un amplio rango de pH.
- No se observa interferencia de otros iones.

Estos procesos también presentan ciertas limitaciones:

- Elimina todos los iones presentes en el agua, por lo que es necesario una remineralización después del tratamiento.
- El proceso es costoso en comparación con otras opciones.
- El agua se vuelve ácida y necesita corrección de pH.
- Se desperdicia mucha agua como concentrado.
- La eliminación de salmuera o concentrado es un problema.

Hay dos tipos de membranas que pueden eliminar el flúor del agua: Nanofiltración y Ósmosis inversa.

5.5.3.2.1. Membrana de Nanofiltración (NF)

La operación de nanofiltración es un proceso de filtración por membranas operadas bajo presión en un intervalo entre 5 y 35 bar, en la que solutos de bajo peso molecular son retenidos.

Las membranas de NF poseen características intermedias entre las membranas de ultrafiltración (UF) y las de OI, es decir, retiene solutos que la UF pasaría, como los iones disueltos, y deja pasar sales que la OI retendría. La presión empleada es relativamente baja en comparación con la usada en OI, lo que supone un ahorro energético [26].

El flujo difusivo es la parte del flujo de soluto que depende de la concentración a ambos lados de la membrana. Es muy recomendable para producir un alto rechazo de fluoruros, que este sea elevado.

5.5.3.2.2. Membrana de Ósmosis Inversa (OI).

La ósmosis inversa es un procedimiento que garantiza el tratamiento desalinizador físico, químico y bacteriológico del agua. Funciona aplicando presión sobre el agua de alimentación para dirigirla a través de una membrana semipermeable, generalmente, las membranas son de poliamida y suelen estar arrolladas en espiral, estas actúan de filtro, reteniendo la mayor parte de las sales disueltas al tiempo que impiden el paso de las bacterias y los virus, obteniéndose un agua de alta pureza. El proceso es el reverso de la ósmosis natural como resultado de la presión aplicada al lado concentrado de la membrana, que supera la presión osmótica natural.

Al ser membranas densas, no porosas, muestran una alta resistencia hidráulica presentando valores de permeabilidad al agua bajos. En estas membranas el rechazo de solutos no ocurre mediante filtración, sino que el mecanismo de transporte característico es el de disolución-difusión a través de la membrana. La membrana OI rechaza iones según el tamaño y la carga eléctrica. La eficiencia del proceso se rige por diferentes factores, como las características del agua cruda, la presión, la temperatura y el monitoreo y mantenimiento regulares, etc.

5.5.3.3. *Coagulación-precipitación*

La floculación es la unión o aglutinación de las partículas suspendidas en un líquido para formar unos agregados conocidos como “flóculos”. Cuando se favorece este fenómeno por adición de agentes químicos, conocidos como “coagulantes”, se habla de coagulación. Es decir, la coagulación es una floculación química. [27]

Esta operación se utiliza para aglutinar partículas finas formando otras más grandes, mucho más fácilmente separables por sedimentación. Este proceso se debe a dos factores: primero a su pequeño tamaño y segundo a su carga electrostática, que crea unas fuerzas de repulsión, superior a las de atracción de Van der Waals que favorece la separación de partículas en el seno de la fase líquida.

Las fuerzas de atracción y de repulsión son las responsables de la estabilidad de las partículas de los contaminantes. Estas fuerzas se reducen mediante la adición de productos químicos o coagulantes, lo que permite la interacción de partículas mediante la agitación física. La mezcla rápida permite la dispersión en el agua del producto químico y promueve el choque de partículas, lo que hace que las partículas se agrupen para formar flóculos. Después de un período de mezcla rápida es necesario disminuir la velocidad de mezcla para formar flóculos más grandes.

Las variables claves que afectan en el tratamiento de agua con coagulantes son: la dosis de los coagulantes, la alcalinidad y el pH del agua bruta, las concentraciones de partículas, y la solubilidad de los compuestos formados.

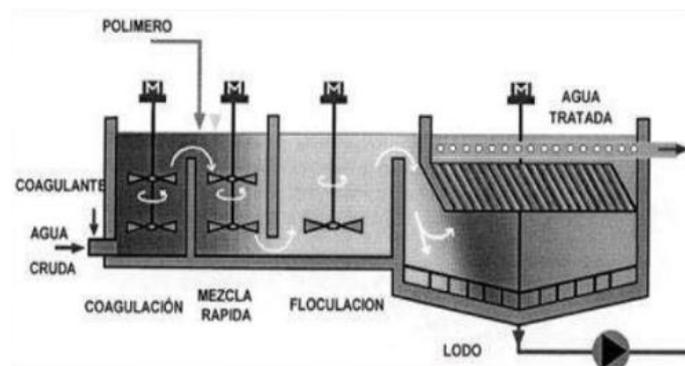
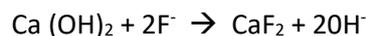


Ilustración 4. Diagrama proceso coagulación-precipitación.

La cal y el alumbre son los coagulantes más utilizados. La adición de cal conduce a la precipitación del fluoruro como fluoruro de calcio insoluble, mediante el siguiente mecanismo:



Ecuación 2.

Como la cal deja un residuo relativamente alto de flúor, se usa con el tratamiento de alumbre para garantizar la eliminación adecuada del fluoruro [28-30].

El proceso ocurre en dos pasos: En el primer paso tiene lugar la precipitación de fluoruro por la suma de la cal. Como segundo paso ocurre la coagulación por medio de adición de alumbre, que esta a su vez transcurre en dos reacciones: En la primera reacción, el alumbre reacciona con algo de la alcalinidad para producir hidróxido de aluminio insoluble. En la segunda reacción, el

alumbre reacciona con los iones fluoruro presentes en el agua. La mejor eliminación de fluoruro se logra en un rango de pH de 5.5-7.5 [31].

Este método parece tener muchas limitaciones:

- El proceso tiene una eficacia muy pequeña en la eliminación del fluoruro, en torno al 18-33%. Además, el fluoruro de aluminio soluble es tóxico.
- Debido al uso de sulfato de aluminio como coagulante, la concentración de iones sulfato aumenta enormemente, en algunos casos, lo que causa un efecto negativo en los seres humanos.
- El aluminio residual en exceso de 0.2 mg / L en el agua tratada causa enfermedad de demencia peligrosa, así como cambios fisiopatológicos, neuroconductuales, estructurales y bioquímicos. También afecta los sistemas musculoesquelético, respiratorio, cardiovascular, endocrino y reproductivo [32].
- El costo de mantenimiento de la planta es muy alto.
- El proceso no es automático, es decir, es necesario un asistente regular para la adición de productos químicos y el cuidado del proceso de tratamiento.
- Se requiere una gran superficie para secar el lodo.

5.5.3.4. Adsorción.

La adsorción es un proceso fisicoquímico basado en la propiedad que tienen ciertos sólidos de atraer, preferentemente, sustancias o iones presentes en disoluciones en contacto con ellas. La sustancia que se adsorbe se llama "adsorbato" y los de la fase sólida se llama "adsorbente". Este proceso ha ganado importancia actualmente debido a sus numerosas aplicaciones en la industria química y en el trabajo de laboratorio [33].

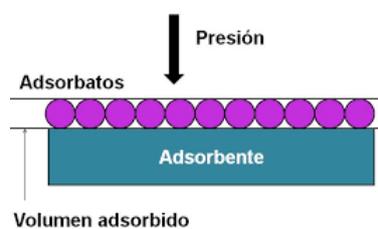


Ilustración 5. Diagrama proceso adsorción.

En el proceso de adsorción se pueden diferenciar dos mecanismos:

- Adsorción física: se basa en el principio de las fuerzas de Van Der Waals en el cual el componente que se adsorbe y el sólido interactúan entre sí.
- Adsorción química: se basa en el enlace químico entre el soluto y el sólido adsorbente.

Se han propuesto óxidos metálicos inorgánicos, adsorbentes orgánicos y otros materiales de bajo costo para la eliminación de fluoruro [34-37], como alúmina activada, carbón activado, zeolitas, etc. Entre estos adsorbentes, la alúmina activada es la más utilizada [38], ya que es la que mayor adsorción proporciona, esto se relaciona con la diferencia de porosidades del adsorbente. Pero su aplicación adicional está limitada por la baja capacidad de adsorción a pH neutro, la cinética de adsorción deficiente y las dificultades de regeneración [39-41].

Dependiendo del proceso y del objetivo, se elige el material más adecuado en función de unos parámetros: Facilidad de uso; capacidad de adsorción; posibilidad de regeneración; costes de

operación; coste del adsorbente; relación de equilibrio entre las fases; número de ciclos que soporta; y tamaño de partícula.

El proceso de adsorción puede dividirse en 3 pasos:

- Macrotransporte: Produce el movimiento por convección y difusión de los solutos a través de la fase líquida hasta la interfase sólido-líquido.
- Microtransporte: Produce el movimiento a través del sistema de macroporos del adsorbente hasta alcanzar las zonas de adsorción que se hallan en los microporos y submicroporos.
- Adsorción: Se produce en la superficie del adsorbente.

5.5.3.4.1. Equilibrio de adsorción.

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

Las fórmulas más frecuentes empleadas para el tratamiento de los datos experimentales de la isoterma fueron desarrolladas por Freundlich y Lagmuir [41,42].

- Isoterma de Freundlich: deriva de consideraciones empíricas, y se expresa como:

$$q_e = k \cdot C_e^{\frac{1}{b}}$$

Ecuación 3. Isoterma de Freundlich.

Dónde q_e es la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente; C_e , la concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción; K , es la capacidad mínima de adsorción; y $1/b$ es la intensidad de adsorción.

Las constantes de la isoterma de Freundlich se determinan representando gráficamente la relación entre q_e y C_e .

- Isoterma de Lagmuir: se desarrolló adoptando 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.

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

Ecuación 4. Isoterma de Lagmuir.

Dónde q_e es cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente; q_0 , es la máxima cantidad de fluoruro adsorbido por unidad de peso de alúmina activa; b es una constante empírica del modelo; y C_e la concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción.

El equilibrio se alcanza cuando la velocidad de adsorción de las moléculas sobre la superficie es la misma que la velocidad de desorción de las mismas. Así pues, la velocidad a la que se lleva a cabo la adsorción es proporcional a la fuerza que la produce, que corresponde a la diferencia entre la cantidad adsorbida para una cierta concentración y la capacidad de adsorción a dicha concentración. A la concentración de equilibrio, esta fuerza es nula.

Las constantes de la ecuación de Lagmuir se pueden determinar representando $1/q_e$ frente a $1/C_e$, empleando la siguiente ecuación:

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

Ecuación 5. Ecuación de Lagmuir.

5.5.3.4.2. Alúmina como adsorbente.

La alúmina se forma a través de un proceso de deshidroxilación de hidróxido de aluminio y hay muchas formas de alúmina de transición. Las alúminas preparadas a diferentes temperaturas de calcinación y pH tienen distintas composiciones químicas y propiedades de superficie [43-45].

La eliminación del fluoruro mediante el contacto con alúmina activada se conoce desde 1930, debido a que es un material con buenas propiedades de adsorción [46].

La eficiencia de eliminación de fluoruro de la alúmina activada se ve afectada por la dureza y la carga superficial. El cloruro no afecta la capacidad de defluoración de la alúmina activada.

Ventajas:

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

Limitaciones:

- El proceso depende en gran medida del pH y funciona mejor solo en un rango de pH estrecho (5-6).
- La alta concentración de sales disueltas totales (TDS) puede ocasionar ensuciamiento del lecho de alúmina.
- La presencia de sulfato, fosfato o carbonato produce competencia iónica.
- El proceso tiene baja capacidad de adsorción, poca integridad y necesita tratamiento previo.
- La regeneración se requiere después de cada 4-5 meses y la efectividad del adsorbente para la eliminación de fluoruro se reduce después de cada regeneración.
- La eliminación del lodo cargado de flúor y el regenerante concentrado también es un problema.



Ilustración 6. Alúmina en polvo.



5.6. Normativa aplicable.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) decreta un valor máximo de seguridad de concentración de fluoruro presente en el agua para consumo de 1,5 mg F⁻ / L. Sin embargo, la Agencia de Protección Ambiental recomienda unos 0,7 mg F⁻ / L.

En España la concentración de fluoruro en el agua de consumo está regulada por el Real Decreto 140/2003 del 7 de febrero de 2003, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua para el consumo humano [47,48].

Materiales y métodos.

6. Materiales y métodos.

6.1. Equipo experimental.

Para la realización de los experimentos, tanto para la activación de la alúmina, como del estudio en discontinuo, se hizo uso del equipo “Leaching Test Jar Test”. Se trata de un aparato capaz de agitar mecánicamente, de manera controlada, constante y a temperatura ambiente, disoluciones durante un tiempo determinado.

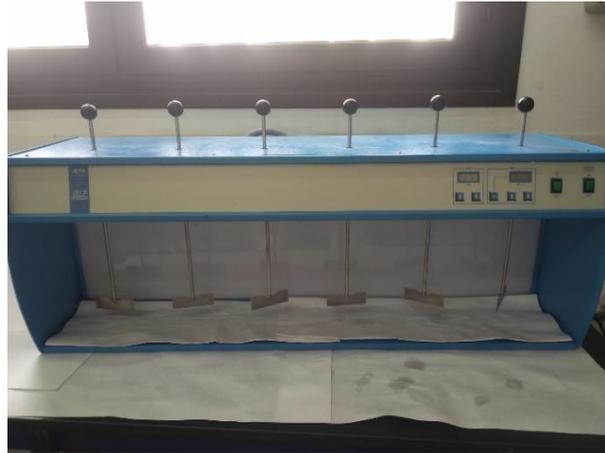


Ilustración 7. Leaching Test Jar Test.

6.2. Métodos analíticos.

6.2.1. pH.

Para determinar el pH de las disoluciones se empleó un medidor de pH. Es un instrumento capaz de medir la acidez o la alcalinidad de una solución, también llamado pHmetro. En los experimentos realizados en el presente TFG, se usaron los pHmetros de las marcas Metrohm, el modelo 716 DMS Titrino (este también se utilizó para las valoraciones ácido-base); y la marca inoLab, pH level 1.



Ilustración 8. pHmetro, inoLab.

El pH es la unidad de medida que describe el grado de acidez o alcalinidad y es medido en una escala que va de 0 a 14, siendo 0 el grado más ácido y 14 el grado más básico. Su valor está directamente relacionado a la proporción de las concentraciones de los iones de hidrógeno [H⁺] e hidroxilo [OH⁻]. Si la concentración de H⁺ es mayor que la de OH⁻, el material es ácido y el valor del pH es menor que 7. Por otro lado, si la concentración de OH⁻ es mayor que la de H⁺, el material es básico, con un valor del pH mayor que 7. Por último, si las cantidades de H⁺ y de OH⁻ son las mismas, el material es neutral y su pH es 7.

6.2.2. Concentraciones de los iones.

6.2.2.1. Concentraciones de los iones cloruro, fluoruro y nitrato.

Para determinar las concentraciones de cloruro, fluoruro y nitrato se utilizó un cromatógrafo iónico de la marca Methrom, modelo 882 Compact IC plus. Este instrumento garantiza la determinación rápida y segura de aniones, cationes y sustancias polares en el rango de partes por billón (ppb) al porcentaje (%).

La cromatografía de intercambio iónico, o cromatografía iónica, es un proceso que permite la separación de iones y moléculas polares basado en las propiedades de carga de las moléculas. La solución que debe inyectarse normalmente se denomina "muestra", y los componentes separados individualmente se llaman analitos. La fase estacionaria muestra en la superficie grupos funcionales iónicos (R-X) que interactúan con iones de carga opuesta del analito. Este tipo de cromatografía se subdivide a su vez en dos técnicas:

- La cromatografía de intercambio catiónico retiene cationes cargados positivamente debido a que la fase estacionaria muestra un grupo funcional cargado negativamente.
- La cromatografía de intercambio aniónico retiene aniones usando grupos funcionales cargados positivamente.



Ilustración 9. Cromatógrafo.

1. Equipo.

La característica predominante es su diseño compacto. Todos los componentes están claramente dispuestos y son de fácil acceso. La ruta de flujo no contiene metales y está preinstalada. La puerta transparente permite un control visual durante el análisis.

2. Bomba del eluyente.

La bomba es un elemento central de los nuevos instrumentos. Su pulsación extremadamente baja se traduce en bajo nivel de ruido y máxima sensibilidad del sistema de análisis. Todos los instrumentos están equipados con válvula de purga, filtro en línea y amortiguador de pulsaciones.

3. Columna.

La columna de separación analítica es el corazón de todas las aplicaciones. El sistema conoce las condiciones cromatográficas óptimas y evita los daños que pueden resultar de un error del operador. Se garantiza una trazabilidad completa. Se pueden seleccionar columnas de diferentes materiales y con distinta selectividad y capacidad y distintas dimensiones.

4. Temperatura.

La aplicación se puede optimizar variando la temperatura de la columna de separación. El compartimento de la columna con aislamiento térmico del 882 Compact IC plus proporciona protección contra las fluctuaciones de temperatura externas.

5. Supresión.

Hay dos tipos: supresión química o secuencial. Gracias al bajo nivel de ruido de fondo, facilita análisis muy sensibles. Esto garantiza límites de detección en el rango de 1 ppb. Los supresores Metrohm son extremadamente robustos, resistentes a la presión y los disolventes.

6. Detección.

La detección de 882 Compact IC se basa en la medición de conductividad. El detector inteligente, iDetector, es una parte integral del sistema de análisis. Con el procesamiento de señal digital (DSP), la conductividad se transmite digitalmente al software sin interferencias. El amplio rango de medición del iDetector de 0 a 15.000 $\mu\text{S} / \text{cm}$ garantiza resultados correctos y precisos desde la traza hasta el rango de porcentaje dentro de un análisis.

6.2.2.2. Concentraciones del ion bicarbonato.

Por otro lado, para realizar las mediciones de bicarbonato se llevaron a cabo valoraciones ácido-base en el equipo de la marca Metrohm "Unidad de dosificación para valoradores". Este aparato hace las valoraciones de manera automática, dando los valores de pH y las concentraciones de bicarbonatos y carbonatos.



Ilustración 10. Unidad de dosificación para valoradores.

6.3. Metodología experimental.

Durante el período de realización del proyecto se llevaron a cabo diferentes ensayos en discontinuo.

6.3.1. Activación de la alúmina.

Para la realización de todos los experimentos se hace uso de alúmina, pero esta requiere un proceso de activación. Esto se lleva a cabo en dos pasos:

En el primer paso, se sumerge la alúmina en una disolución de NaOH al 1% y se agita en el jar test a 120 rpm durante una hora.

En el segundo paso, se introduce la alúmina en una disolución de H₂SO₄ a 0,05 N y se pone a remover en el jar test a la misma velocidad y el mismo tiempo que en el paso anterior.

Después de cada paso se hace una filtración a vacío de la alúmina, además de lavarla repetidas veces con la finalidad de eliminar los posibles restos de NaOH y H₂SO₄ que quedan en la alúmina. El filtro usado fue de 1,2 μm.

6.3.2. Ensayos con los iones.

Con el objetivo de estudiar la influencia de la alúmina con los iones seleccionados (cloruro, fluoruro, bicarbonato y nitrato) se realizaron diez series de experimentos. Concretamente, cuatro con fluoruro; uno con cloruro, bicarbonato y nitrato; y tres con fluoruro-bicarbonato.

Todas las series de experimentos se llevaron a cabo del mismo modo. Se prepararon seis disoluciones de concentraciones iniciales para cada uno de los iones, de 2, 5, 10, 15, 20 y 25 mg/L. Para el caso del bicarbonato las concentraciones fueron 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mg/L, en vasos de precipitado de un litro. El paso siguiente es añadir la concentración de alúmina

activa deseada. Esta varía entre 2 y 8 g/L dependiendo de la serie. Seguidamente, las disoluciones se someten a agitación en el jar test a una velocidad de 150 rpm durante cuatro horas (exceptuado una de las series con fluoruro que la duración del experimento fue de ocho horas con el fin de asegurar que se llegaba al estado de equilibrio antes de las cuatro horas). Cada media hora, empezando en el minuto 0, se mide el pH y se toma muestra de cada una de las disoluciones. Estas se analizan en el cromatógrafo para medir la concentración de cada uno de los iones. En el caso del bicarbonato las muestras se analizan en la unidad de dosificación. Finalmente, acabado el tiempo requerido, se filtra a vacío la alúmina de las disoluciones.

6.4. Productos utilizados.

En la siguiente tabla se indican todos aquellos productos químicos que han sido utilizados en la parte experimental del presente TFG.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Marca
Fluoruro sódico	NaF	99%	Merck
Nitrato sódico	NaNO ₃	98%	Panreac
Bicarbonato sódico	NaHCO ₃	98%	Merck
Cloruro sódico	NaCl	99%	Panreac
Hidróxido sódico	NaOH	98%	Panreac
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	95-98%	Panreac
Alúmina	Al ₂ O ₃	-	Merck

Tabla 1. Productos utilizados.

6.5. Disoluciones utilizadas.

6.5.1. Patrón de los iones.

Con la finalidad de facilitar las posteriores preparaciones de disoluciones necesarias para los experimentos, se decidió llevar a cabo un patrón de cada uno de los iones de concentración 1000 ppm.

Para la preparación del patrón de fluoruro, se midieron 2,2100 g de NaF; para la del nitrato, se midieron 1,3700 g de NaNO₃; para la del bicarbonato, se midieron 1,3770 g de NaHCO₃; para la del cloruro, se midieron 1,6500 g de NaCl. Todas se diluyeron con agua ultrapura, se vertieron en un matraz aforado de 1 L y se enrasaron con agua ultrapura.

Se tomó una muestra de cada uno de los patrones y se midieron sus concentraciones en el cromatógrafo. En el caso del bicarbonato, en la unidad de dosificación, para comprobar su veracidad.

6.5.2. Muestra sintética.

Para realizar las experiencias de laboratorio es necesario la preparación de las distintas muestras sintéticas. Para ello, se parte de los patrones de los iones deseados, dependiendo del ensayo que se quiera realizar.

En un matraz de un litro se enrasa con agua ultrapura un volumen específico del patrón, según la concentración inicial deseada. El cálculo de ese volumen se obtiene con la siguiente ecuación:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Ecuación 6.

Donde, C_1 y V_1 son la concentración y el volumen del patrón respectivamente que, en este caso, son 1000 ppm y 1 L (independientemente del ion deseado), y C_2 y V_2 son la concentración y el volumen de la muestra sintética, por lo que dependiendo de la concentración inicial que se requiera, se necesitará un volumen diferente.

El agua ultrapura se obtiene del purificador de agua milli-Q, Q-Pod de la casa comercial Millipore.



Ilustración 11. Purificador de agua.

Resultados y discusión.

7. Resultados y discusión.

Para el estudio de la adsorción de fluoruro con alúmina activa como adsorbente, se llevaron a cabo varios ensayos en discontinuo con distintos iones y concentraciones.

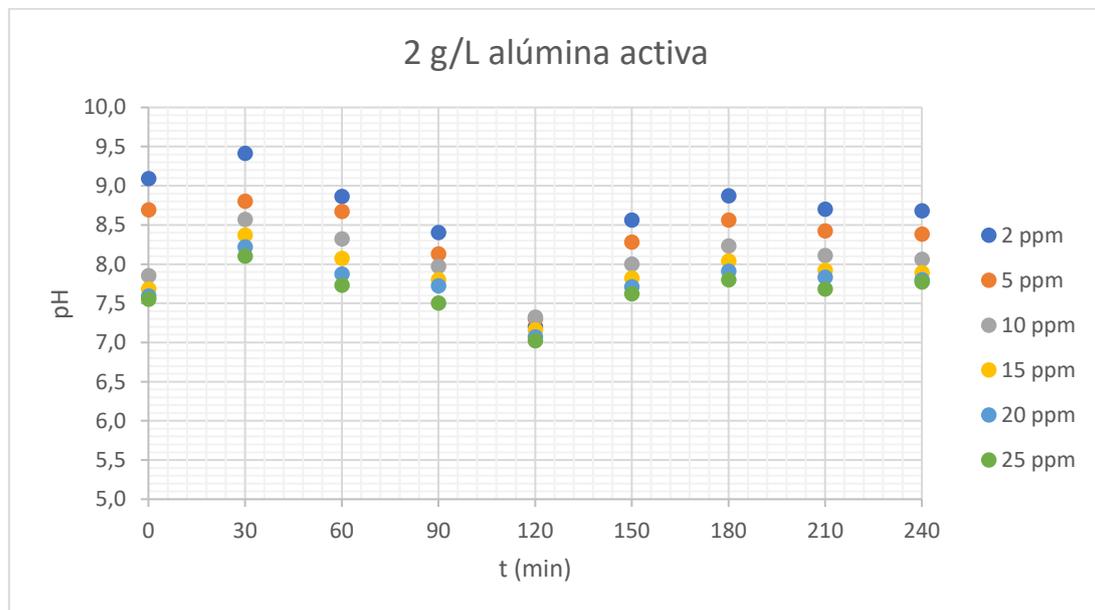
7.1. Ensayos con fluoruro.

En los ensayos con fluoruro, como se ha mencionado anteriormente, se realizaron tres series de experimentos con concentraciones iniciales de fluoruro de 2, 5, 10, 15, 20 y 25 mg/L con diferentes concentraciones de alúmina activa dependiendo de la serie. En la primera 2 g/L, en la segunda 4 g/L y en la tercera 8 g/L.

Con los experimentos realizados, cada media hora, se tomaba una muestra a la que se le medía el pH y la concentración de iones. Con estos datos, se realizaron estudios sobre la evolución del pH, de la adsorción del fluoruro, los modelos de equilibrio de Freundlich y Langmuir y la cinética del proceso de adsorción.

7.1.1. Análisis de la evolución del pH.

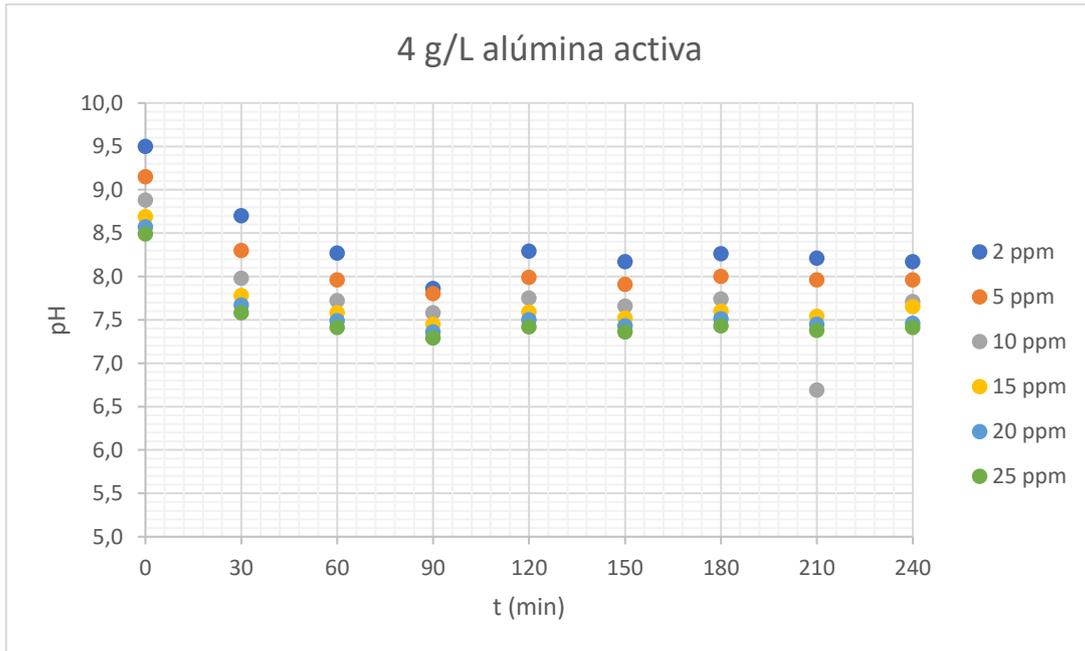
En primer lugar, se analiza la evolución del pH del ensayo con 2 g/L de alúmina activa a diferentes concentraciones de fluoruro iniciales:



Gráfica 1. Evolución del pH.

Como se puede observar en la gráfica 1, el pH presenta pequeñas oscilaciones, las cuales varían entre 9,5 y 7,0. También cabe destacar que la concentración inicial de fluoruro no tiene una influencia representativa en esta variación.

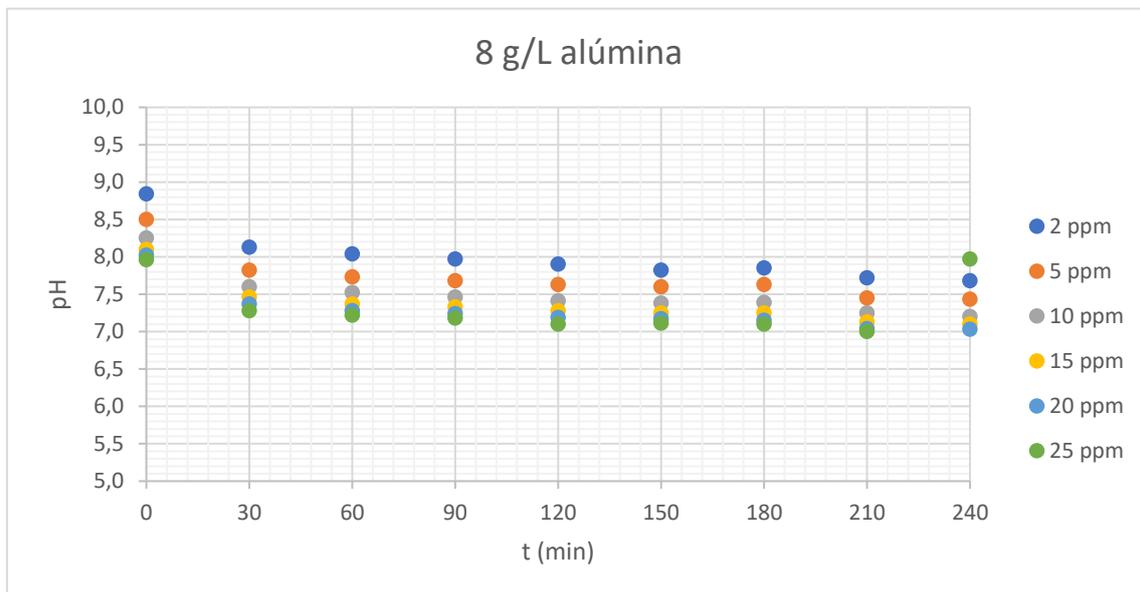
Seguidamente, se analiza la evolución del pH del ensayo con 4 g/L de alúmina activa:



Gráfica 2. Evolución del pH.

En este caso las disoluciones presentan una disminución en el pH, paralelamente a la serie anterior. La concentración inicial no influye en este cambio.

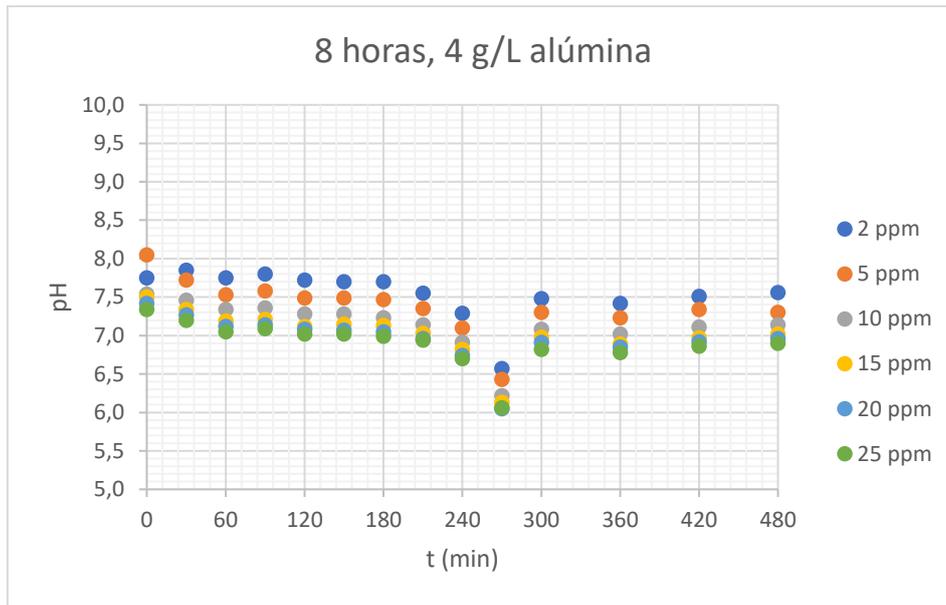
En tercer lugar, se analiza la evolución del pH del ensayo con 8 g/L de alúmina activa:



Gráfica 3. Evolución del pH.

A esta concentración de alúmina activa, también se produce un descenso del pH sin presentar una influencia importante en la concentración inicial de fluoruro.

Finalmente, se realiza un experimento de ocho horas con 4 g/L de alúmina activa:

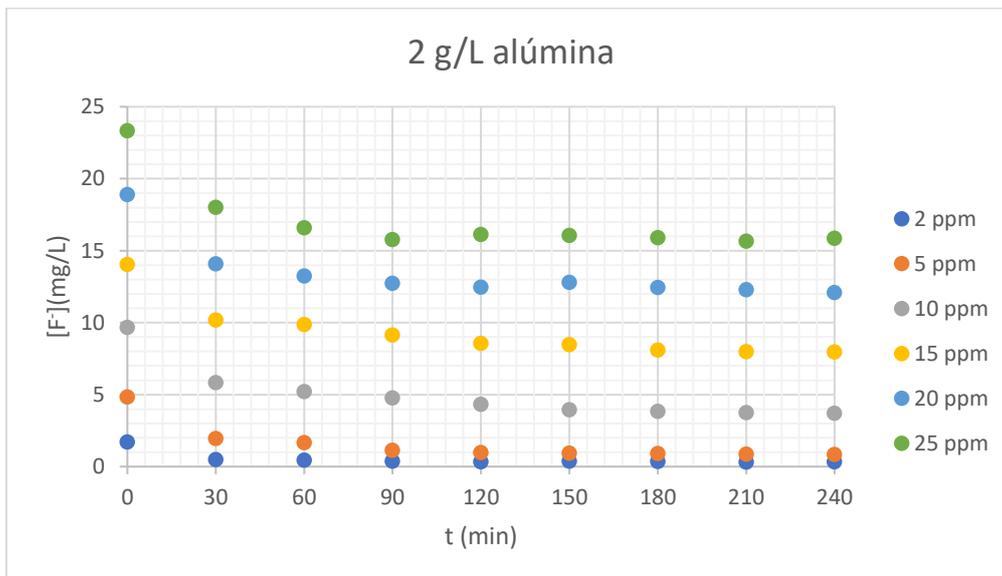


Gráfica 4. Evolución del pH.

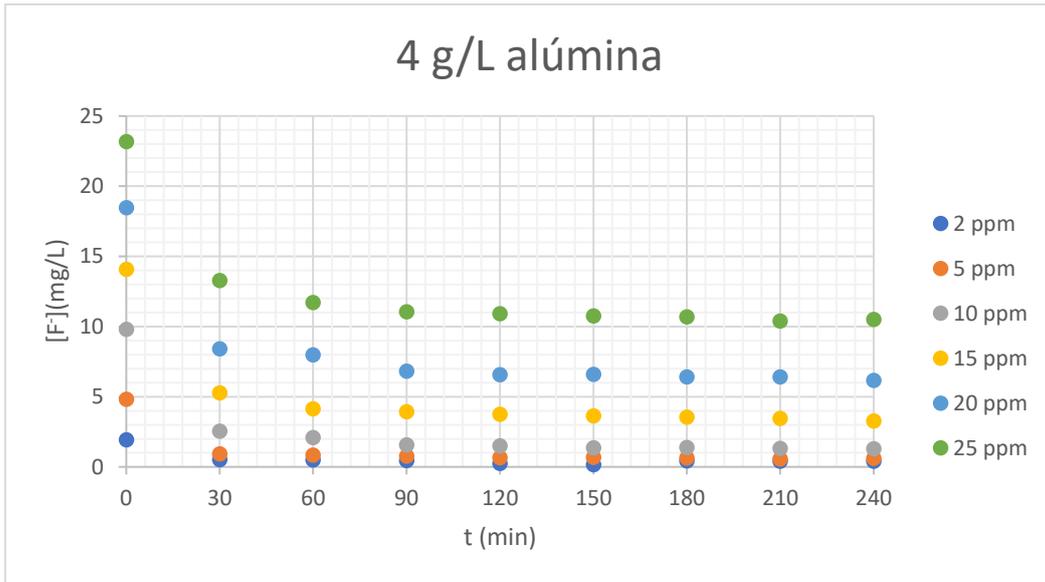
La evolución del pH es independiente a la concentración inicial de fluoruro. El pH decrece hasta que llega a una disolución neutra y se mantiene constante.

7.1.2. Análisis de la evolución de la concentración con el tiempo.

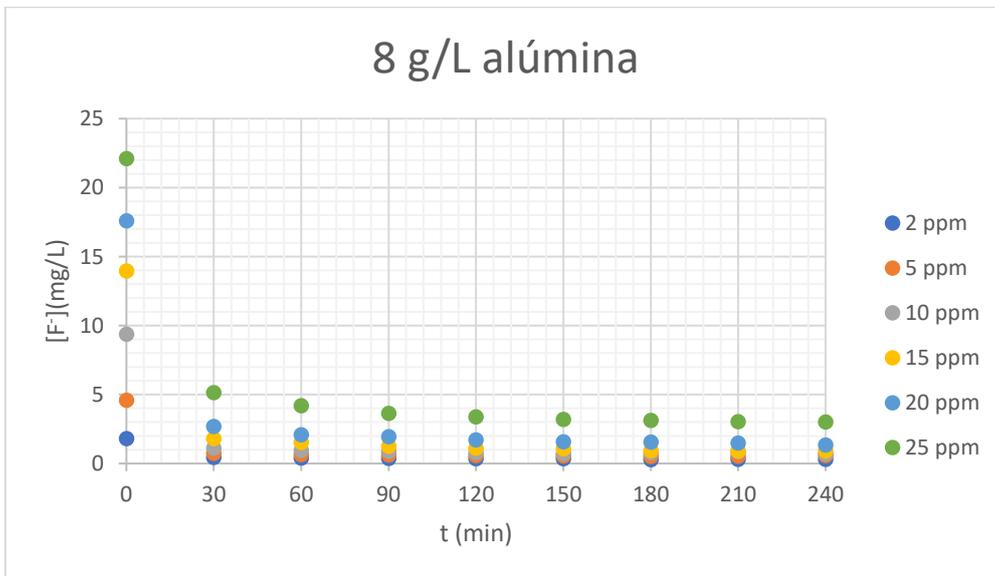
En primer lugar, se realiza la serie de experimentos con 2 g/L de alúmina activa, seguido de la serie de 4 g/L, la de 8 g/L y finalizando con la de ocho horas de 4 g/L de adsorbente. A continuación, se expondrán las gráficas de las concentraciones de fluoruro frente al tiempo:



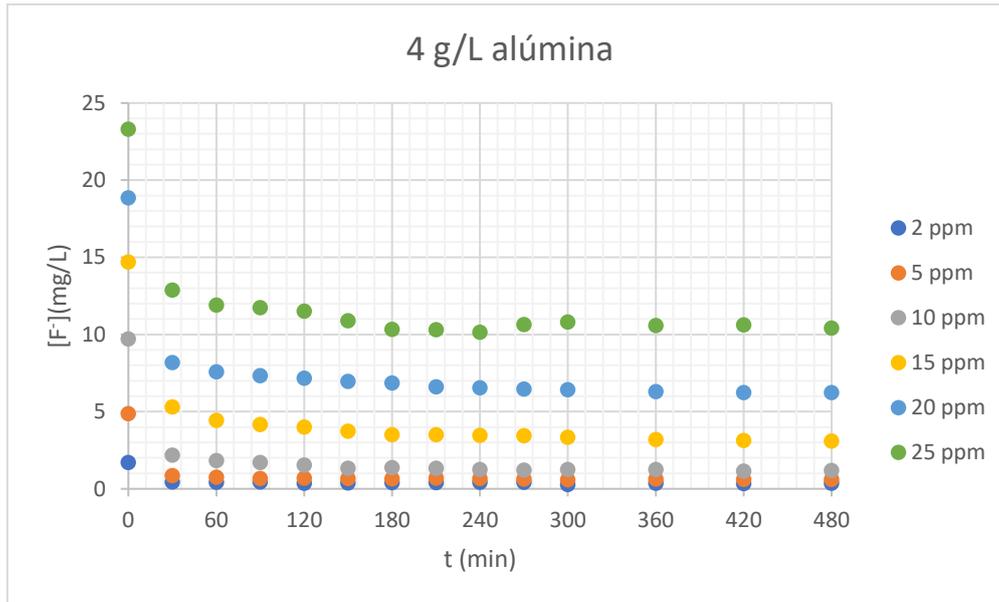
Gráfica 5. Concentración del fluoruro respecto al tiempo, 2 g/L alúmina activa.



Gráfica 6. Concentración del fluoruro respecto al tiempo, 4 g/L alúmina activa.



Gráfica 7. Concentración del fluoruro respecto al tiempo, 8 g/L alúmina activa.

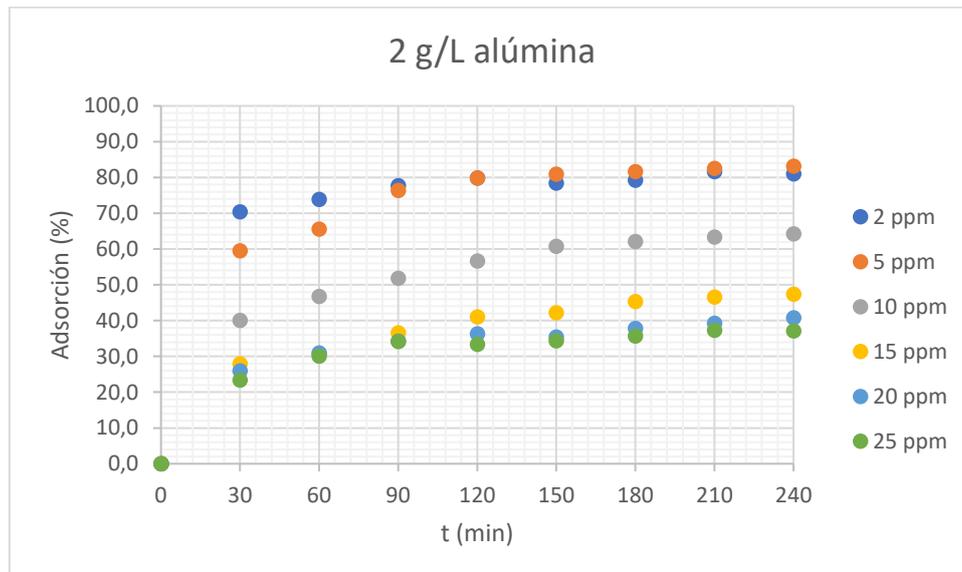


Gráfica 8. Concentración del fluoruro respecto al tiempo, 4 g/L alúmina activa.

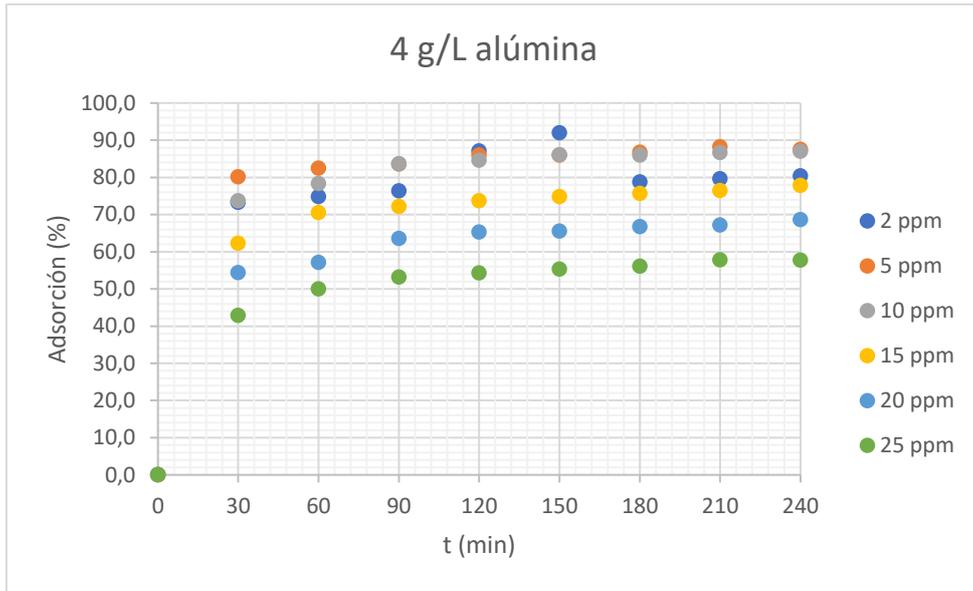
Como se puede observar, en todas las series se produce una disminución exponencial de la concentración de fluoruro. Esta alcanza prácticamente el equilibrio en menos de tres horas en todas las series (que asegura el equilibrio antes de las cuatro horas).

En todas las series, la concentración inicial de fluoruro tiene un papel de vital importancia en cuanto a la adsorción de fluoruro. Esta se puede reflejar, tanto desde el punto de vista del porcentaje de adsorción, como de la cantidad de fluoruro adsorbido con cada gramo de alúmina activa.

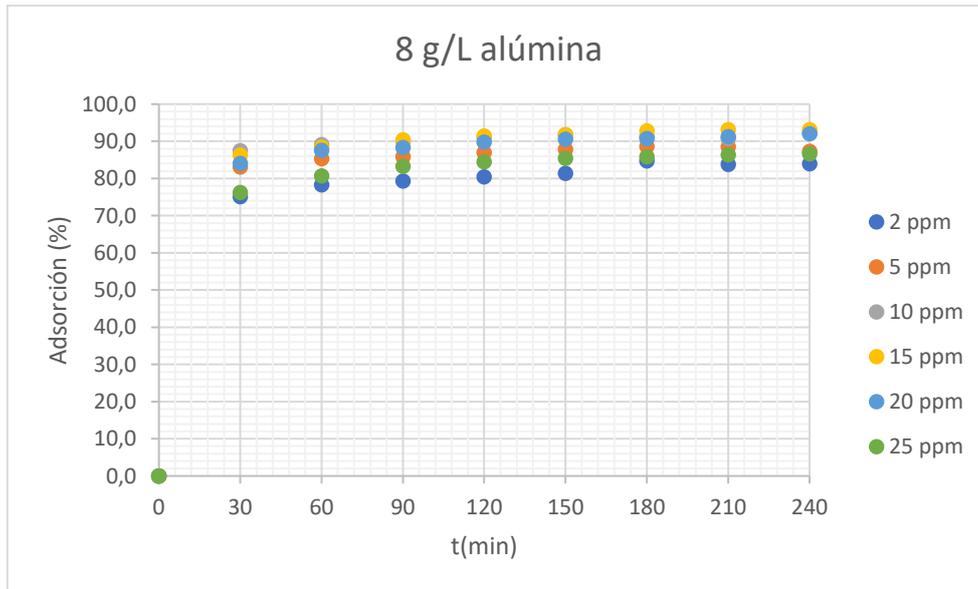
En cuanto al porcentaje de adsorción se obtienen los siguientes resultados:



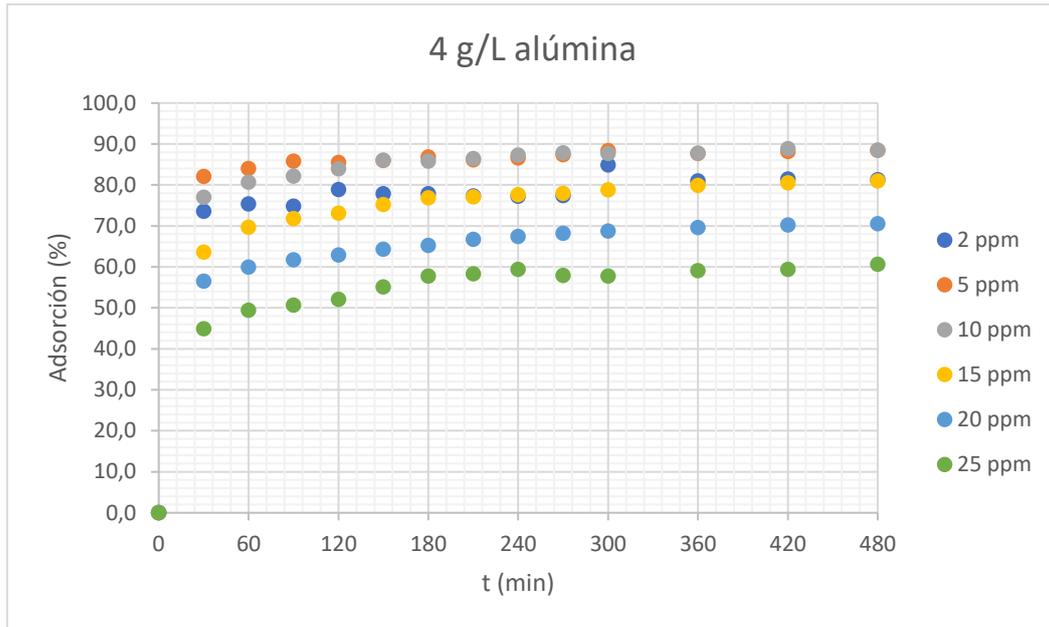
Gráfica 9. Adsorción de flúor respecto al tiempo, 2 g/L alúmina activa.



Gráfica 10. Adsorción de flúor respecto al tiempo, 4 g/L alúmina activa.



Gráfica 11. Adsorción de flúor respecto al tiempo, 8 g/L alúmina activa.



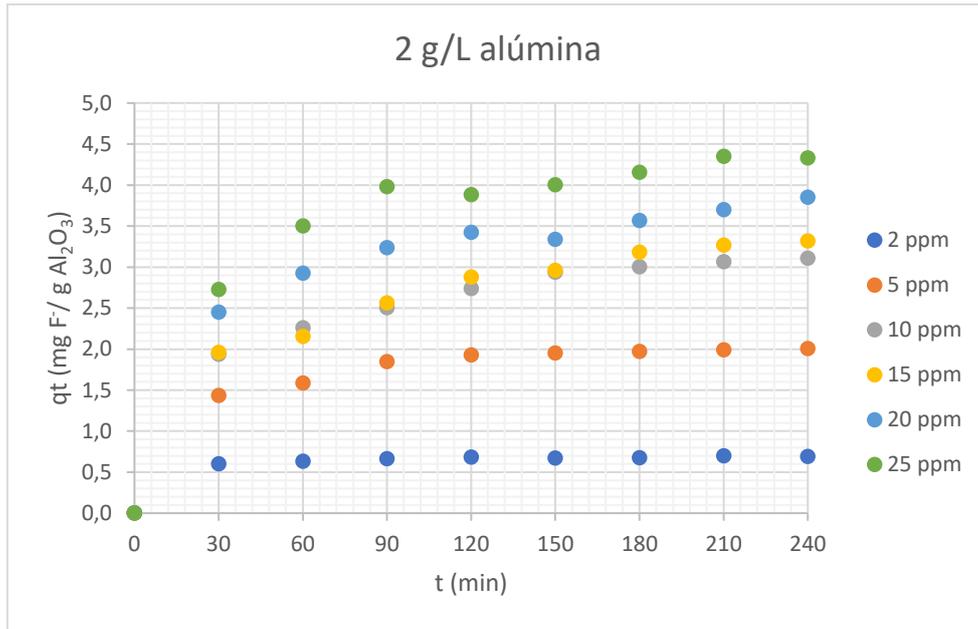
Gráfica 12. Adsorción de flúor respecto al tiempo, 4 g/L alúmina activa.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la concentración inicial de fluoruro tiene una gran influencia su adsorción, siendo mayor dicha adsorción a medida que la concentración inicial es menor. Con diferencias de más del 40% entre la concentración más baja y la más alta en el caso de la primera serie, del 30% en la segunda, menos del 10% en la tercera y del 30% en la cuarta.

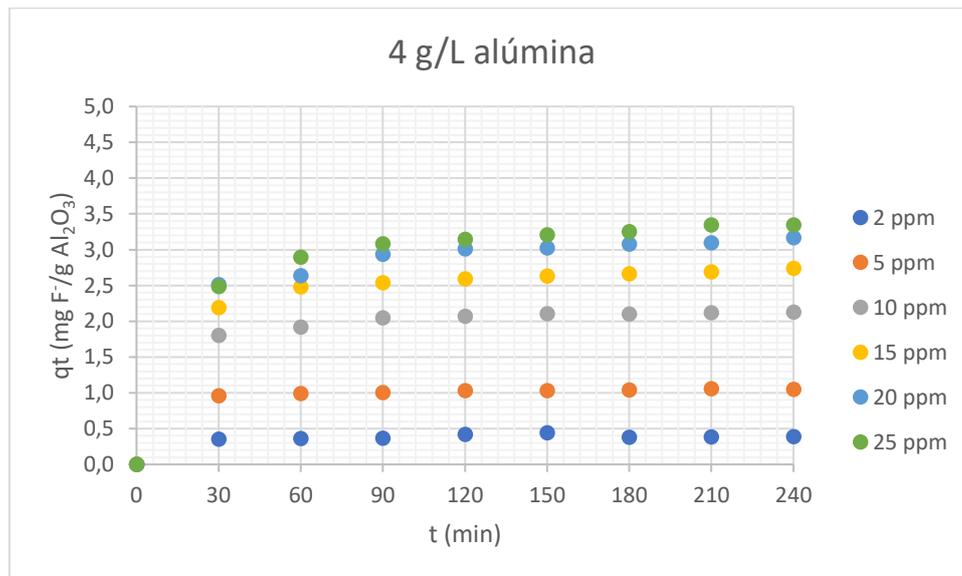
También cabe destacar, la importancia de la concentración de alúmina activa añadida, siendo mayor su influencia como adsorbente a medida que su concentración es mayor. Siendo aproximadamente del 90% en todas las concentraciones iniciales de fluoruro a 8 g/L de adsorbente.

En conclusión, la adsorción es mayor a bajas concentraciones iniciales de fluoruro y a altas concentraciones vertidas de alúmina activa.

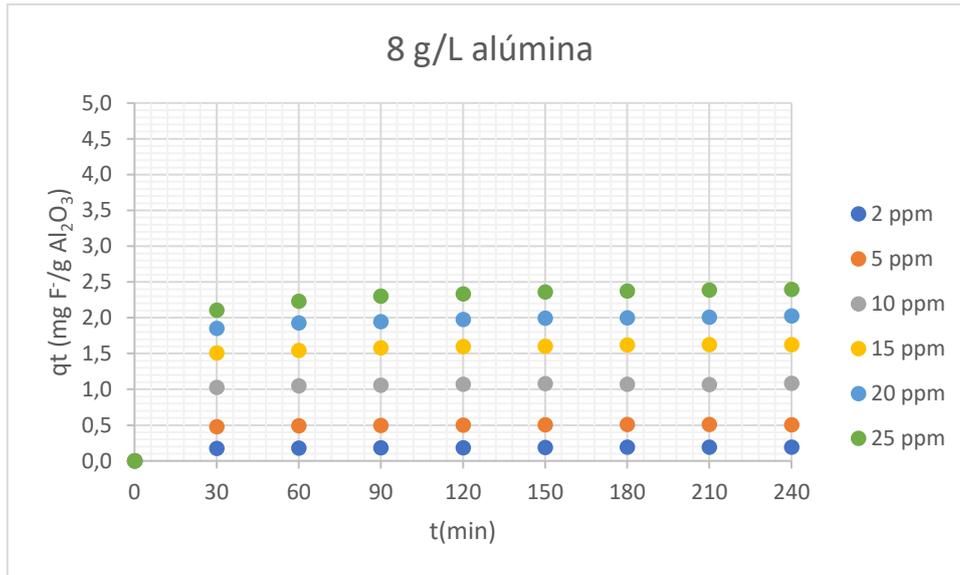
Desde el punto de vista de la cantidad de fluoruro adsorbido por gramo de adsorbente se obtienen los siguientes resultados:



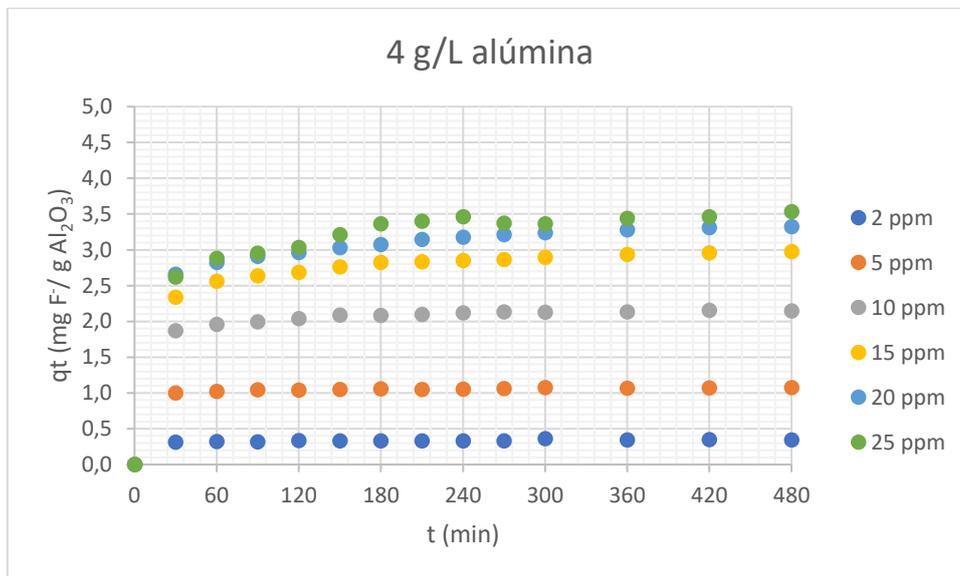
Gráfica 13. Cantidad de fluoruro adsorbido por gramo de adsorbente frente al tiempo, 2 g/L alúmina activa.



Gráfica 14. Cantidad de fluoruro adsorbido por gramo de adsorbente frente al tiempo, 4 g/L alúmina activa.



Gráfica 15. Cantidad de fluoruro adsorbido por gramo de adsorbente frente al tiempo, 8 g/L alúmina activa.



Gráfica 16. Cantidad de fluoruro adsorbido por gramo de adsorbente frente al tiempo, 4 g/L alúmina activa.

Si se analiza desde la cantidad de fluoruro adsorbido por cada gramo de alúmina, ocurre lo opuesto. Pese a que la concentración inicial de fluoruro sigue teniendo gran importancia, la efectividad de la adsorción es mayor a mayor concentración de fluoruro inicial y a menor concentración de alúmina activa vertida.

7.1.3. Aplicación de los modelos de equilibrio.

Mediante los estudios de equilibrio se pueden determinar las condiciones óptimas para una máxima adsorción. En este caso, de flúor en alúmina activa. Cuando el cambio en la concentración de fluoruro respecto al tiempo es insignificante, se puede decir que la capacidad de adsorción alcanza el equilibrio. La distribución de este entre la fase líquida y la sólida es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción y puede ser expresada, entre otras, mediante las ecuaciones de los modelos de Freundlich y Langmuir.

7.1.3.1. Modelo de Freundlich.

Es un indicativo de la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, que viene dado por la Ecuación 7.

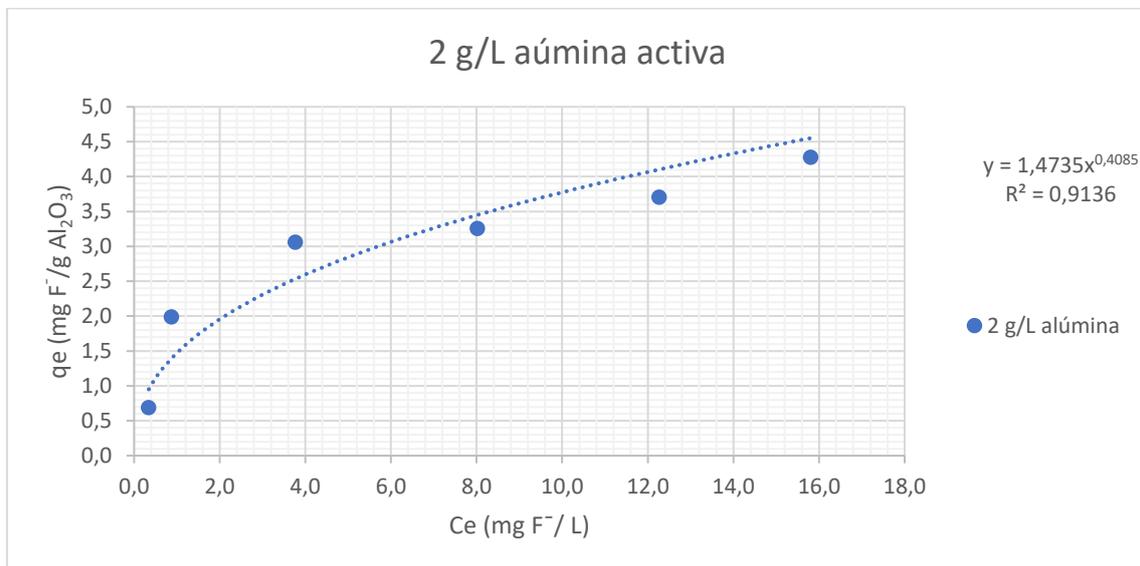
$$q_e = k \cdot C_e^{\frac{1}{b}}$$

Ecuación 7. Isoterma de Freundlich.

Donde q_e es la cantidad de fluoruro adsorbido por gramo de adsorbente ($\text{mg F}^-/\text{g Al}_2\text{O}_3$); K , la capacidad mínima de adsorción ($\text{mg F}^-/\text{g Al}_2\text{O}_3$) basada en la isoterma de Freundlich; $1/b$, la intensidad de adsorción; y C_e , la concentración de equilibrio ($\text{mg F}^-/\text{L}$).

Los valores de los coeficientes de correlación, para todos los experimentos, son próximos a la unidad, por lo que sugiere que el proceso se ajusta bastante bien al modelo.

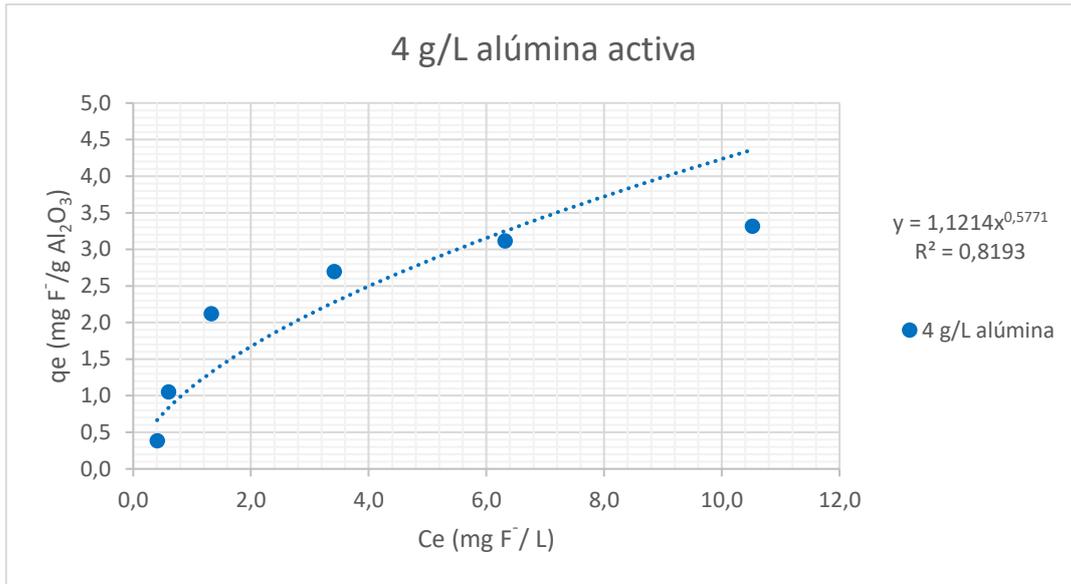
Los resultados se disponen en las siguientes gráficas y tablas:



Gráfica 17. Modelo de Freundlich.

$\text{g/L Al}_2\text{O}_3$	$1/n$	n	k ($\text{mg F}^-/\text{g Al}_2\text{O}_3$)
2,0	0,41	2,45	1,47

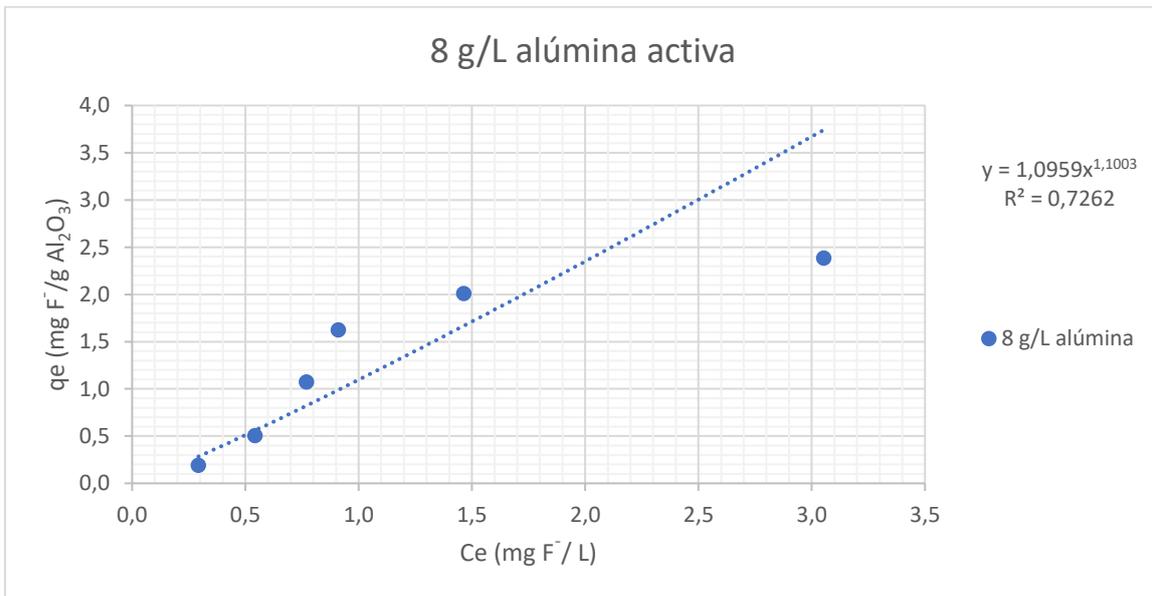
Tabla 2. Resultados modelo Freundlich.



Gráfica 18. Modelo de Freundlich.

g/L Al ₂ O ₃	1/n	n	k (mg F ⁻ /g Al ₂ O ₃)
4,0	0,58	1,73	1,12

Tabla 3. Resultados modelo Freundlich.



Gráfica 19. Modelo Freundlich.

g/L Al ₂ O ₃	1/n	n	k (mg F ⁻ /g Al ₂ O ₃)
8,0	1,10	0,91	1,10

Tabla 4. Resultados modelo Freundlich.

7.1.3.2. Modelo de Langmuir.

Es válido para adsorción monocapa en una superficie con un número finito de sitios idénticos y viene dada por la Ecuación 8:

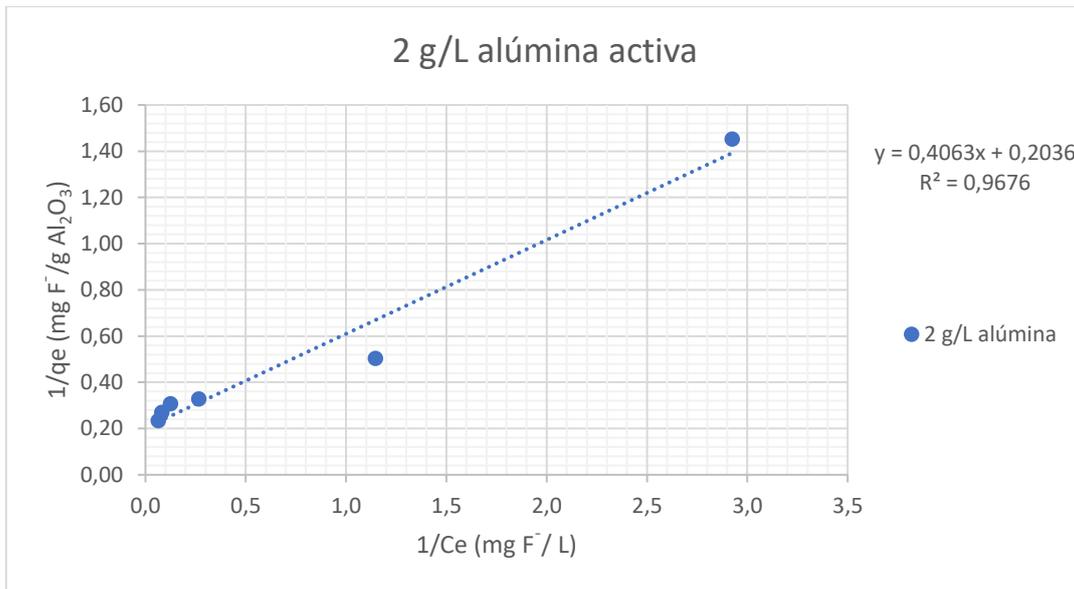
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0 \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0}$$

Ecuación 8. Ecuación de Langmuir.

Dónde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg F⁻/g Al₂O₃); q_0 , la máxima cantidad de flúor adsorbido por unidad de peso de adsorbente (mg F⁻/g Al₂O₃); C_e , la concentración de equilibrio (mg/L); y b , la constante de isoterma de Langmuir.

Los valores de los coeficientes de correlación, para todos los experimentos, son próximos a la unidad, por lo que sugiere que el proceso se ajusta bastante bien al modelo.

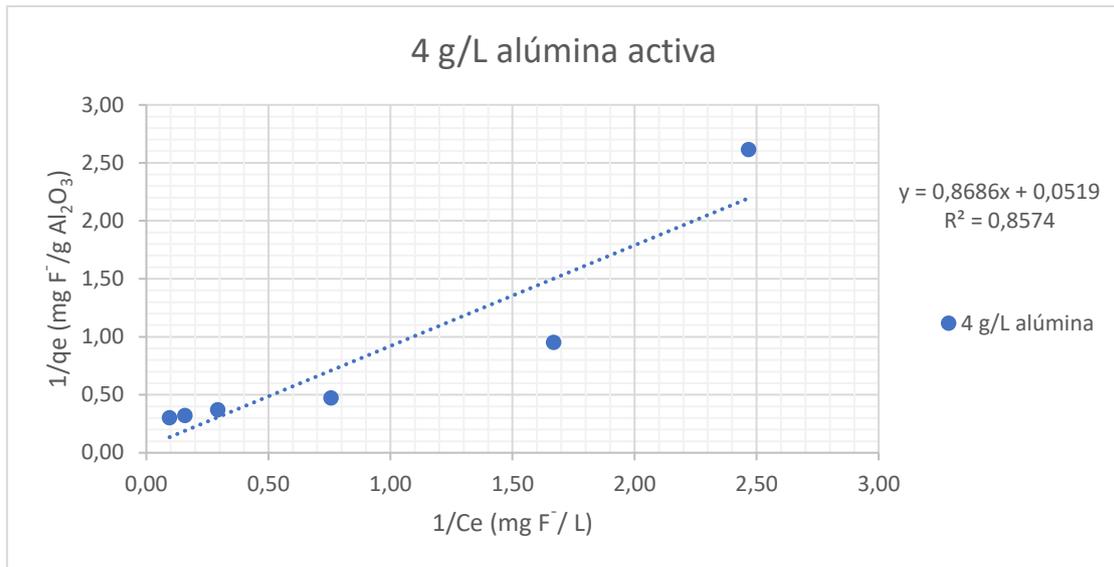
Los resultados se disponen en las siguientes gráficas y tablas:



Gráfica 20. Modelo de Langmuir.

g/L Al ₂ O ₃	1/q ₀	1/(q ₀ ·b)	q ₀ (mg F ⁻ /g Al ₂ O ₃)	B
2,0	0,20	0,41	4,91	0,50

Tabla 5. Resultados modelo Langmuir.

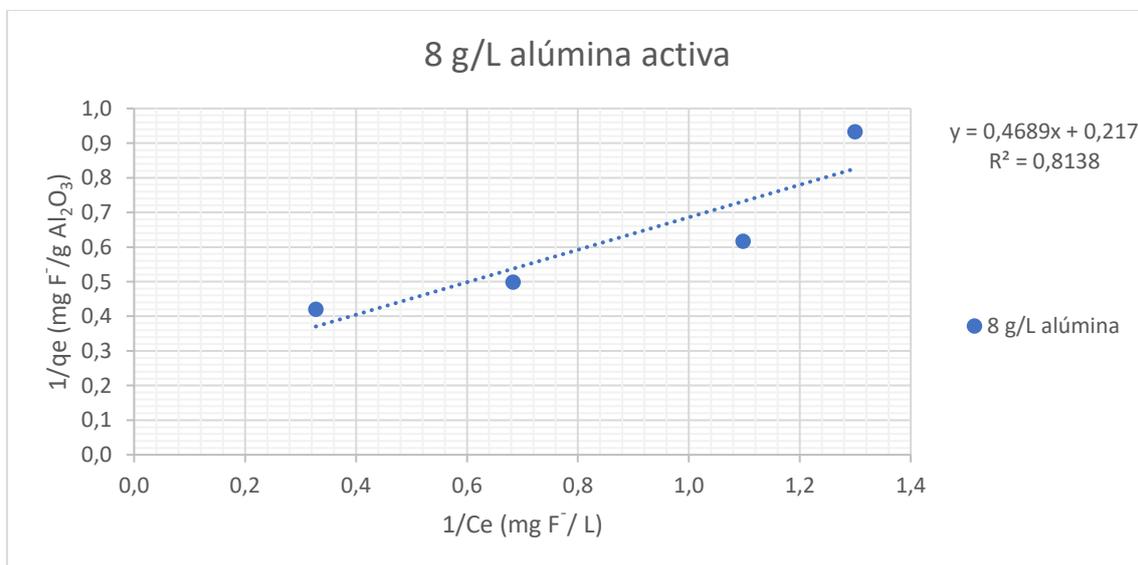


Gráfica 21. Modelo de Langmuir.

g/L Al ₂ O ₃	1/q ₀	1/(q ₀ ·b)	q ₀	b
4,0	0,05	0,87	19,27	0,06

Tabla 6. Resultados modelo Langmuir.

Para esta concentración de alúmina, 8 g/L, se tuvo que modificar a 10 ppm de concentración inicial de fluoruro en adelante para que encajara con el modelo.



Gráfica 22. Modelo de Langmuir.

g/L Al ₂ O ₃	1/q ₀	1/(q ₀ ·b)	q ₀ (mg F⁻/g Al ₂ O ₃)	B
8,0	0,22	0,47	4,61	0,46

Tabla 7. Resultados modelo Langmuir.

7.1.4. Estudio cinético del proceso de adsorción.

Para el estudio cinético de todas las series de experimentos se ha considerado un modelo de pseudo segundo orden como cinética del proceso de adsorción, con la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Ecuación 9. Modelo cinético de pseudo segundo orden.

La cual se puede integrar dando lo siguiente:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$$

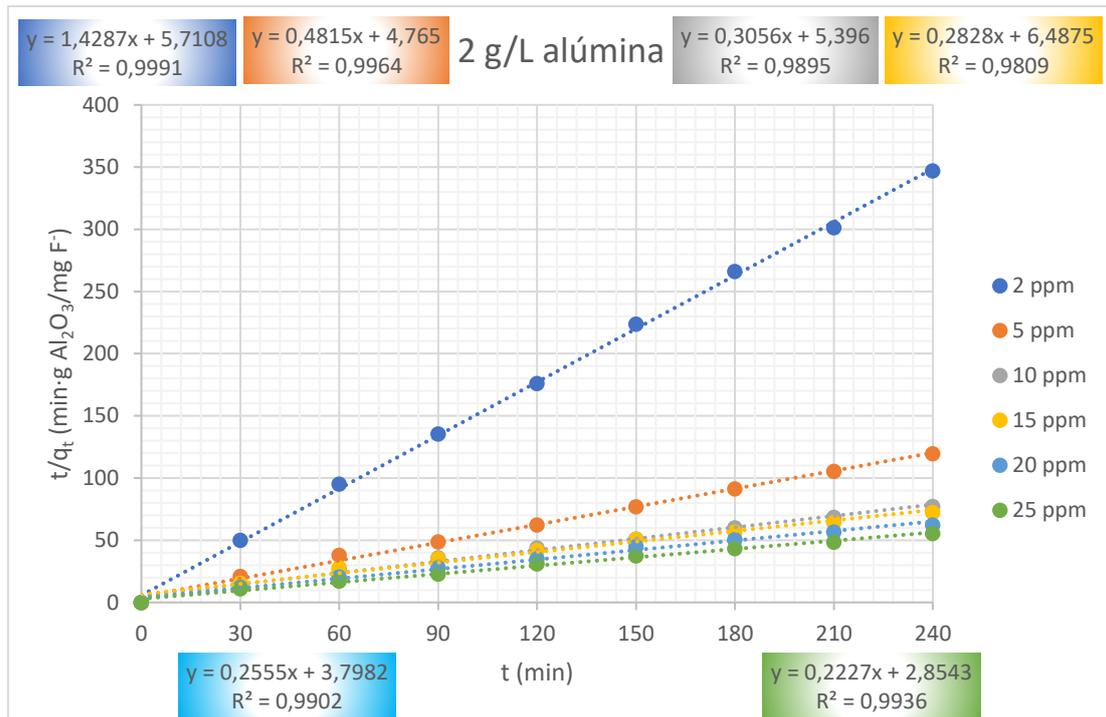
Ecuación 10. Modelo cinético de pseudo segundo orden integrado.

Donde q_e representa la cantidad de fluoruro adsorbido por gramo de alúmina ($\text{mg F}^- / \text{g Al}_2\text{O}_3$); q_t la cantidad de fluoruro adsorbido por unidad de masa de alúmina ($\text{mg F}^- / \text{g Al}_2\text{O}_3$); y k_2 la constante cinética ($\text{g Al}_2\text{O}_3 / \text{min} \cdot \text{mg F}^-$).

Con esta ecuación se puede calcular q_e y k_2 representando t/q_t frente a t ya que la pendiente sería q_e y la ordenada en el origen $k_2 \cdot q_e^2$, por lo que se puede también obtener k_2 .

Los valores de los coeficientes de correlación, para todos los experimentos, son muy próximos a la unidad, por lo que sugiere que el proceso de adsorción sigue una cinética de pseudo segundo orden.

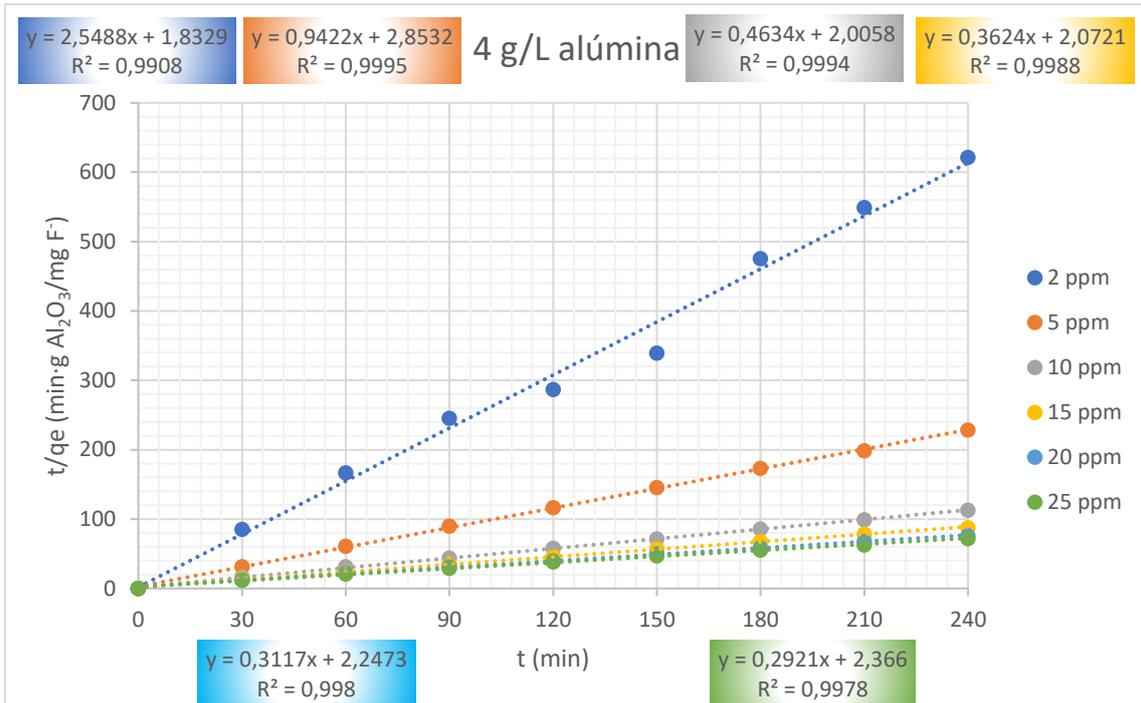
Los resultados se disponen en las siguientes gráficas y tablas:



Gráfica 23. Cinética de adsorción.

	1	2	3	4	5	6
C₀ (mg F⁻/L)	1,71	4,83	9,68	14,03	18,89	23,33
1/(k₂·q_e²)	5,71	4,76	5,40	6,49	3,80	2,85
1/q_e	1,43	0,48	0,31	0,28	0,26	0,22
q_e (mg F⁻/g Al₂O₃)	0,70	2,08	3,27	3,54	3,91	4,49
k₂·q_e²	0,17	0,21	0,18	0,15	0,26	0,35
k₂ (g Al₂O₃/min·mg F⁻)	0,36	0,049	0,017	0,012	0,017	0,017

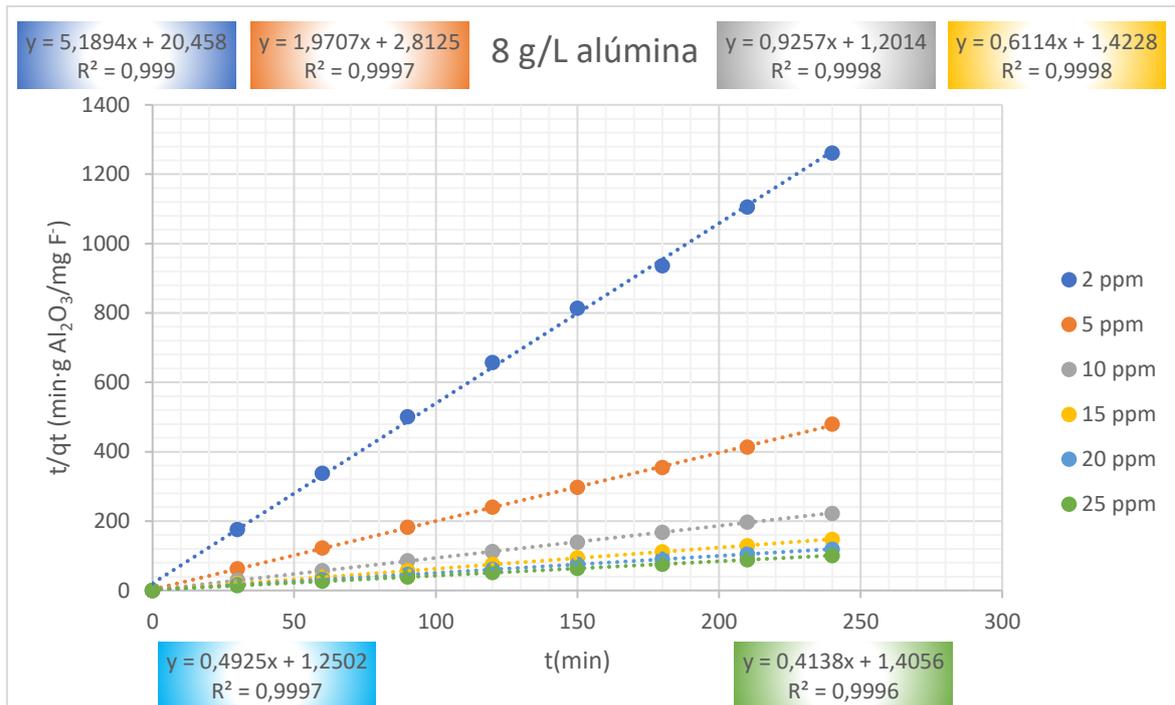
Tabla 8. Resultados cinética de adsorción.



Gráfica 24. Cinética de adsorción.

	1	2	3	4	5	6
C₀ (mg F⁻/L)	1,92	4,80	9,78	14,07	18,46	23,17
1/(k₂·q_e²)	1,83	2,85	2,01	2,07	2,25	2,37
1/q_e	2,55	0,94	0,46	0,36	0,31	0,29
q_e (mg F⁻/g Al₂O₃)	0,39	1,06	2,16	2,76	3,21	3,42
k₂·q_e²	0,55	0,35	0,50	0,48	0,45	0,42
k₂ (g Al₂O₃/min·mg F⁻)	3,54	0,31	0,11	0,063	0,043	0,036

Tabla 9. Resultados cinética de adsorción.



Gráfica 25. Cinética de adsorción.

	1	2	3	4	5	6
C₀ (mg F⁻/L)	0,29	0,54	0,77	0,91	1,46	3,05
1/(k₂·q_e²)	20,46	2,81	1,20	1,42	1,25	1,41
1/q_e	5,19	1,97	0,93	0,61	0,49	0,41
q_e (mg F/g Al₂O₃)	0,19	0,51	1,08	1,64	2,03	2,42
k₂·q_e²	0,049	0,36	0,83	0,70	0,80	0,71
k₂ (g Al₂O₃/min·mg F)	1,32	1,38	0,71	0,26	0,19	0,12

Tabla 10. Resultados cinética de adsorción.

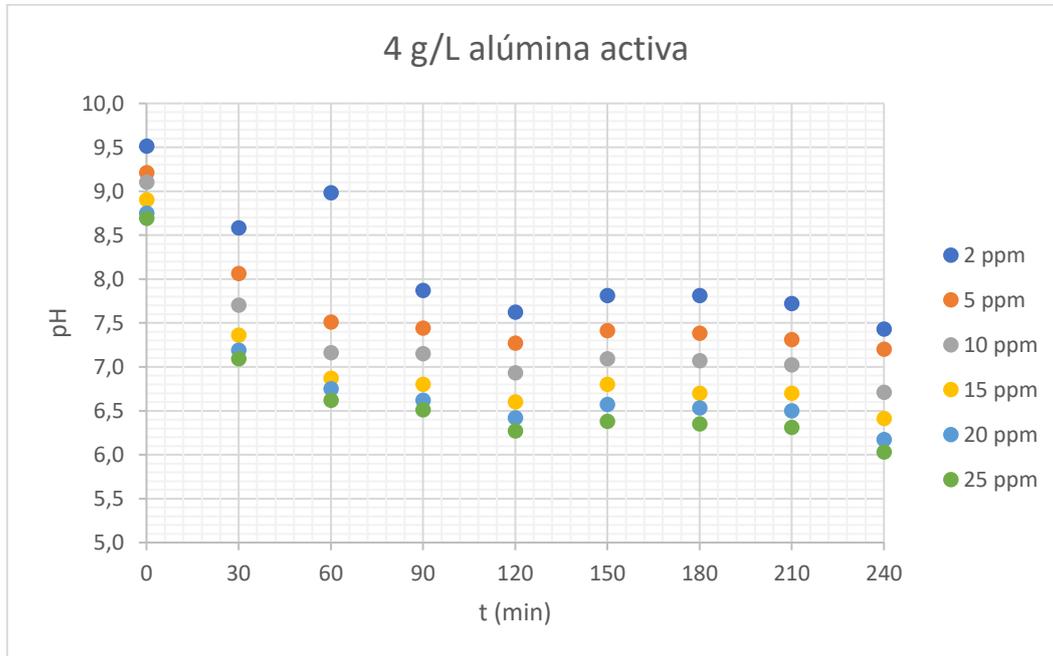
7.2. Ensayos con nitrato.

En los ensayos con nitrato, como se ha mencionado anteriormente, se realizaron de igual forma que los ensayos con fluoruro, pero una sola serie, a idénticas concentraciones iniciales y 4 g/L de alúmina activa.

Con los experimentos realizados se tomaron muestras cada media hora, a las cuales se les midió la concentración de nitrato y el pH. Con estos datos, se realizaron estudios sobre la evolución del pH y de la adsorción del nitrato, ya que los modelos de equilibrio de Freundlich y Langmuir y la cinética del proceso de adsorción no se pudieron llevar a cabo.

7.2.1. Análisis de la evolución del pH.

En el ensayo con nitrato solo se llevó a cabo una serie de experimentos, con 4 g/L de alúmina activa. A continuación, se adjunta una gráfica con la evolución de pH:

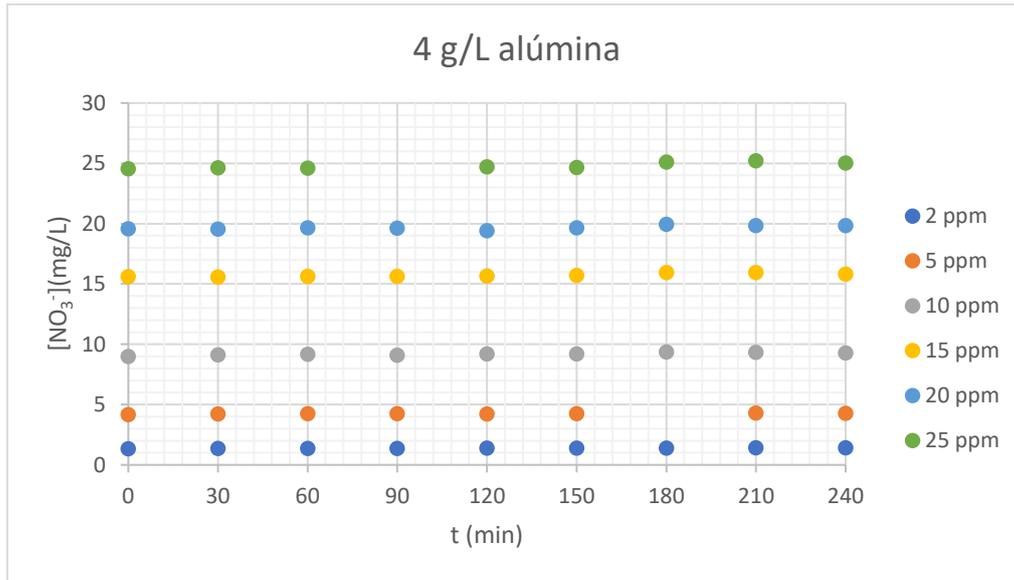


Gráfica 26. Evolución del pH.

Se puede apreciar claramente cómo se produce un descenso en el pH de las disoluciones. En este caso, sí influyen las concentraciones iniciales de nitrato. Las más bajas, son en las que menos disminuye el pH, pasando de una disolución básica a una neutra. Por otro lado, las más elevadas son en las que más decrece el pH, empezando en una disolución básica y acabando en una ácida.

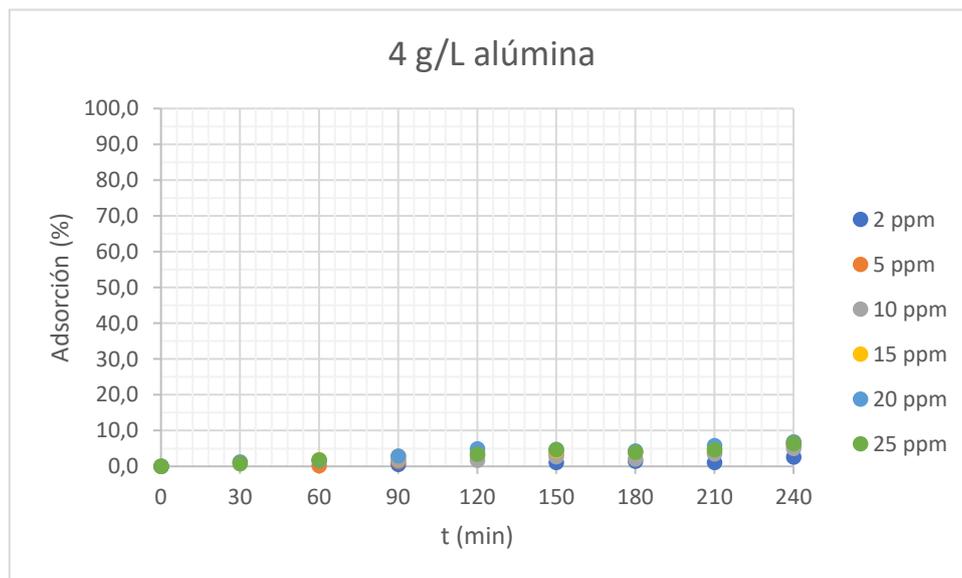
7.2.2. Análisis de la evolución de la concentración con el tiempo.

Sólo se lleva a cabo una serie de experimentos con este ion, con el objetivo de estudiar si se produce adsorción.



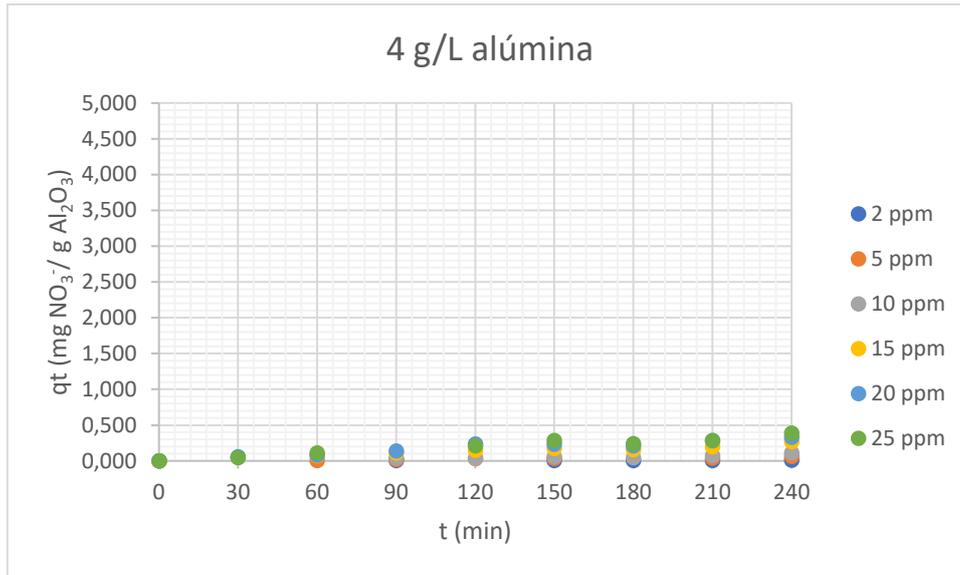
Gráfica 27. Concentración de nitrato respecto al tiempo.

Como se puede observar, la concentración apenas varía; es decir, la adsorción es nula o muy baja.



Gráfica 28. Adsorción de nitrato respecto al tiempo.

Desde el punto de vista del porcentaje adsorbido, se reafirma que la adsorción es prácticamente nula, variando entre 1,66% y 5,57%.



Gráfica 29. Cantidad de nitrato adsorbido por cada gramo de adsorbente.

En cuanto a la cantidad de nitrato adsorbido por cada gramo de adsorbente, se puede observar que no llega ni a medio mg de nitrato adsorbido por cada gramo de alúmina activa en el mayor de los casos.

En conclusión, podemos tomar estos valores como que no se produce una adsorción representativa.

Como no se produce adsorción, no se pueden aplicar los modelos de equilibrio ni el estudio de la cinética de adsorción.

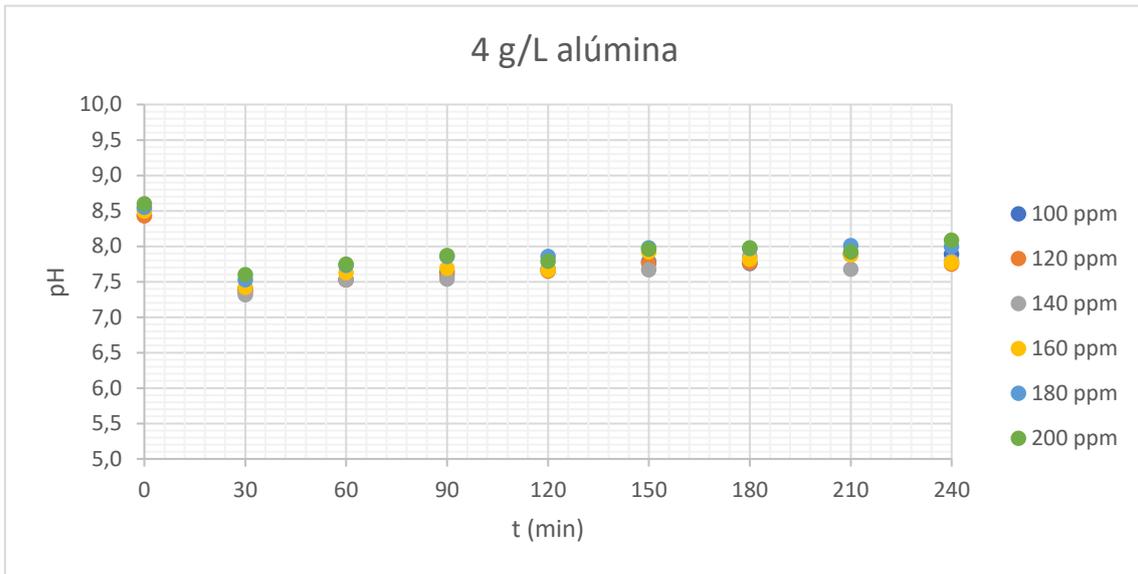
7.3. Ensayos con bicarbonato.

Los ensayos con bicarbonato se realizaron de igual forma que los experimentos con fluoruro; pero una sola serie, a 4 g de alúmina activa vertida y concentraciones iniciales de 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mg/L.

Con los experimentos realizados, se tomaron muestras cada media hora y se les midió la concentración de bicarbonato y el pH. Mediante estos datos, se elaboraron estudios sobre la evolución del pH, la adsorción del bicarbonato, los modelos de equilibrio de Freundlich y Langmuir y la cinética del proceso de adsorción.

7.3.1. Análisis de la evolución del pH.

Análogamente al ensayo con nitrato, solo se realizó una serie de experimentos con 4 g/L de alúmina activa vertida en cada una de las disoluciones:

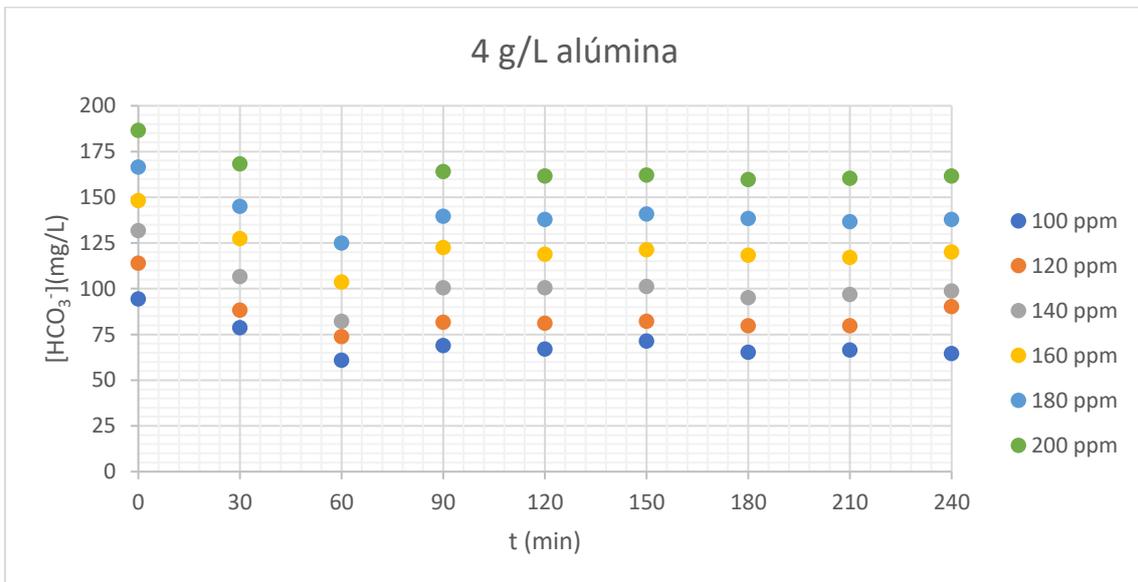


Gráfica 30. Evolución del pH.

La gráfica muestra como en la primera media hora de ensayo se produce un descenso importante de pH y, pasado ese punto, se eleva de nuevo lentamente. La concentración de bicarbonato inicial no influye en la evolución del pH de las disoluciones.

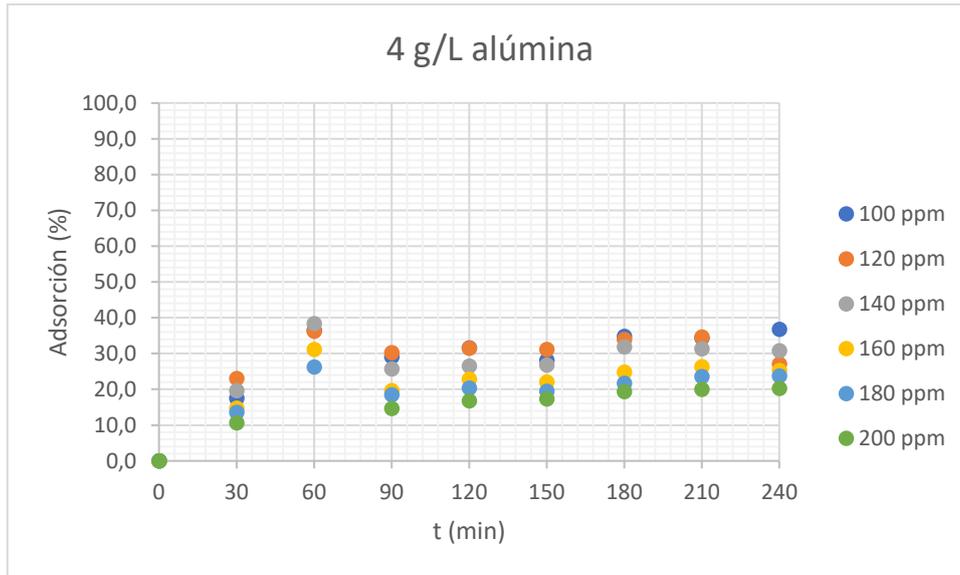
7.3.2. Análisis de la evolución de la concentración con el tiempo.

Análogamente al estudio con nitrato, sólo se realizó una serie de experimentos con bicarbonato con el fin de comprobar si con este ion se produce adsorción o no.



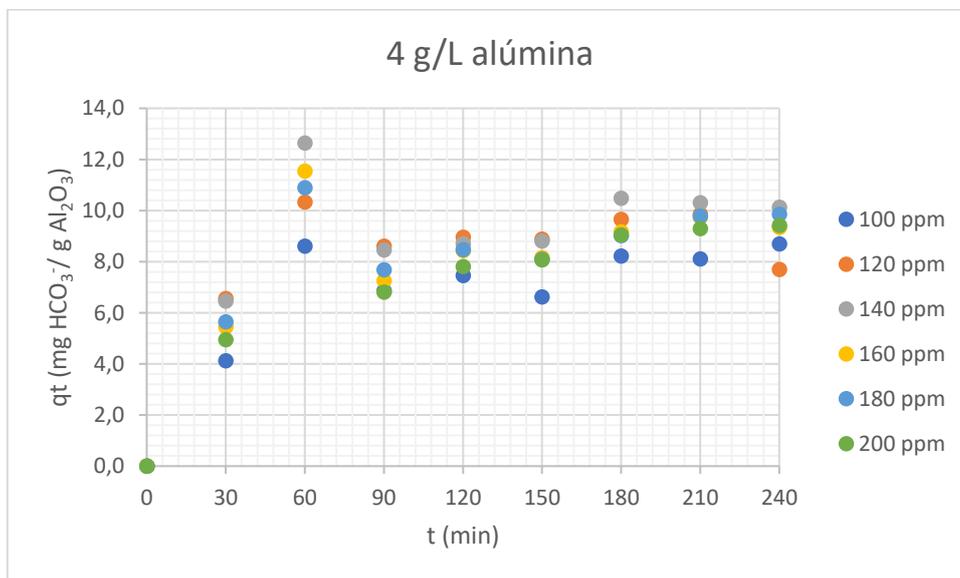
Gráfica 31. Concentración de bicarbonato respecto al tiempo.

Se produce un leve descenso de manera exponencial de la concentración de bicarbonato, esto quiere decir que sí se produce adsorción.



Gráfica 32. Adsorción de bicarbonato respecto al tiempo.

Al cabo de 60 minutos de la puesta en marcha de los experimentos, se encuentra un pico de adsorción de bicarbonato, llegando hasta casi un 40% en el caso de 140 ppm de concentración inicial y a poco más de 25% para 180 ppm. Después de este pico, la adsorción sigue aumentando de manera lineal hasta alcanzar el equilibrio a las cuatro horas, obteniendo un valor máximo de 35,3% a 100 ppm y un valor mínimo de 19,8% a 200 ppm. No son valores muy elevados de adsorción, pero los suficientes para decir que esta se produce.



Gráfica 33. Cantidad de bicarbonato por cada gramo de adsorbente.

Desde el punto de vista de la cantidad de bicarbonato adsorbida por cada gramo de adsorbente, se puede afirmar que se produce adsorción, llegando hasta casi 14 mg de bicarbonato por cada gramo de alúmina en el mayor de los casos.

7.3.3. Aplicación de los modelos de equilibrio.

7.3.3.1. *Modelo de Freundlich.*

El modelo viene dado por la Ecuación 11.

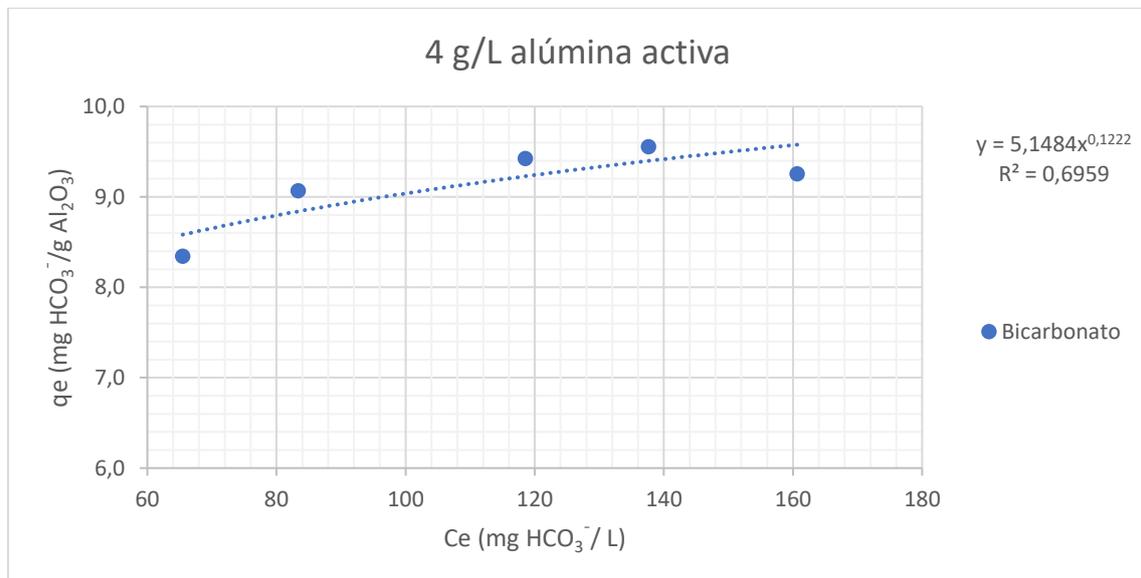
$$q_e = k \cdot C_e^{\frac{1}{b}}$$

Ecuación 11. Isoterma de Freundlich.

Donde q_e es la cantidad de bicarbonato adsorbido por gramo de adsorbente ($\text{mg HCO}_3^-/\text{g Al}_2\text{O}_3$); K , la capacidad mínima de adsorción ($\text{mg HCO}_3^-/\text{g Al}_2\text{O}_3$) basada en la isoterma de Freundlich; $1/b$, la intensidad de adsorción; y C_e , la concentración de equilibrio ($\text{mg HCO}_3^-/\text{L}$).

Se eliminó el tercer punto de la gráfica (el correspondiente a 140 ppm iniciales de bicarbonato) para que el proceso se ajustara correctamente al modelo.

Los resultados se disponen en las siguientes gráficas y tablas:



Gráfica 34. Modelo de Freundlich.

g/L Al ₂ O ₃	1/n	n	k (mg HCO ₃ ⁻ /g Al ₂ O ₃)
4,0	0,12	8,18	5,15

Tabla 11. Resultados modelo Freundlich.

7.3.3.2. *Modelo de Langmuir.*

Es válido para adsorción monocapa en una superficie con un número finito de sitios idénticos y viene dada por la Ecuación 12:

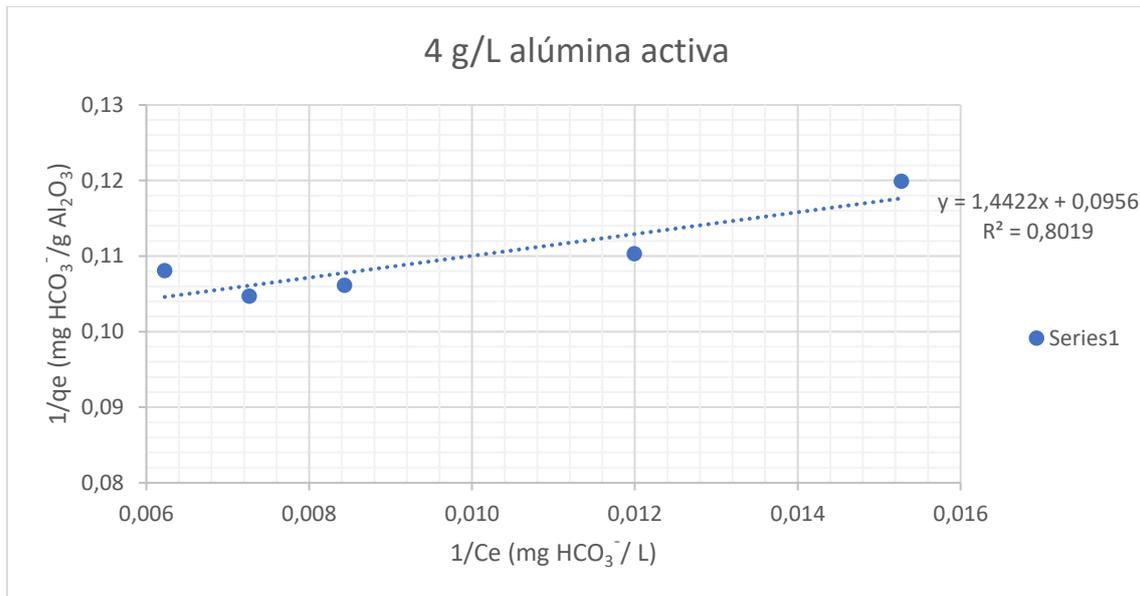
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0 \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0}$$

Ecuación 12. Ecuación de Langmuir.

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio ($\text{mg HCO}_3^-/\text{g Al}_2\text{O}_3$); q_0 , la máxima cantidad de bicarbonato adsorbido por unidad de peso de adsorbente ($\text{mg HCO}_3^-/\text{g Al}_2\text{O}_3$); C_e , la concentración de equilibrio (mg/L); y b , la constante de isoterma de Langmuir.

Se eliminó el tercer punto de la gráfica (el correspondiente a 140 ppm iniciales de bicarbonato) para que el proceso se ajustara correctamente al modelo.

Los resultados se disponen en las siguientes gráficas y tablas:



Gráfica 35. Modelo de Langmuir.

g/L Al₂O₃	1/q₀	1/(q₀·b)	q₀(mg HCO₃⁻/g Al₂O₃)	b
4,0	0,096	1,44	10,46	0,066

Tabla 12. Resultados modelo Langmuir.

7.3.4. Estudio cinético del proceso de adsorción.

En este estudio cinético también se ha considerado el mismo modelo que para los ensayos con fluoruro. Por lo que la ecuación final es la misma, Ecuación 13:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$$

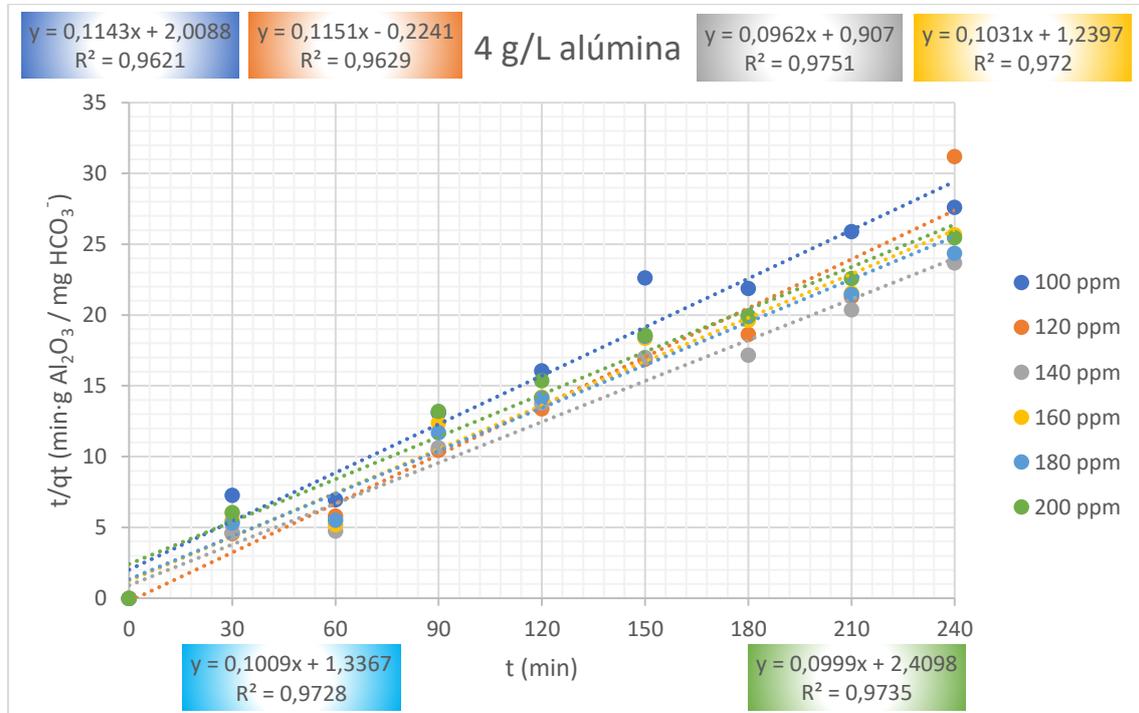
Ecuación 13. Modelo cinético de pseudo segundo orden integrado.

En este caso q_e es la cantidad de bicarbonato adsorbido por gramo de alúmina ($\text{mg HCO}_3^-/\text{g Al}_2\text{O}_3$); q_t es la cantidad de bicarbonato adsorbido por unidad de masa de alúmina ($\text{mg HCO}_3^-/\text{g Al}_2\text{O}_3$); y k_2 es la constante cinética ($\text{g Al}_2\text{O}_3/\text{min} \cdot \text{mg HCO}_3^-$).

Si se representa t/q frente a t , con la pendiente de la recta se puede obtener q_e y con la ordenada en el origen k_2 .

Los valores de los coeficientes de correlación son muy próximos a la unidad, por lo que sugiere que el proceso de adsorción sigue una cinética de pseudo segundo orden.

Los resultados se disponen en la gráfica y la tabla siguientes:



Gráfica 36. Cinética de adsorción.

	1	2	3	4	5	6
C_0 (mg HCO_3^- /L)	94,55	114,07	131,76	148,23	166,53	186,66
$1/(k_2 \cdot q_e^2)$	2,01	-0,22	0,91	1,24	1,34	2,41
$1/q_e$	0,11	0,11	0,096	0,10	0,10	0,010
q_e (mg HCO_3^- /g Al_2O_3)	8,75	8,69	10,39	9,70	9,91	10,01
$k_2 \cdot q_e^2$	0,50	-4,46	1,10	0,81	0,75	0,41
k_2 (g Al_2O_3 /min·mg HCO_3^-)	0,007	-0,059	0,010	0,009	0,008	0,004

Tabla 13. Resultados cinética de adsorción.

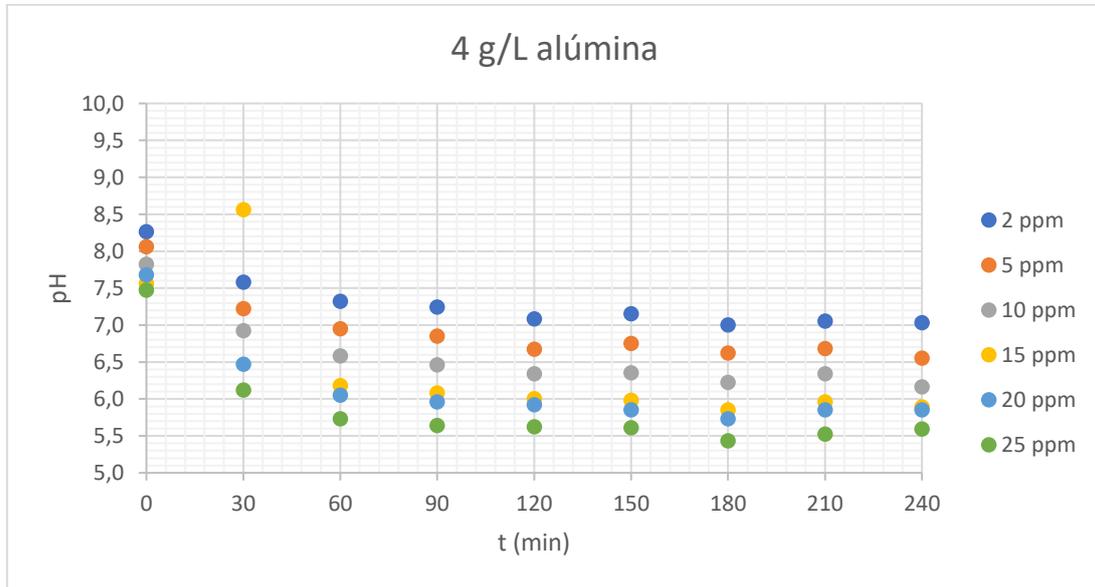
7.4. Ensayos con cloruro.

En los ensayos con cloruro se realizaron de igual forma que los ensayos con fluoruro, pero una sola serie, a idénticas concentraciones iniciales y 4 g de alúmina activa vertida.

Con los experimentos realizados se toman muestras cada media hora y se les mide la concentración de cloruro y el pH. Con estos datos, se realizan estudios sobre la evolución del pH y de la adsorción del cloruro, ya que los modelos de equilibrio de Freundlich y Langmuir y la cinética del proceso de adsorción no se pueden aplicar.

7.4.1. Análisis de la evolución del pH.

Al igual que en los ensayos con nitrato y bicarbonato, solo se realizaron una serie de experimentos, con 4 g/L de alúmina activa en cada una de las disoluciones:

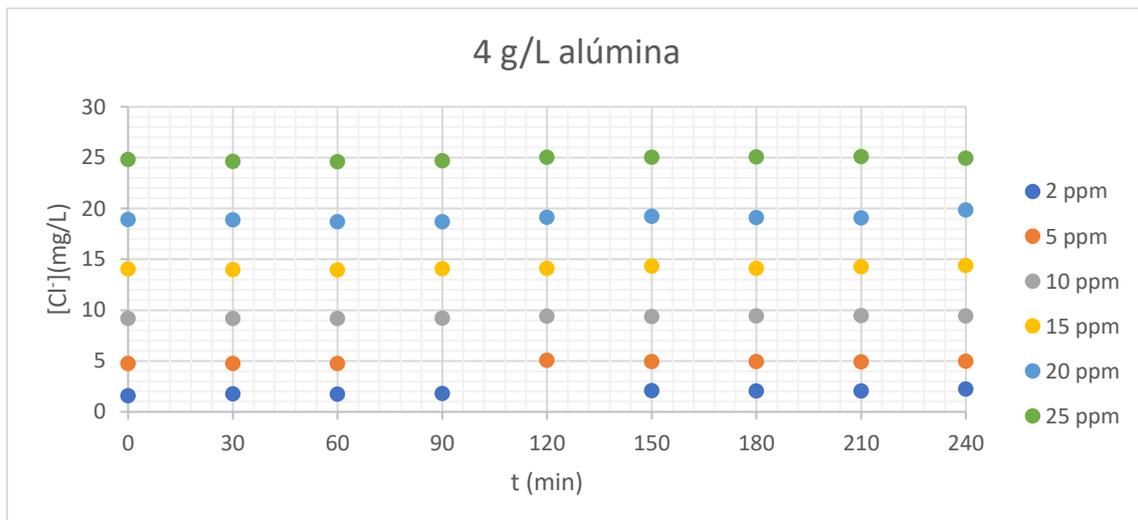


Gráfica 37. Evolución del pH.

Presenta un descenso exponencial en el pH de las disoluciones a medida que avanza el tiempo. Este descenso se ve más pronunciado en las concentraciones iniciales más elevadas de cloruro.

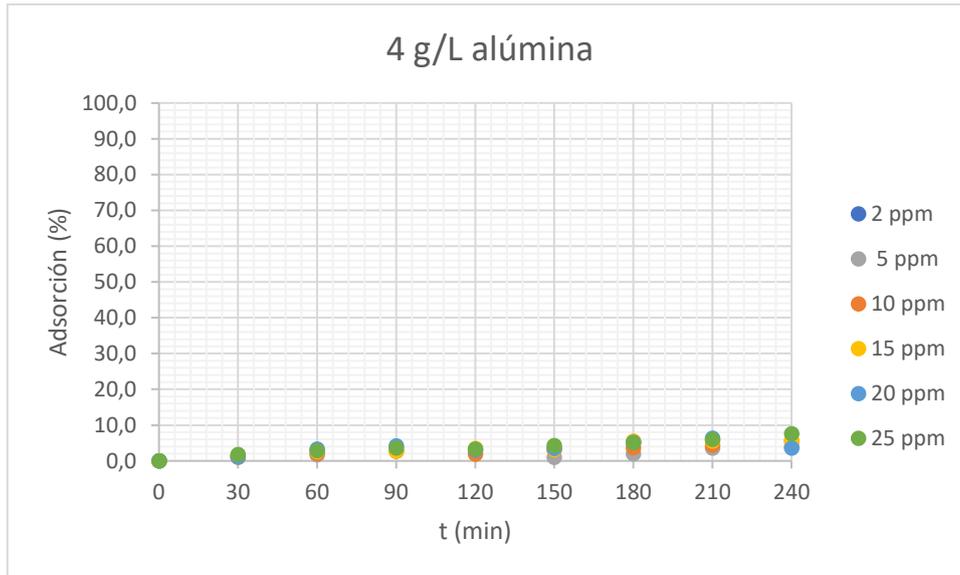
7.4.2. Análisis de la evolución del de la concentración con el tiempo.

Los ensayos con cloruro dieron muy similares a los realizados con nitrato, en ambas series se usó 4 g de alúmina activa en vasos de precipitado de 1 L (4 g/L de alúmina activa).



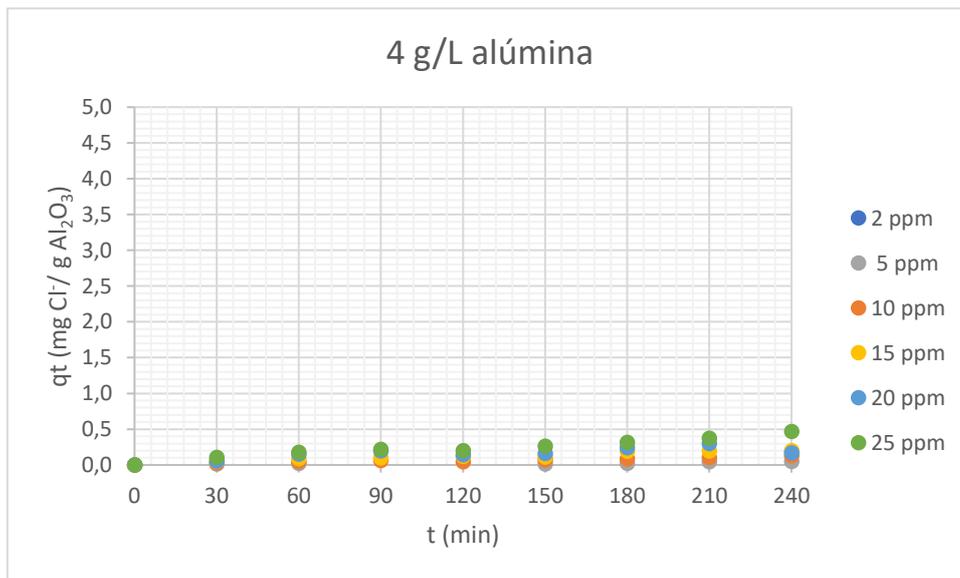
Gráfica 38. Concentración de cloruro respecto al tiempo.

La concentración apenas varía y no parece tener influencia la concentración inicial de cloruro en el desarrollo del experimento.



Gráfica 39. Adsorción de cloruro respecto al tiempo.

La adsorción es bastante pobre, siendo el valor más elevado 6% en el equilibrio a 25 ppm de concentración inicial, por lo que se puede decir que prácticamente no se produce adsorción. Cabe destacar que no hay gran influencia en la concentración inicial dado que varía entre 3 y 6% la adsorción en equilibrio de la más elevada a la menos la cual no es una gran diferencia.



Gráfica 40. Cantidad de cloruro adsorbido por cada gramo de adsorbente frente al tiempo.

Desde el punto de vista de la cantidad de cloruro adsorbido por cada gramo de adsorbente, se reafirma que la adsorción es prácticamente nula, siendo de 0,28 mg Cl⁻/ g Al₂O₃ el valor más elevado de la serie.

No se pueden aplicar los modelos de equilibrio ni el estudio cinético de adsorción debido a que esta no se produce.

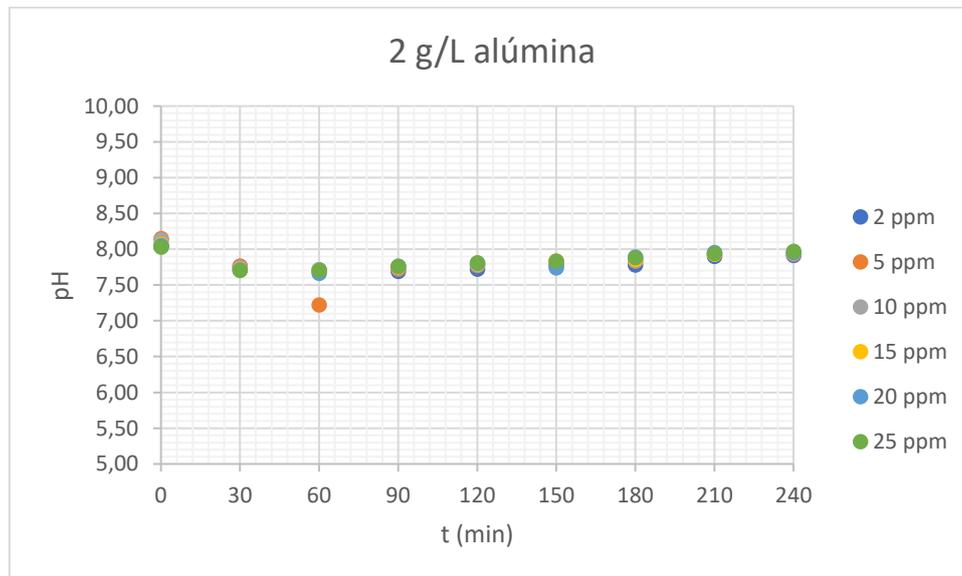
7.5. Ensayos con fluoruro-bicarbonato.

En los ensayos de fluoruro-bicarbonato, como se ha mencionado anteriormente, se realizaron tres series de 2, 5, 10, 15, 20 y 25 mg/L de concentración inicial de fluoruro y 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mg/L de bicarbonato a concentraciones de alúmina 2 g/L en la primera serie, 4 g/L en la segunda y 8 g/L en la última.

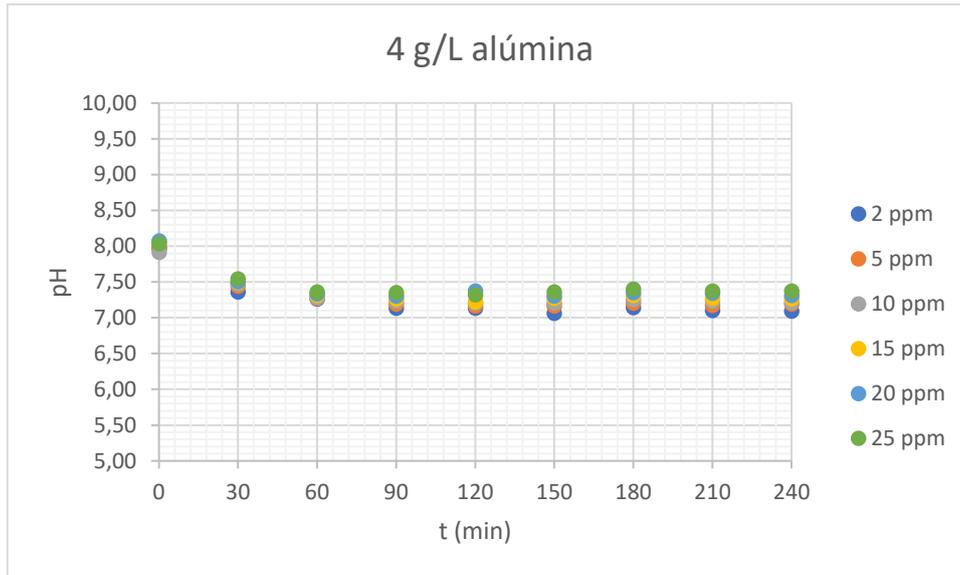
Con los experimentos realizados se tomaron muestras cada treinta minutos y se les midió la concentración de fluoruro y el pH. Con estos datos, se realizaron estudios sobre la evolución del pH, de la adsorción del fluoruro, los modelos de equilibrio de Freundlich y Langmuir y la cinética del proceso de adsorción.

7.5.1. Análisis de la evolución del pH.

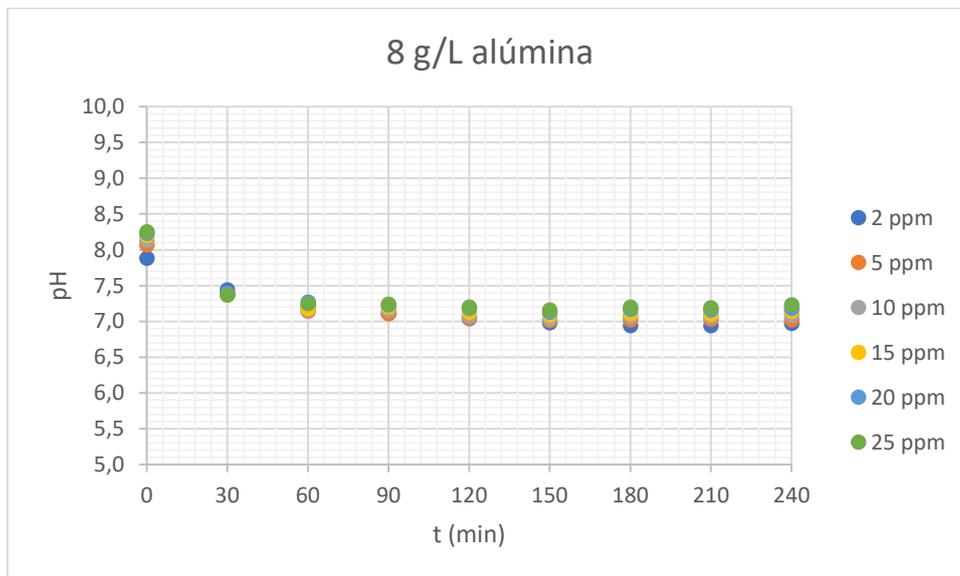
Los resultados obtenidos en la evolución del pH son los siguientes para diferentes concentraciones iniciales de fluoruro y concentración inicial constante de bicarbonato (100ppm):



Gráfica 41. Evolución del pH.



Gráfica 42. Evolución del pH.

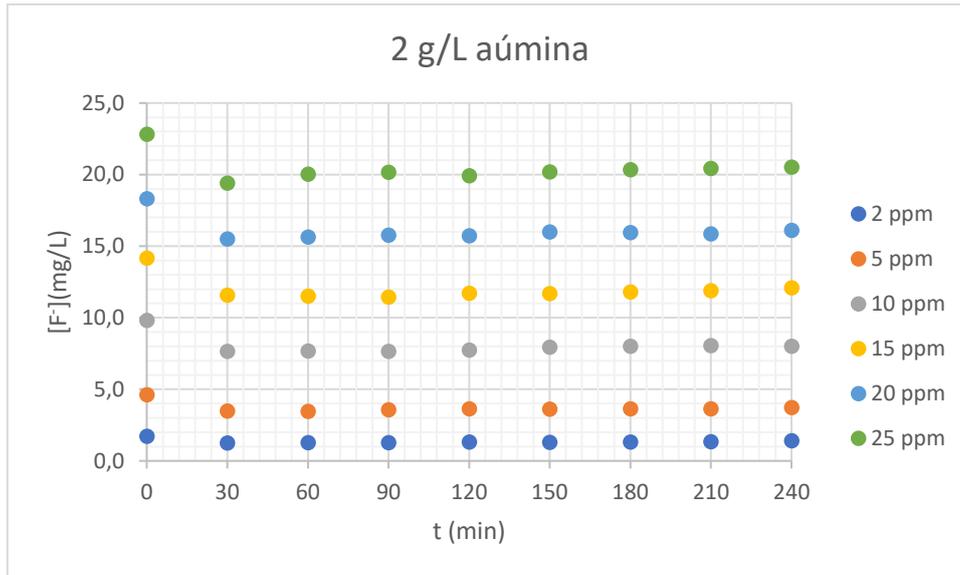


Gráfica 43. Evolución del pH.

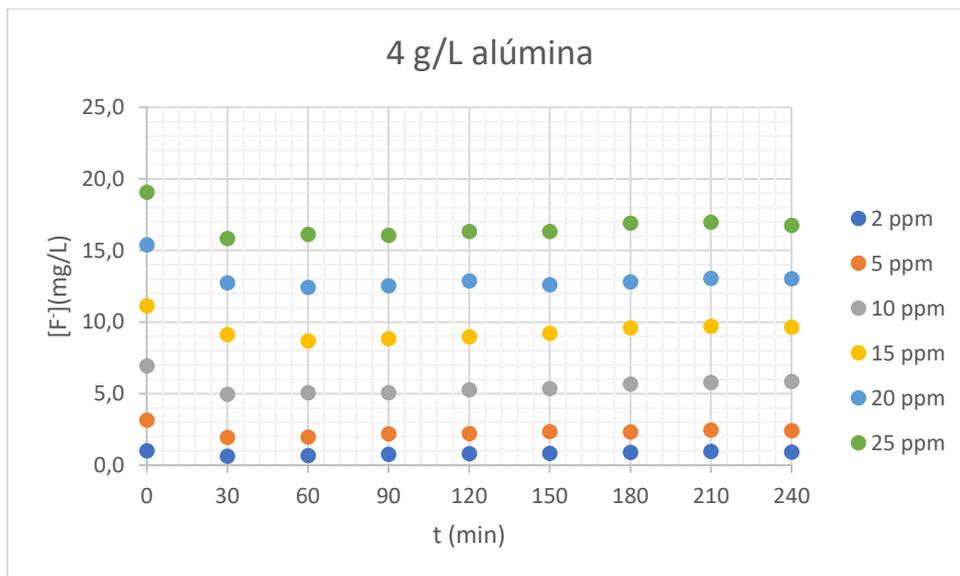
En todas las series, lo primero que se puede observar, es que las concentraciones iniciales de fluoruro y de bicarbonato de las disoluciones, no afectan en la evolución del pH. Lo segundo a tener en cuenta, es el descenso que se produce en el pH de las disoluciones.

7.5.2. Análisis de la evolución de la concentración con el tiempo.

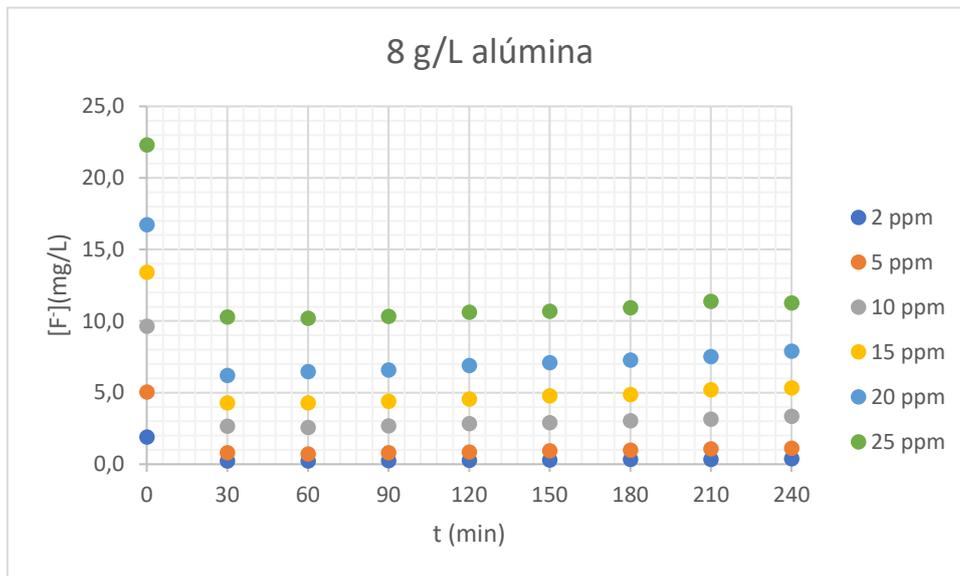
En este caso, los resultados se enfocan al fluoruro, ya que es el ion que nos interesa. De este modo, los resultados son menos favorables que cuando no hay otros iones en las disoluciones.



Gráfica 44. Concentración de fluoruro respecto al tiempo.



Gráfica 45. Concentración de fluoruro respecto al tiempo.

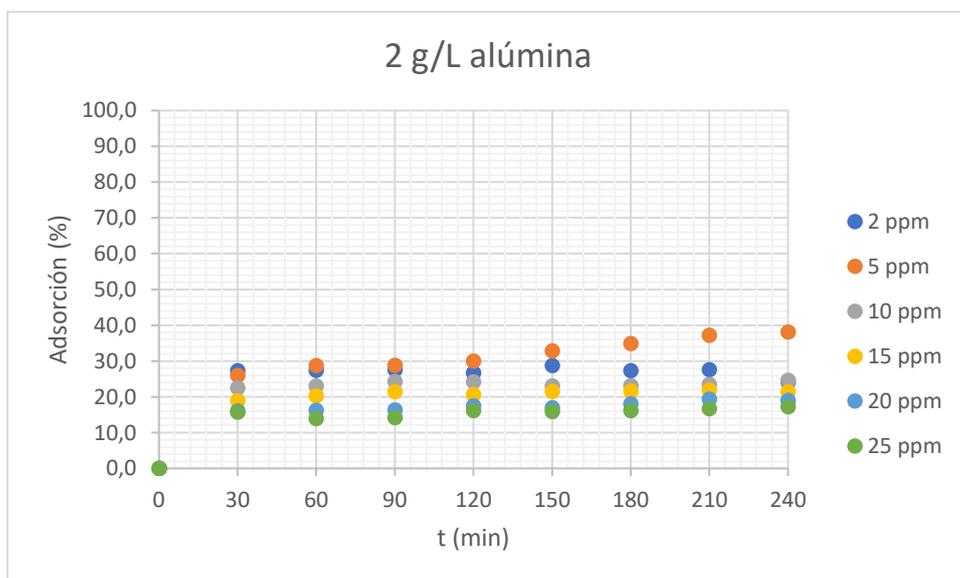


Gráfica 46. Concentración de fluoruro respecto al tiempo.

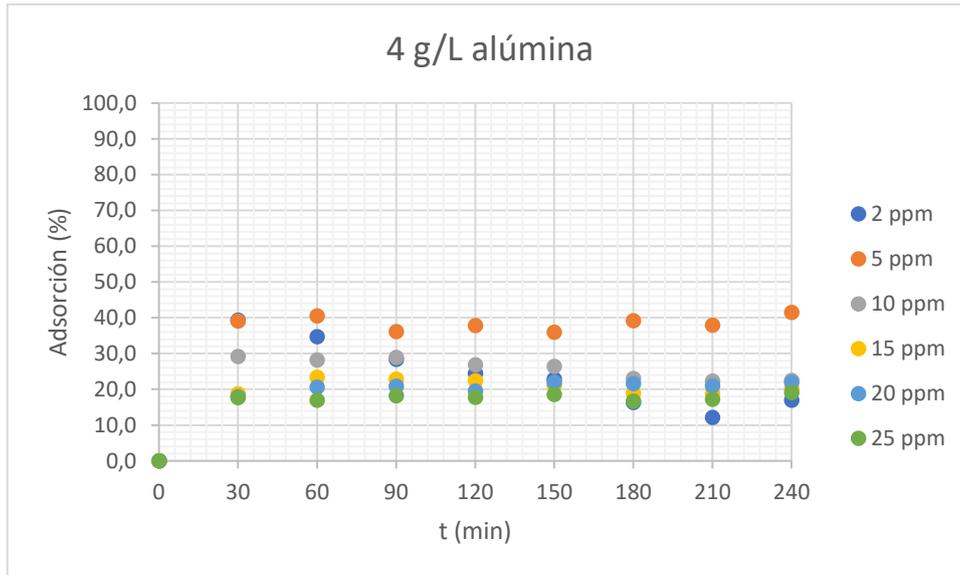
En todos los experimentos, como se puede observar, se produce una reducción exponencial de la concentración de fluoruro respecto al tiempo. Cabe destacar que esta reducción es más notoria a medida que la concentración de alúmina es mayor. Además, la concentración inicial de los iones, como en los experimentos realizados sólo con fluoruro, presenta una gran influencia.

La adsorción se puede analizar desde dos puntos de vista, desde el porcentaje de adsorción y desde la cantidad de fluoruro adsorbida por cada gramo de alúmina.

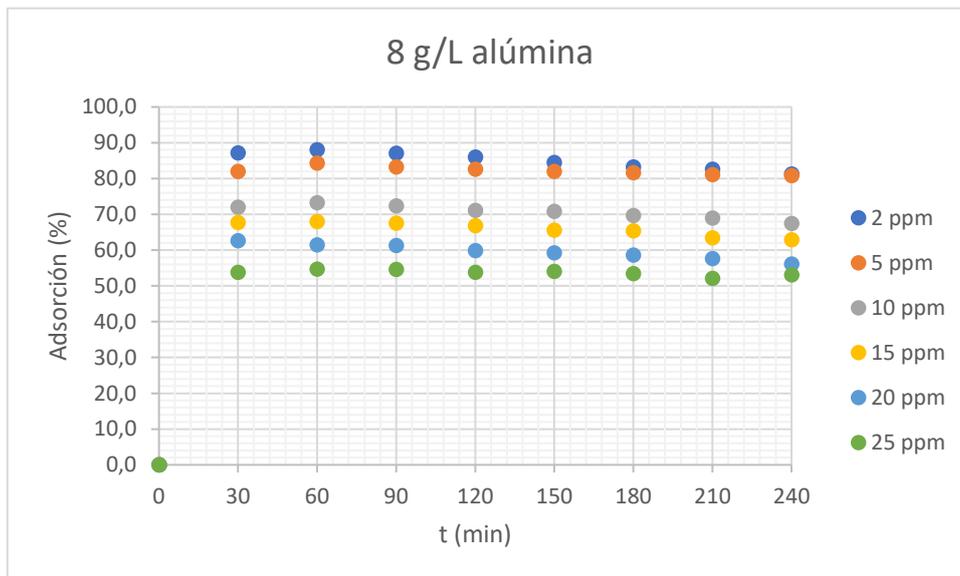
En primer lugar, se estudia el porcentaje de adsorción de las series:



Gráfica 47. Adsorción de fluoruro respecto al tiempo.



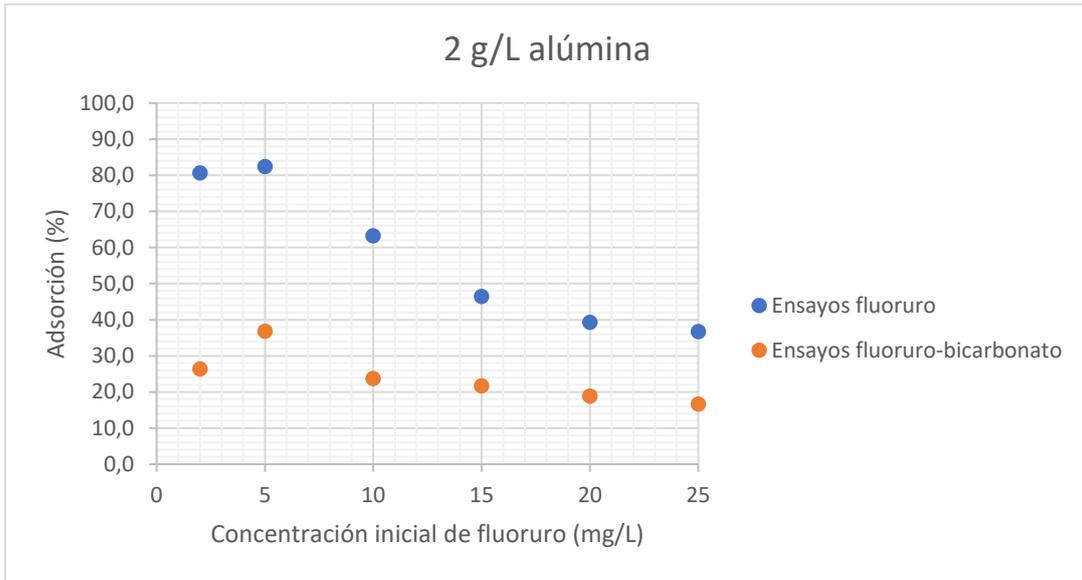
Gráfica 48. Adsorción de fluoruro respecto al tiempo.



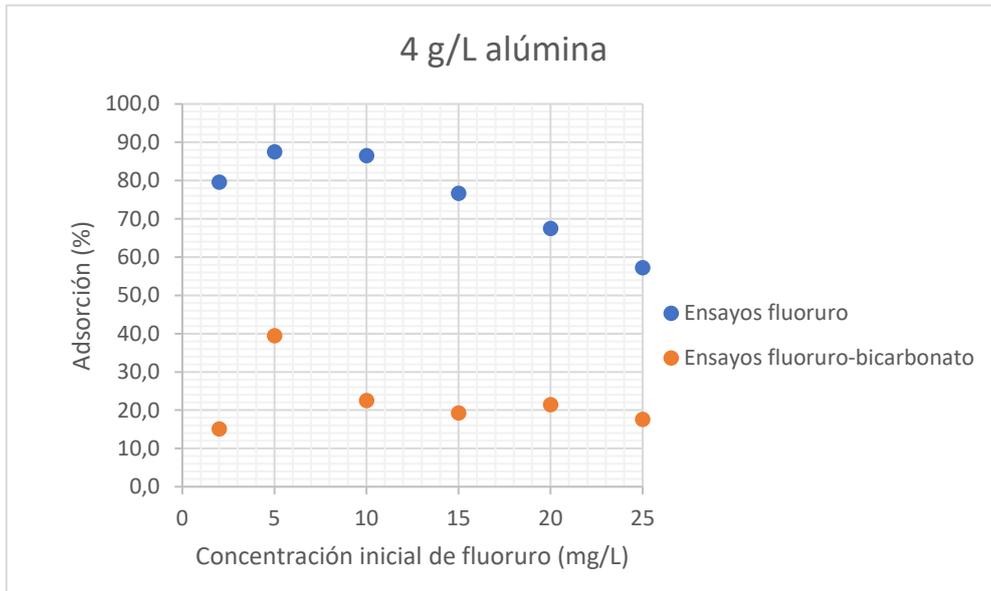
Gráfica 49. Adsorción de fluoruro respecto al tiempo.

La influencia de la concentración inicial de fluoruro tiene un papel muy importante, ya que, cuanto mayor es la concentración inicial de este, menor es la efectividad de la alúmina como adsorbente. Cabe destacar, que a medida que aumenta la concentración de adsorbente aumenta también la adsorción.

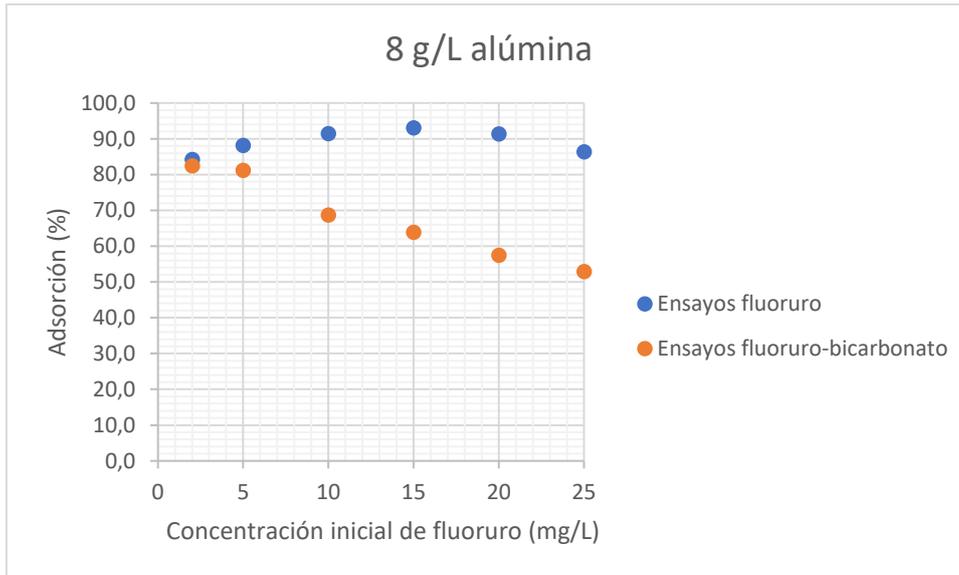
La presencia del ion bicarbonato tiene una contribución negativa en la adsorción del fluoruro. Esto se aprecia mejor en las siguientes gráficas:



Gráfica 50. Comparación ensayos con fluoruro y fluoruro-bicarbonato.

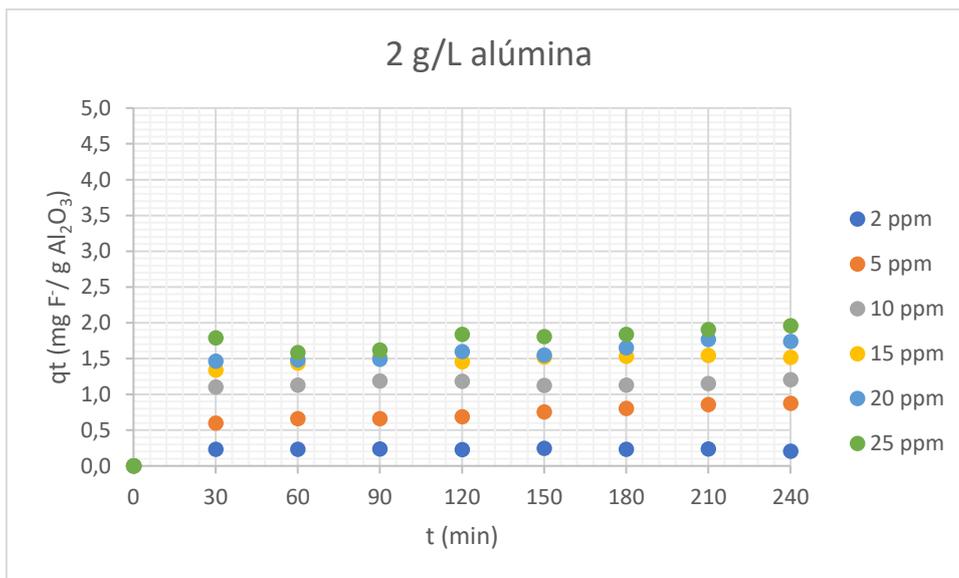


Gráfica 51. Comparación ensayos con fluoruro y fluoruro-bicarbonato.

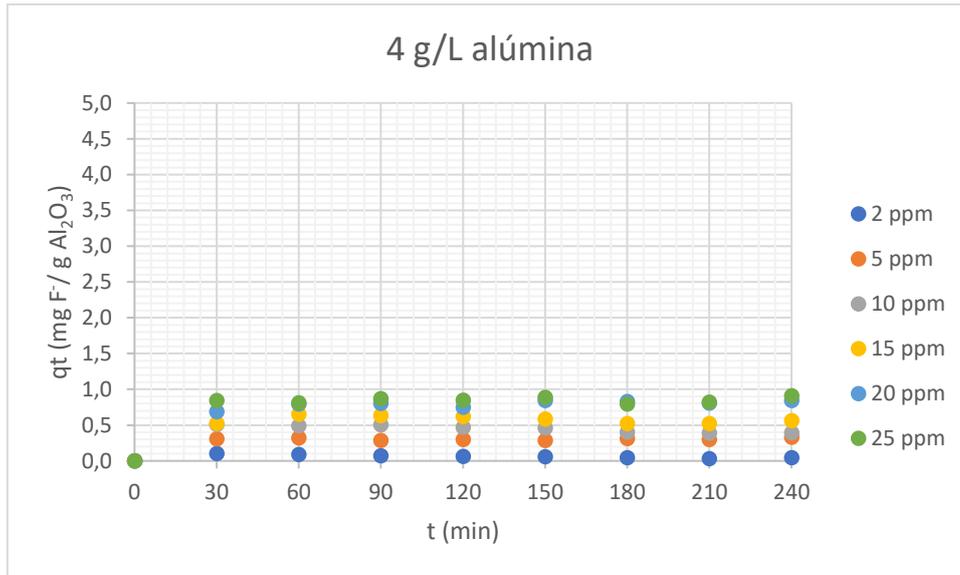


Gráfica 52. Comparación ensayos con fluoruro y fluoruro-bicarbonato.

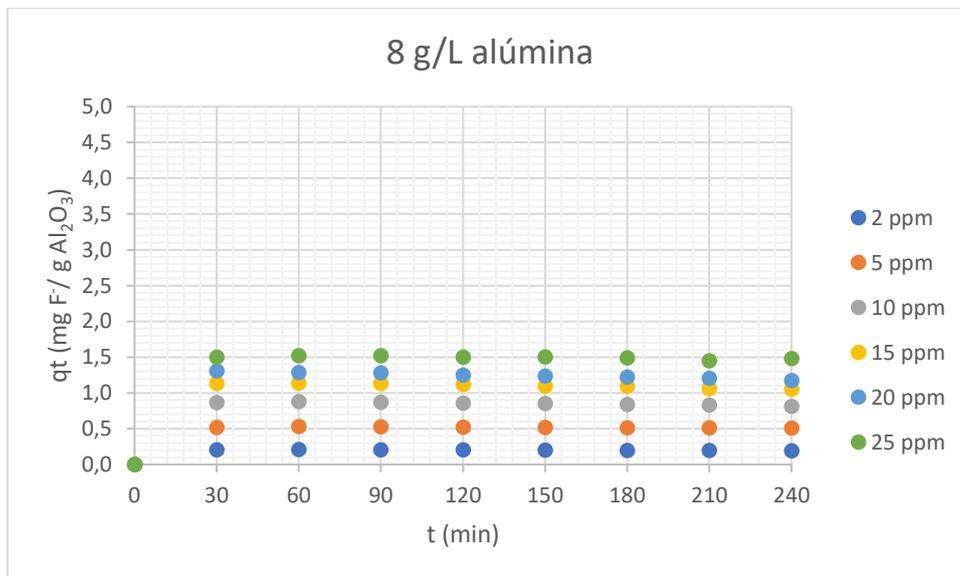
Desde el punto de vista de la cantidad de fluoruro adsorbido por cada gramo de alúmina activa se obtienen los siguientes resultados:



Gráfica 53. Cantidad de fluoruro adsorbido por cada gramo de adsorbente.



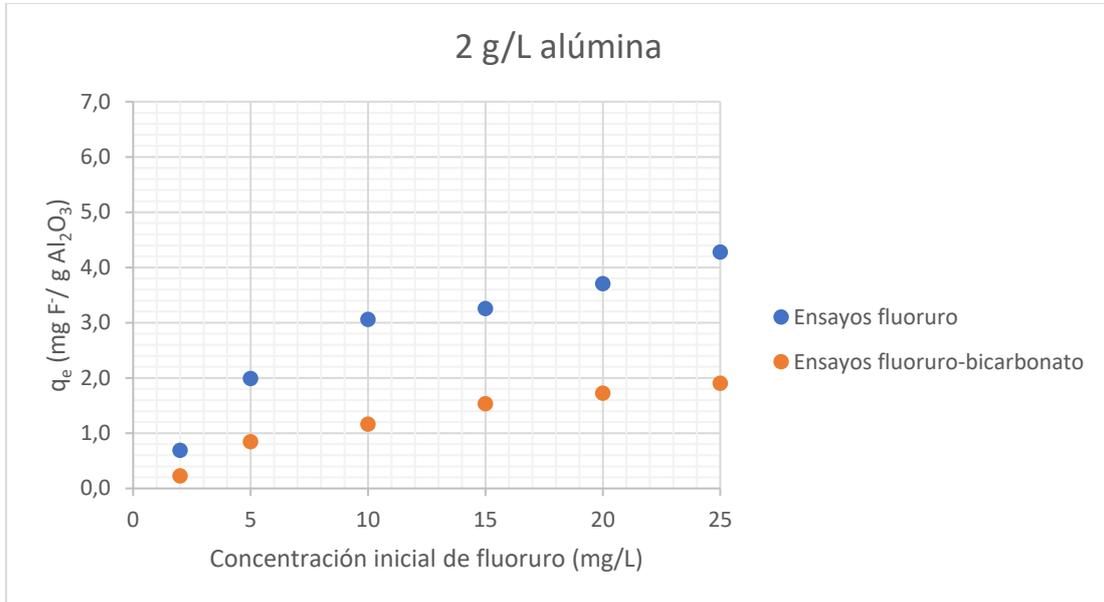
Gráfica 54. Cantidad de fluoruro adsorbido por cada gramo de adsorbente.



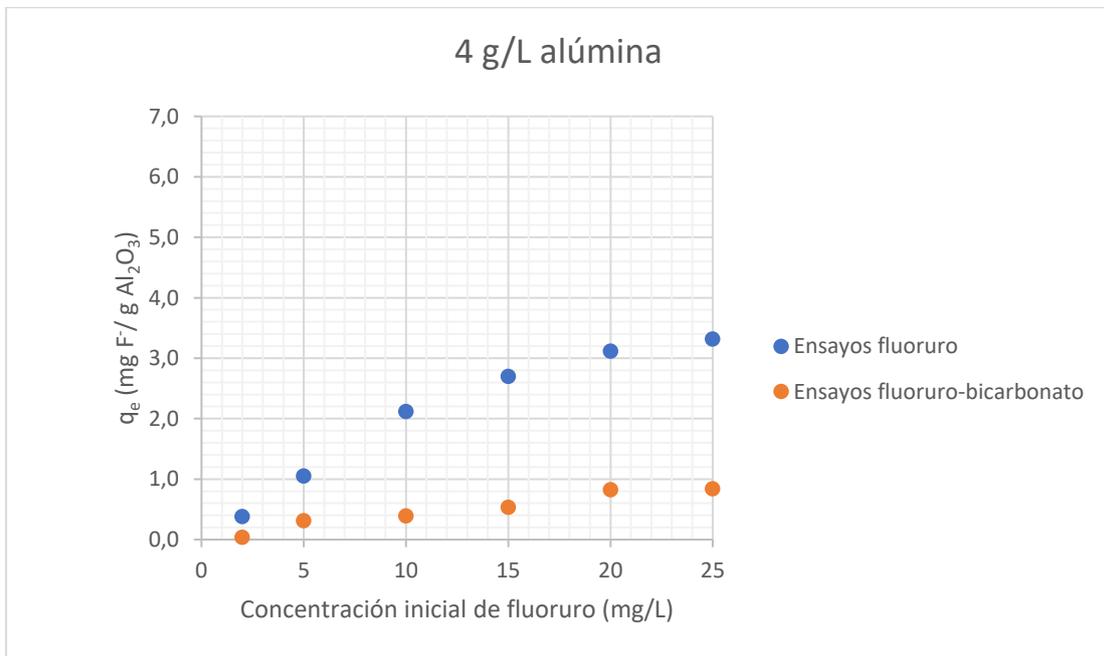
Gráfica 55. Cantidad de fluoruro adsorbido por cada gramo de adsorbente.

En todas las series la concentración inicial de fluoruro posee gran influencia en la efectividad de la alúmina como adsorbente de fluoruro. Sin embargo, este caso de manera inversa; es decir, a mayor concentración inicial de fluoruro, mayor es la cantidad del ion adsorbida por gramo de adsorbente, y por tanto es mayor la eficacia de la alúmina como adsorbente.

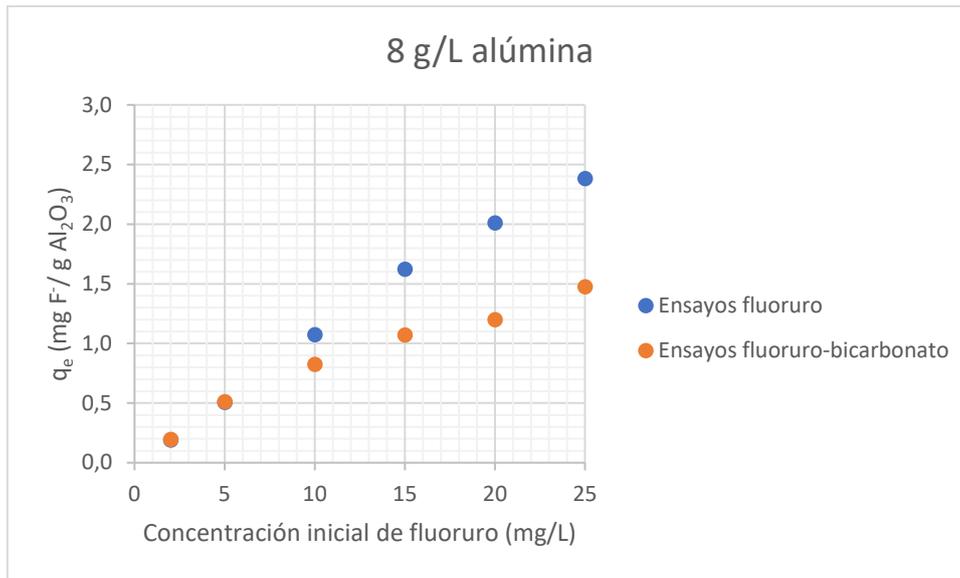
A continuación, se muestran las gráficas comparando los experimentos de fluoruro con los de fluoruro-bicarbonato en cuanto a cantidad de fluoruro adsorbido por gramo de adsorbente:



Gráfica 56. Comparación cantidad de fluoruro adsorbido por cada gramo de adsorbente.



Gráfica 57. Comparación cantidad de fluoruro adsorbido por cada gramo de adsorbente.



Gráfica 58. Comparación cantidad de fluoruro adsorbido por cada gramo de adsorbente.

7.5.3. Aplicación de los modelos de equilibrio.

Los resultados se basan únicamente en el fluoruro adsorbido.

7.5.3.1. Modelo de Freundlich.

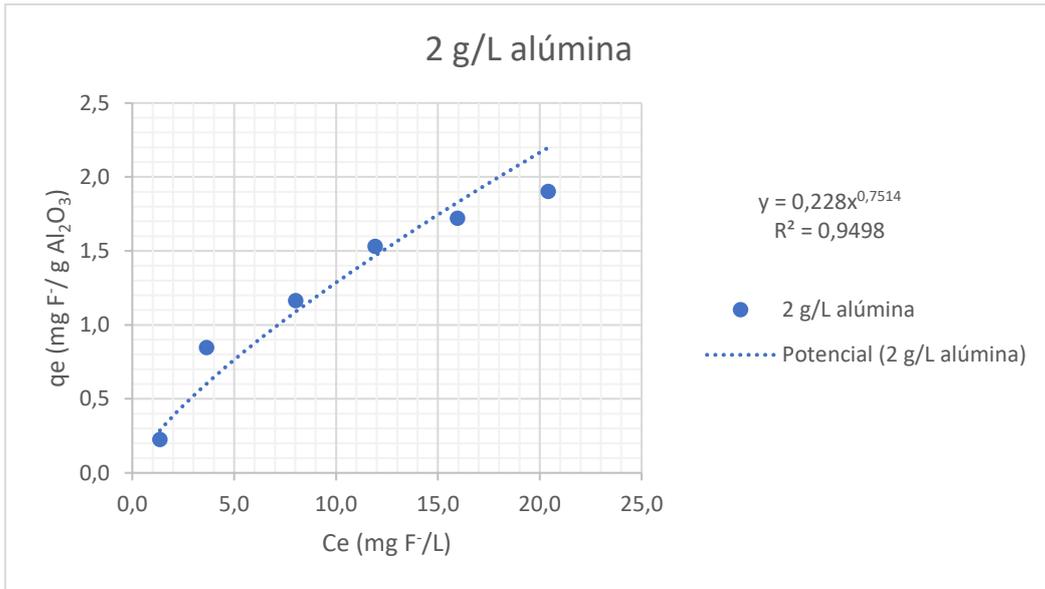
El modelo viene dado por la Ecuación 14 (ya usada posteriormente).

$$q_e = k \cdot C_e^{\frac{1}{b}}$$

Ecuación 14. Isoterma de Freundlich.

Los valores de los coeficientes de correlación, para todos los experimentos, son próximos a la unidad, por lo que sugiere que el proceso se ajusta bastante bien al modelo.

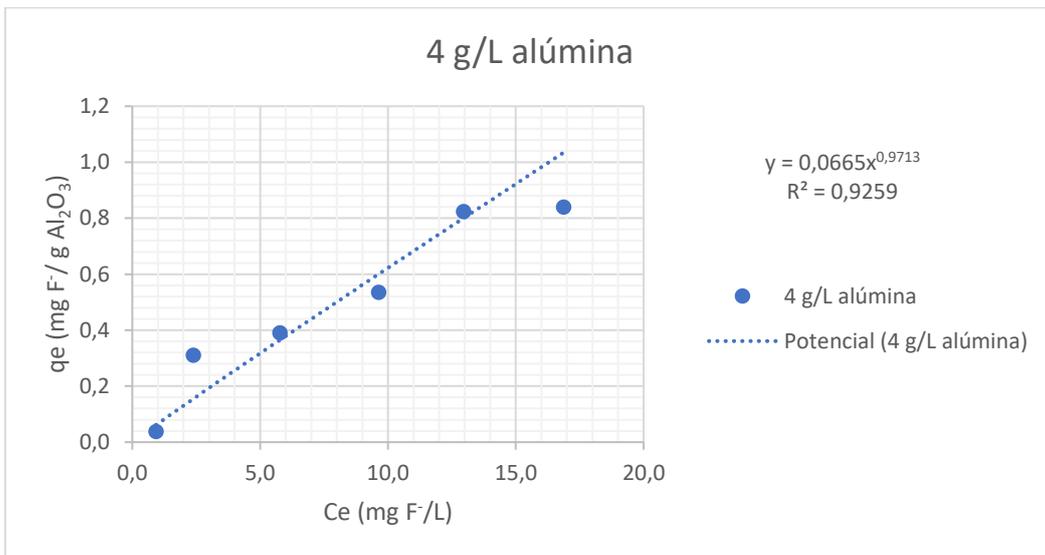
Los resultados se disponen en las siguientes gráficas y tablas:



Gráfica 59. Modelo de Freundlich.

g/L Al ₂ O ₃	1/n	n	k (mg F ⁻ /g Al ₂ O ₃)
2,0	0,7514	1,3308	0,2280

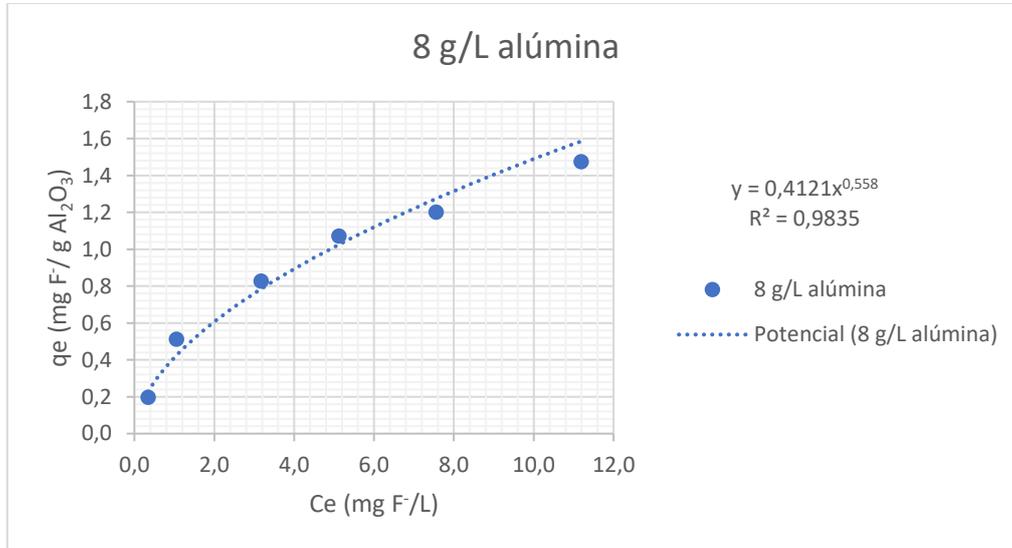
Tabla 14. Resultados modelo Freundlich.



Gráfica 60. Modelo de Freundlich.

g/L Al ₂ O ₃	1/n	n	k (mg F ⁻ /g Al ₂ O ₃)
4,0	0,9713	1,0295	0,0665

Tabla 15. Resultados modelo Freundlich.



Gráfica 61. Modelo de Freundlich.

g/L Al ₂ O ₃	1/n	n	k (mg F ⁻ /g Al ₂ O ₃)
8,0	0,5580	1,7921	0,4121

Tabla 16. Resultados modelo Freundlich.

7.5.3.2. Modelo de Langmuir.

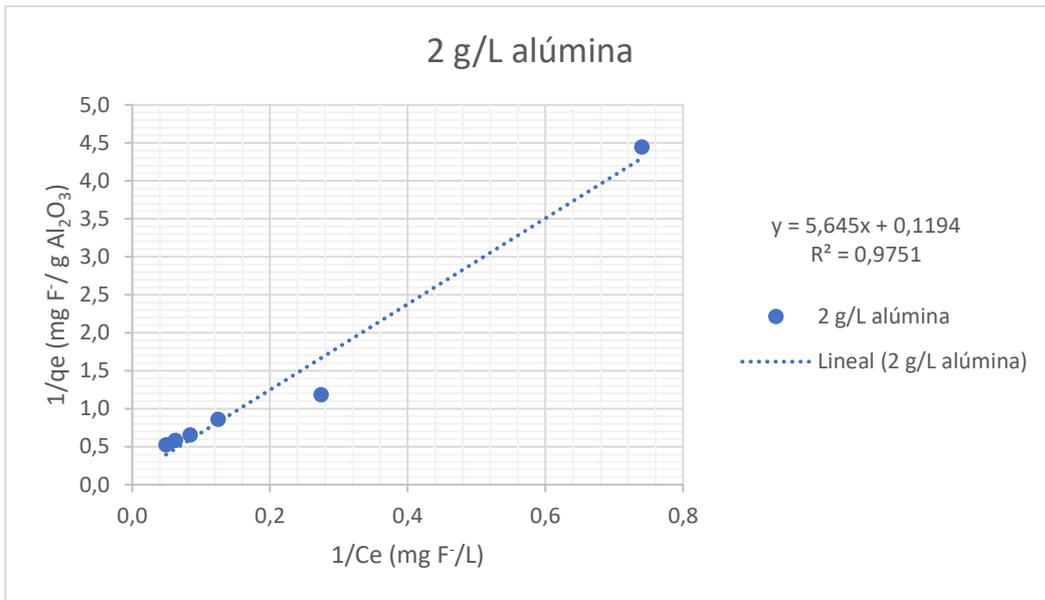
Es válido para adsorción monocapa en una superficie con un número finito de sitios idénticos y viene dada por la Ecuación 15 (la cual se utilizó anteriormente):

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

Ecuación 15. Ecuación de Lagmuir.

Los valores de los coeficientes de correlación, para todos los experimentos, son próximos a la unidad, por lo que sugiere que el proceso se ajusta bastante bien al modelo.

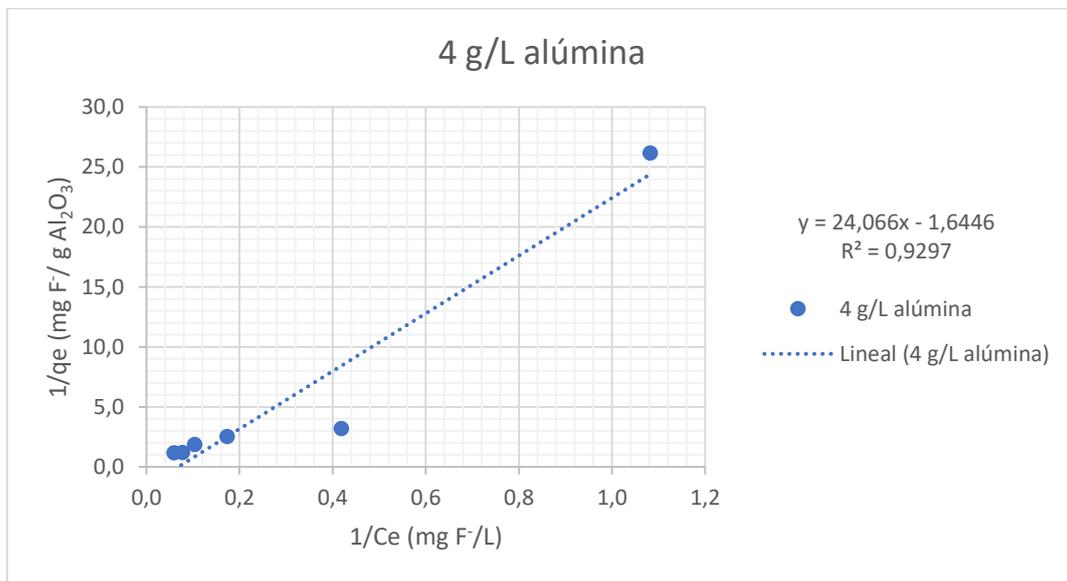
Los resultados se disponen en las siguientes gráficas y tablas:



Gráfica 62. Modelo de Langmuir.

g/L Al ₂ O ₃	1/q ₀	1/(q ₀ ·b)	q ₀	b
2,0	0,1194	5,6450	8,3752	0,0212

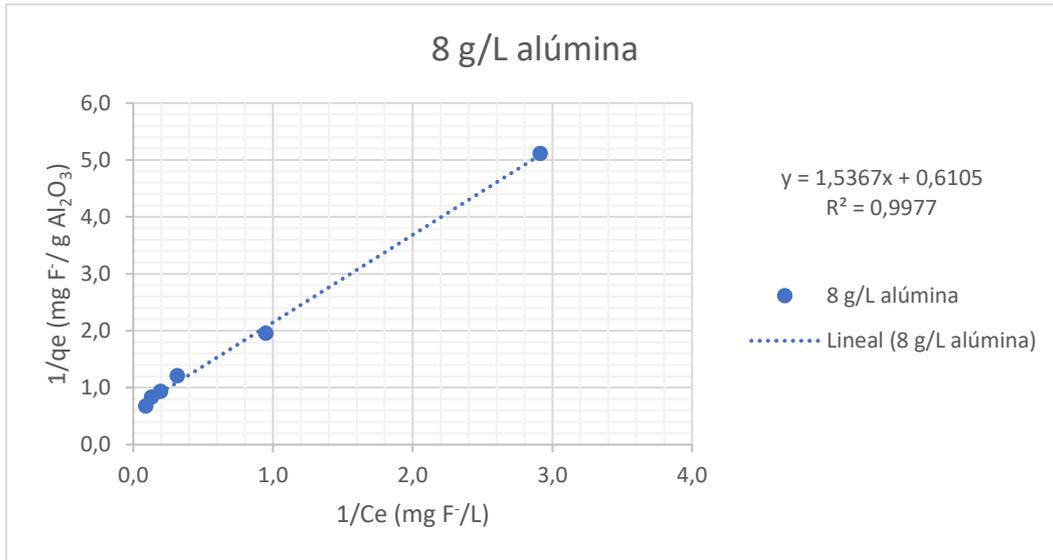
Tabla 17. Resultados modelo Langmuir.



Gráfica 63. Modelo de Langmuir.

g/L Al ₂ O ₃	1/q ₀	1/(q ₀ ·b)	q ₀	b
4,0	-1,6446	24,0660	-0,6081	-0,0683

Tabla 18. Resultados modelo Langmuir.



Gráfica 64. Modelo de Langmuir.

g/L Al_2O_3	$1/q_0$	$1/(q_0 \cdot b)$	q_0	b
8,0	0,6105	1,5367	1,6380	0,3973

Tabla 19. Resultados modelo Langmuir.

7.5.4. Estudio cinético del proceso de adsorción.

Para estas últimas series de experimentos también se ha usado el modelo de pseudo segundo orden para el estudio cinético. Por lo que la ecuación final es la misma, Ecuación 16:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$$

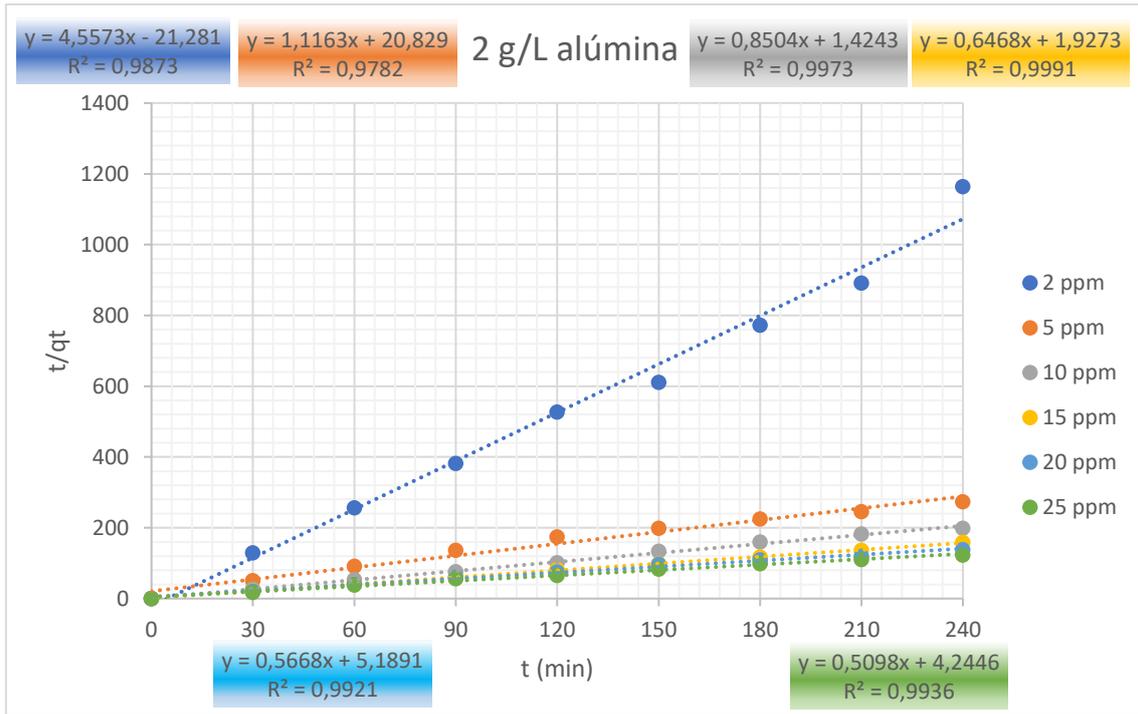
Ecuación 16. Modelo cinético de pseudo segundo orden integrado.

En este caso sólo se hace el estudio cinético del proceso de adsorción sobre el fluoruro, ya que es el ion que nos interesa y sobre el que está basado este TFG. Entonces q_e es la cantidad de fluoruro adsorbido por gramo de alúmina (mg F/g Al_2O_3); q_t es la cantidad de fluoruro adsorbido por unidad de masa de alúmina (mg F/g Al_2O_3); y k_2 es la constante cinética (g Al_2O_3 / min · mg F).

Si se representa t/q frente a t , de la pendiente de la recta se puede obtener q_e y de la ordenada en el origen k_2 .

Los valores de los coeficientes de correlación son muy próximos a la unidad, por lo que sugiere que el proceso de adsorción sigue una cinética de pseudo segundo orden.

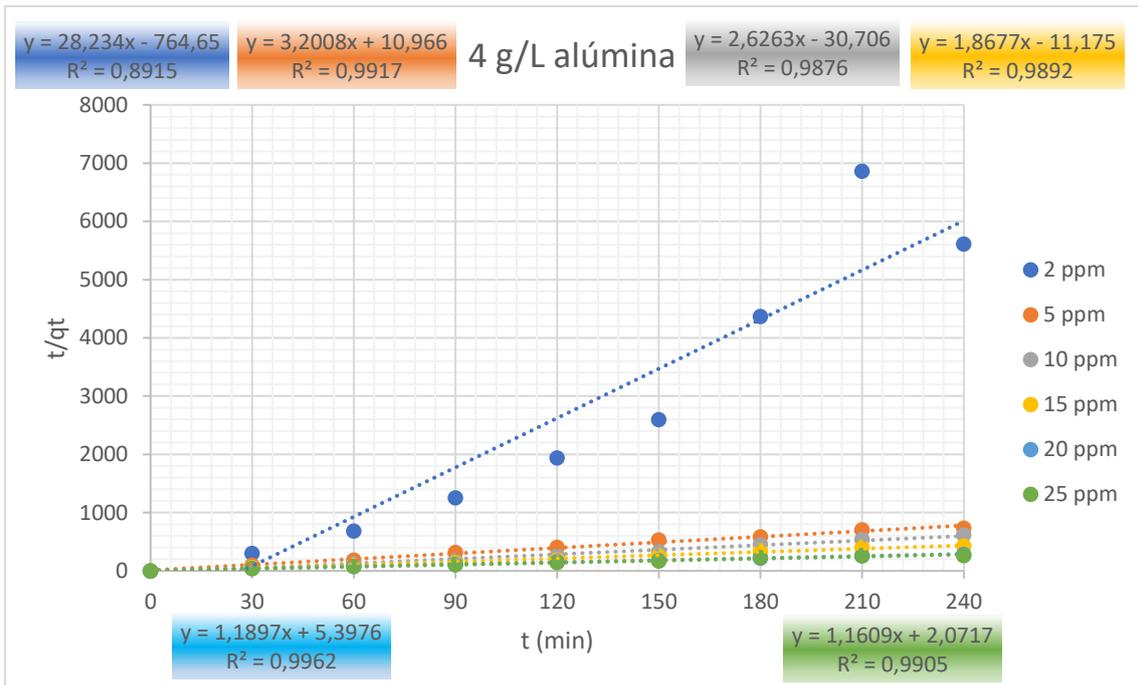
Los resultados se disponen en las siguientes gráficas y tablas:



Gráfica 65. Cinética de adsorción.

	1	2	3	4	5	6
C_0 (mg F/L)	1,710	4,602	9,801	14,164	18,303	22,816
$1/(k_2 \cdot q_e^2)$	-21,2806	20,8287	1,4243	1,9273	5,1891	4,2446
$1/q_e$	4,5573	1,1163	0,8504	0,6468	0,5668	0,5098
q_e (mg F/g Al ₂ O ₃)	0,219	0,896	1,176	1,546	1,764	1,962
k_2 (g Al ₂ O ₃ /min·mg F)	-1,025	16,715	1,969	4,607	16,150	16,331

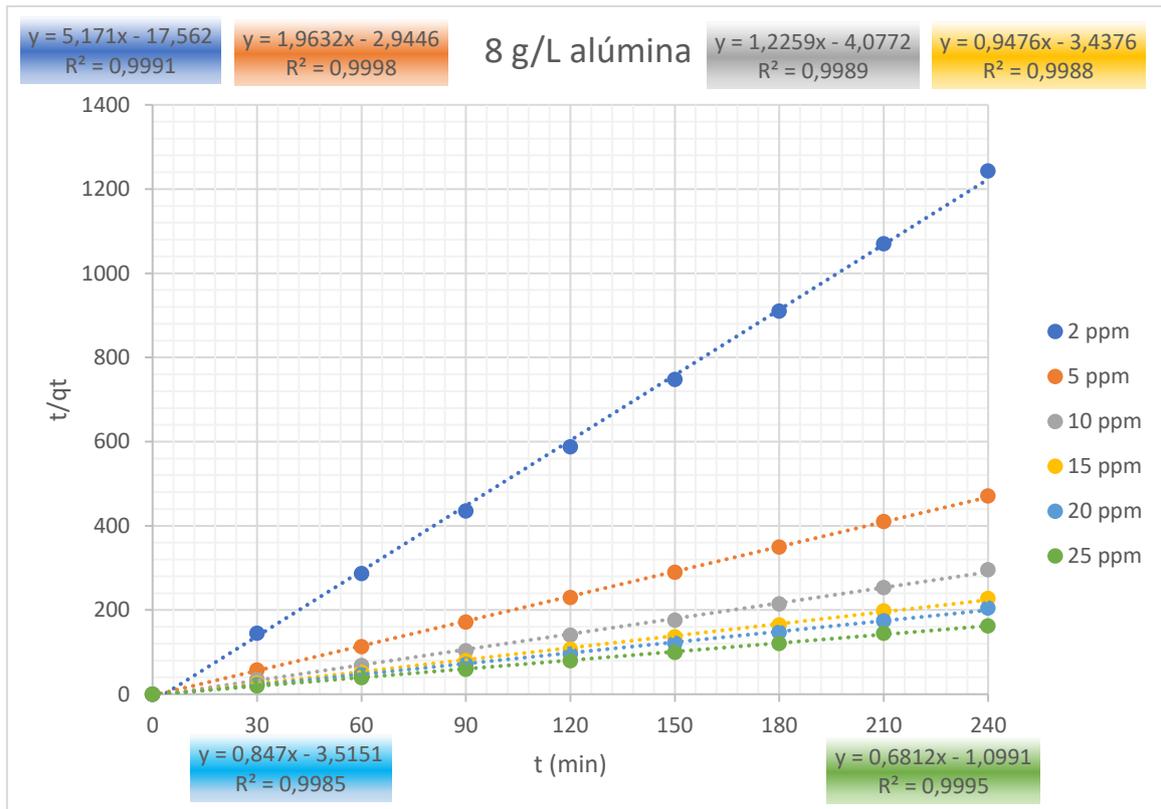
Tabla 20. Resultados cinética de adsorción.



Gráfica 66. Cinética de adsorción.

	1	2	3	4	5	6
C₀ (mg F/L)	1,013	3,153	6,938	11,118	15,377	19,075
1/(k₂·q_e²)	-764,6471	10,9662	-30,7062	-11,1746	5,3976	2,0717
1/q_e	28,2342	3,2008	2,6263	1,8677	1,1897	1,1609
q_e (mf F/g Al₂O₃)	0,035	0,312	0,381	0,535	0,841	0,861
k₂ (g Al₂O₃/min·mg F)	-0,959	1,070	-4,452	-3,203	3,813	1,537

Tabla 21. Resultados cinética de adsorción.



Gráfica 67. Cinética de adsorción.

	1	2	3	4	5	6
C₀ (mg F⁻/L)	1,900	5,047	9,621	13,406	16,722	22,302
1/(k₂·q_e²)	-17,5622	-2,9446	-4,0772	-3,4376	-3,5151	-1,0991
1/q_e	5,1710	1,9632	1,2259	0,9476	0,8470	0,6812
q_e (mg F/g Al₂O₃)	0,193	0,509	0,816	1,055	1,181	1,468
k₂ (g Al₂O₃/min·mg F⁻)	-0,657	-0,764	-2,713	-3,829	-4,899	-2,368

Tabla 22. Resultados cinética de adsorción.

Conclusiones.



8. Conclusiones.

Los resultados de los experimentos realizados en el presente TFG dejan entrever las siguientes conclusiones:

- La primera, es sobre la variación del pH en las disoluciones, que independientemente del ensayo realizado, se vuelven más ácidas con el proceso de adsorción de alúmina activa. El resultado final del pH varía entre 7 y 9 para las disoluciones con iones que presentan adsorción y entre 5 y 7,5 para los que no presentan adsorción.
- La segunda, está relacionada con la capacidad de adsorción de la alúmina activa, siendo esta bastante favorable con fluoruro. Por otro lado, cabe destacar que, a medida que la concentración inicial de fluoruro baja, la adsorción se ve afectada positivamente, lo cual también pasa a mayores concentraciones de adsorbente, además de alcanzar el equilibrio antes (al transcurrir una hora de experiencia aproximadamente). Sin embargo, con los iones nitrato y cloruro el efecto de la alúmina como adsorbente es prácticamente nulo. Con el ion bicarbonato sí que se produce una adsorción representativa, siendo esta no tan relevante como con el fluoruro. También cabe resaltar que la adsorción del fluoruro con la alúmina activa en presencia del ion bicarbonato, se ve perjudicada negativamente, salvo cuando se utiliza una gran concentración de adsorbente.
- La tercera, y en cuanto a los casos de los experimentos de los iones que presentan adsorción, los modelos de equilibrio de Freundlich y Langmuir se ajustan adecuadamente al proceso. Además, el fluoruro en contacto con el bicarbonato se ciñe aún mejor. Por otro lado, a los ensayos con los iones cloruro, sulfato y nitrato, no se les aplicaron estos modelos de equilibrio debido a la baja o nula adsorción.
- La cuarta, en relación con los estudios de las cinéticas de adsorción del fluoruro, bicarbonato y fluoruro-bicarbonato, responde satisfactoriamente a un modelo de pseudo segundo orden.
- Como conclusión final, se denota que la alúmina activa es una muy buena candidata como adsorbente para la eliminación del flúor presente en el agua, especialmente, a disoluciones entre 2 y 5 ppm de fluoruro iniciales.



9. Conclusions.

The results of the experiments carried out in the present TFG reveal the following conclusions:

The first is about the variation of the pH in the solutions, which regardless of the test carried out, become more acidic with the active alumina adsorption process. The final pH result varies between 7 and 9 for solutions with ions that present adsorption and between 5 and 7.5 for those that do not present adsorption.

The second is related to the adsorption capacity of active alumina, this being quite favorable with fluoride. On the other hand, it should be noted that, as the initial concentration of fluoride falls, the adsorption is positively affected, which also happens to higher concentrations of adsorbent, in addition to reaching equilibrium earlier (after approximately one hour of experience). However, with the nitrate and chloride ions, the effect of alumina as an adsorbent is practically nil. With the bicarbonate ion, a representative adsorption does occur, this being not as relevant as with fluoride. It should also be noted that the adsorption of fluoride with the active alumina in the presence of the bicarbonate ion is negatively impaired, except when a high concentration of adsorbent is used.

The third, and as for the cases of the experiments of the ions that present adsorption, the equilibrium models of Freundlich and Langmuir are well adjusted to the process. Also, fluoride in contact with bicarbonate binds even better. On the other hand, to the tests with chloride and nitrate ions, these equilibrium models were not applied due to the low or no adsorption.

The fourth, in relation to the studies of the adsorption kinetics of fluoride, bicarbonate and fluoride-bicarbonate, responds satisfactorily to a pseudo second order model.

As a final conclusion, it is noted that active alumina is a very good candidate as an adsorbent for the removal of fluoride present in water, especially, at solutions between 2 and 5 ppm of initial fluoride.

Bibliografía.



10. Bibliografía.

- [1] A. Kass, Y. Yechieli Gavrieli, A. Vengosh, A. Starinsky, The impact of freshwater and wastewater irrigation on the chemistry of shallow groundwater: a case study from the Israeli Coastal aquifer, *J. Hydrol.* 300 (1-4) (2005) 314-331.
- [2] 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.
- [3] O. Oren, Y. Yechieli, J.K. Bohlke, A. Dody, Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, Central Arava Valley, Israel, *J. Hydrol.* 290 (3/4) (2004) 312-328.
- [4] E. 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.
- [6] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpää, Fluoride removal from water by adsorption-a review, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 811-840.
- [5] J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell, Y. Magara, *Fluoride in Drinkingwater*, IWA Publishing, London, 2006.
- [7] WHO, *Fluoride in drinking water*. ISBN, 2006, 1900222965.
- [8] *Fluorine and fluorides, Environmental Health Criteria, 36*, IPCS International Programme on Chemical Safety, 1984.
- [9] S.L. Choubisa, K. Sompura, Dental fluorosis in tribal villages of Dungepur district (Rajasthan), *Poll. Res.* 15 (1) (1996) 45-47.
- [10] C. Dinesh, Fluoride and human health-cause for concern, *Ind. J. Environ. Protec.* 19 (2) (1998) 81-89.
- [11] *Prevention and Control of Fluorosis in India*, Rajiv Gandhi National Drinking Water Mission, Manual, 1993.
- [12] A.M. Raichur, M.J. Basu, Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides, *Sep. Purif. Technol.* 24 (2001) 121-127.
- [13] G. Singh, B. Kumar, P.K. Sen, J. Majumdar, Removal of fluoride from spent pot liner leachate using ion exchange, *Water Environ. Res.* 71 (1999) 36-42.
- [14] S. Saha, Treatment of aqueous effluent for fluoride removal, *Water Res.* 27 (1993) 1347-1350.
- [15] E.J. Reardon, Y. Wang, A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3247-3253.
- [16] Z. Amer, B. Bariou, N. Mameri, M. Taky, S. Nicolas, A. Elmidaoui, Fluoride removal from brackish water by electrodialysis, *Desalination* 133 (2001) 215-223.



- [17] A. Dieye, C. Larchet, B. Auclair, C. Mar-Diop, Elimination des fluorures par la dialyse ionique croisee, *Eur. Polym. J.* 34 (1998) 67-75. Eavion.
- [18] N. Mameri, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, D.L. Piron, Y. Yahiat, Defluoridation of Sahara Water by small electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 24 (2001) 113-119.
- [19] M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, J. Molenat, C. Gavach, Water defluoridation by donann dialysis and electro dialysis, *Rev. Sci. Eau* 12 (1999) 671-686.
- [20] M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, C. Gavach, Fluoride removal from waters by Donann dialysis, *Sep. Purif. Technol.* 18 (2000) 1-11.
- [21] S.K. Adhikari, U.K. Tipnis, W.P. Harkare, K.P. Govindan, Defluoridation during desalination of brackish water by electro dialysis, *Desalination* 71 (1989) 301-312.
- [22] Sotto Díaz, Arcadio. "Aplicación De La Tecnología De Membranas De Nanofiltración Y ósmosis Inversa Para El Tratamiento De Disoluciones Acuósas De Compuestos Fenólicos Y ácidos Carboxílicos." (2017). Web.
- [23] Amine M., M. Ben Sik & B. Hamrouni, 2010. «Effect of some physical and chemical parameters on fluoride removal by nanofiltration». *Ionics*. 16: 245253.
- [24] Tahaikt, M., A. A. Haddou, R. El Habbani, Z. Amor, F. Elhannouni, M. Taky et al., 2008. «Comparison of the performances of three commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration. Continuous operations». *Desalination*. 225 1-3: 209-219.
- [25] Meenakshi, R.C. Maheshwari, S.K. Jain, A. Gupta, Use of membrane technique for potable water production, *Desalination* 170 (2) (2004) 105– 112.
- [26] Coagulación y floculación. (2017). Slideshare. Available at: <http://bit.ly/2jZGhi9>
- [27] S. Delgado Díaz, F. Díaz González, F.O. León González. Eliminación de fluoruro en aguas de Tenerife con membranas de nanofiltración, *EsCan*, ISSN 0423-4804, nº LV, 2011, pp. 307-322
- [28] DJ.John, Water treatment, *Handbook of Drinking Water Quality Standanis and Controls*, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 407-490.
- [29] R. Culp, H. Stolenberg. Fluoride reduction at La Cross, Kan, *J. AWWA* 50 (3)(1958) 423-431.
- [30] C.L. Parker, C.C. Fong, Fluoride removal technology and cost estimates, *Ind. Wastes* 23-25 (1975).
- [31] J.H. Potgeiter, An experimental assessment of the efficiency of different defluoridation methods, *Chem. SA* (1990) 317-318.
- [32] P. Nayak, Review aluminium: impacts and disease, *Envtl. Res. Sec. A* 89 (2002) 101–115.
- [33] González, M. (2017). Adsorción. [Online] la guía 2000. Available at: <http://bit.ly/1nc19h1>
- [34] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpää, Fluoride removal from water by adsorption-a review, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 811-840.
- [35] J. Fawell, K. Bailey, J.Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell, Y. Magara, *Fluoride in Drinking- water*, IWA Publishing, London, 2006.



[36] X. Fan, D.J. Parker, M.D. Smith, Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials, *Water Res.* 37 (2003) 4929-4937.

[37] S.P. Kamblea, S. Jagtap, N.K. Labhsetwar, D. Thakare, S. Godfrey, S. Devotta, S.S. Rayalu, Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum- modified chitosan, *Chem. Eng. J.* 129 (2007) 173-180.

[38] Zamorategui M., A., Ramírez R., N., Martínez R., J. M., & Serafín M., A. H. (2016). Synthesis and characterization of gamma alumina and compared with an activated charcoal on the fluoride removal from potable well water. *Acta Universitaria*, 26(2), 30-35. doi: 10.15174/au.2016.878.

[39] S.S. Tripathy. J.L Bersillon, K. Gopal, Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 310-317.

[40] S.M. Maliyekkal, A.K. Sharma, L Philip, Manganese-oxide-coated alumina: a promising sorbent for defluoridation of water, *Water Res.* 40 (2006) 3497-3506.

[41] H. Lounici, L Adour, D. Belhocine, A. Elmidaoui, B. Bariou, N. Mameri, Novel technique to regenerate activated alumina bed saturated by fluoride ions, *Chem. Eng. J.* 81 (2001) 153-160.

[42] Nigussie, Worku, Feleke Zewge, and B.S Chandravanshi. "Removal of Excess Fluoride from Water Using Waste Residue from Alum Manufacturing Process." *Journal of Hazardous Materials* 147.3 (2007): 954-63. Web.

[43] Maliyekkal, Shihabudheen M, Atul Kumar Sharma, and Ligy Philip. "Manganese-oxide-coated Alumina: A Promising Sorbent for Defluoridation of Water." *Water Research (Oxford)* 40.19 (2006): 3497-506. Web.

[44] R. Rinaldi, F.Y. Fujiwara, U. Schuchardt, Structural, morphological and Scidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere, *Appl. Catal. A* 315 (2006) 44-51.

[45] XL Du, Y.Q. Wang, X.H. Su, J.G. Li, Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide, *Powder Technol.* 192 (2009) 40-46.

[46] X.M. Liu, H.X. Xue, X. Li, Z.F. Yan, Synthesis and hydrodesulfurization performance of hierarchical mesopores alumina, *Catal. Today* 158 (2010) 446-451.

[47] Camen-q. (2017). Alúmina Activada. [Online] Available at: <http://bit.ly/2mes9qq>

[48] Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. (2017). [Online] Available at: <http://bit.ly/2miLRkG> [2 Mar. 2017].

[49] Real decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE nº 45.

Santamarta Cerezal, Juan Carlos. *Avances En La Investigación De Los Recursos Hídricos En Islas Y Terrenos Volcánicos: Reunión Científica Nacional Sobre El Estudio De Los Recursos Hídricos En Islas Volcánicas* (2013). Print.

<http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/7772-3493.pdf>

<https://es.omega.com/prodinfo/medidor-ph.html>

Anexos.

11. Anexos.

11.1. Ensayos con fluoruro.

A continuación, se adjuntan todos los datos experimentales obtenidos con las disoluciones de fluoruro. En primer lugar, los datos obtenidos en la primera serie de experimentos que se realizó, a 2 g/L de adsorbente; primero el pH medido cada media hora de cada disolución y después la concentración de fluoruro cada media hora de cada disolución. En segundo lugar, los de la segunda serie, a 4 g/L de alúmina activa, en el mismo orden, primero el pH y finalmente la concentración. En tercer lugar, los de la tercera serie, a 8 g/L de adsorbente. Finalmente, los datos de la tercera serie, la de 8 horas, a 4 g/L de alúmina activa.

t(min)	pH					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	9,09	8,69	7,85	7,68	7,59	7,55
30	9,41	8,80	8,57	8,37	8,22	8,10
60	8,86	8,67	8,32	8,07	7,87	7,73
90	8,40	8,13	7,97	7,80	7,72	7,50
120	7,20	7,30	7,32	7,16	7,07	7,02
150	8,56	8,28	8,00	7,82	7,71	7,62
180	8,87	8,56	8,23	8,04	7,91	7,80
210	8,70	8,42	8,11	7,92	7,83	7,68
240	8,68	8,38	8,06	7,89	7,80	7,77

Tabla 23. Datos pH, 2g/L alúmina activa.

t(min)	Concentración de flúor, ppm					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	1,709	4,832	9,680	14,032	18,889	23,331
30	0,500	1,951	5,829	10,177	14,084	18,006
60	0,443	1,665	5,221	9,881	13,249	16,591
90	0,379	1,140	4,762	9,131	12,738	15,773
120	0,345	0,976	4,323	8,566	12,477	16,138
150	0,374	0,933	3,945	8,480	12,790	16,056
180	0,364	0,906	3,849	8,099	12,437	15,903
210	0,323	0,869	3,752	7,995	12,281	15,651
240	0,339	0,844	3,705	7,970	12,090	15,868

Tabla 24. Datos concentración fluoruro, 2 g/L alúmina activa.

t(min)	pH					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	9,50	9,15	8,88	8,69	8,57	8,49
30	8,70	8,30	7,98	7,78	7,67	7,58
60	8,27	7,96	7,72	7,58	7,49	7,41
90	7,86	7,80	7,58	7,45	7,36	7,29
120	8,29	7,99	7,75	7,59	7,50	7,42
150	8,17	7,91	7,66	7,52	7,43	7,36
180	8,26	8,00	7,74	7,60	7,51	7,43
210	8,21	7,96	6,69	7,54	7,45	7,38
240	8,17	7,96	7,71	7,65	7,46	7,41

Tabla 25. Datos pH, 4 g/L alúmina activa.

t(min)	Concentración de flúor, ppm					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	1,922	4,799	9,784	14,069	18,456	23,168
30	0,505	0,925	2,525	5,275	8,397	13,262
60	0,479	0,820	2,080	4,129	7,961	11,710
90	0,453	0,770	1,562	3,931	6,805	11,050
120	0,240	0,657	1,482	3,746	6,553	10,908
150	0,144	0,664	1,343	3,617	6,573	10,756
180	0,418	0,633	1,372	3,527	6,399	10,676
210	0,405	0,561	1,311	3,446	6,391	10,379
240	0,393	0,605	1,288	3,273	6,162	10,503

Tabla 26. Datos concentración fluoruro, 4 g/L alúmina.

t(min)	pH					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	8,84	8,50	8,25	8,10	8,02	7,96
30	8,13	7,82	7,60	7,46	7,37	7,28
60	8,04	7,73	7,52	7,37	7,28	7,22
90	7,97	7,68	7,46	7,33	7,24	7,18
120	7,90	7,63	7,41	7,28	7,19	7,10
150	7,82	7,60	7,38	7,25	7,17	7,11
180	7,85	7,63	7,39	7,25	7,15	7,10
210	7,72	7,45	7,25	7,13	7,04	7,00
240	7,68	7,43	7,20	7,10	7,03	7,97

Tabla 27. Datos pH, 8 g/L alúmina activa.

t(min)	Concentración de flúor, ppm					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	1,814	4,590	9,385	13,954	17,597	22,097
30	0,442	0,745	1,108	1,810	2,692	5,135
60	0,388	0,649	0,955	1,518	2,080	4,182
90	0,372	0,629	0,880	1,249	1,951	3,624
120	0,354	0,583	0,785	1,109	1,710	3,392
150	0,341	0,547	0,726	1,070	1,584	3,191
180	0,278	0,513	0,775	0,935	1,558	3,124
210	0,300	0,525	0,836	0,895	1,479	3,030
240	0,300	0,591	0,697	0,903	1,354	3,005

Tabla 28. Datos concentración fluoruro, 8 g/L alúmina.

t(min)	pH					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	7,75	8,05	7,54	7,50	7,42	7,34
30	7,85	7,72	7,46	7,34	7,27	7,20
60	7,75	7,53	7,34	7,19	7,12	7,05
90	7,80	7,58	7,36	7,21	7,14	7,09
120	7,72	7,49	7,28	7,12	7,08	7,02
150	7,70	7,49	7,28	7,15	7,07	7,02
180	7,70	7,47	7,23	7,13	7,05	6,99
210	7,55	7,35	7,14	7,03	6,96	6,94
240	7,29	7,10	6,91	6,82	6,74	6,70
270	6,57	6,43	6,22	6,13	6,05	6,06
300	7,48	7,30	7,08	6,98	6,91	6,82
360	7,42	7,23	7,02	6,89	6,85	6,78
420	7,51	7,34	7,11	6,97	6,92	6,86
480	7,56	7,30	7,14	7,02	6,96	6,90

Tabla 29. Datos pH, 4 g/L alúmina activa.

t(min)	Concentración de flúor, ppm					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	1,701	4,871	9,708	14,692	18,845	23,306
30	0,441	0,843	2,179	5,307	8,178	12,863
60	0,414	0,751	1,834	4,440	7,584	11,907
90	0,428	0,668	1,703	4,172	7,322	11,732
120	0,360	0,693	1,540	4,000	7,157	11,510
150	0,383	0,675	1,336	3,723	6,960	10,879
180	0,387	0,638	1,375	3,503	6,848	10,334
210	0,401	0,684	1,330	3,501	6,607	10,302
240	0,407	0,663	1,251	3,453	6,549	10,144
270	0,409	0,631	1,201	3,437	6,458	10,647
300	0,270	0,580	1,237	3,333	6,411	10,799
360	0,349	0,627	1,238	3,190	6,298	10,575
420	0,344	0,610	1,134	3,123	6,231	10,613
480	0,350	0,597	1,188	3,078	6,239	10,400

Tabla 30. Datos concentración fluoruro, 4 g/L alúmina.

11.2. Ensayos con nitrato.

A continuación, se adjuntan todos los datos experimentales obtenidos con la disolución de nitrato (a 4 g/L de adsorbente). En primer lugar, el pH medido cada media hora de cada disolución y después la concentración de nitrato cada media hora de cada disolución.

t(min)	pH					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	9,51	9,21	9,10	8,90	8,75	8,69
30	8,58	8,06	7,70	7,36	7,19	7,09
60	8,98	7,51	7,16	6,87	6,75	6,62
90	7,87	7,44	7,15	6,80	6,62	6,51
120	7,62	7,27	6,93	6,60	6,42	6,27
150	7,81	7,41	7,09	6,80	6,57	6,38
180	7,81	7,38	7,07	6,70	6,53	6,35
210	7,72	7,31	7,02	6,70	6,50	6,31
240	7,43	7,20	6,71	6,41	6,17	6,03

Tabla 31. Datos pH, 4 g/L alúmina activa.

t(min)	Concentración de nitrato, ppm					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	1,319	4,164	8,974	15,601	19,570	24,551
30	1,354	4,218	9,107	15,572	19,541	24,622
60	1,361	4,245	9,169	15,628	19,652	24,606
90	1,354	4,233	9,091	15,624	19,607	
120	1,378	4,211	9,199	15,653	19,397	24,709
150	1,375	4,234	9,202	15,706	19,636	24,652
180	1,384		9,361	15,936	19,946	25,100
210	1,405	4,305	9,324	15,947	19,837	25,193
240	1,398	4,267	9,272	15,801	19,839	25,012

Tabla 32. Datos concentración nitrato, 4 g/L alúmina.

11.3. Ensayos con bicarbonato.

Seguidamente, se adjuntan todos los datos obtenidos de la serie de experimentos realizados con bicarbonato, a 4 g/L de alúmina activa. En primer lugar, el pH medido cada media hora de cada disolución y después la concentración de bicarbonato cada media hora de cada disolución.

t(min)	pH					
	100 ppm	120 ppm	140 ppm	160 ppm	180 ppm	200 ppm
0	8,44	8,43	8,54	8,50	8,55	8,60
30	7,40	7,36	7,32	7,42	7,53	7,60
60	7,53	7,53	7,53	7,63	7,73	7,75
90	7,64	7,59	7,54	7,69	7,86	7,87
120	7,68	7,65	7,67	7,67	7,86	7,79
150	7,78	7,76	7,67	7,92	7,98	7,96
180	7,76	7,77	7,86	7,82	7,97	7,98
210	7,90	7,88	7,68	7,88	8,01	7,92
240	7,89	7,75	7,79	7,77	8,00	8,09

Tabla 33. Datos pH, 4 g/L alúmina activa.

t(min)	Concentración de bicarbonato, ppm					
	100 ppm	120 ppm	140 ppm	160 ppm	180 ppm	200 ppm
0	94,55	114,07	131,76	148,23	166,53	186,66
30	78,69	88,45	106,75	127,49	145,18	168,36
60	61,00	73,81	82,35	103,70	125,05	
90	68,93	81,74	100,65	122,61	139,69	164,09
120	67,10	81,13	100,65	118,95	137,86	161,65
150	71,37	82,35	101,26	121,39	140,91	162,26
180	65,27	79,91	95,16	118,34	138,47	159,82
210	66,49	79,91	96,99	117,12	136,64	160,43
240	64,66	90,28	98,82	120,17	137,86	161,65

Tabla 34. Datos concentración bicarbonato, 4 g/L alúmina.

11.4. Ensayos con cloruro.

Se adjuntan todos los datos obtenidos de los experimentos realizados con cloruro. En primer lugar, el pH medido cada media hora de cada disolución y después la concentración de fluoruro cada media hora de cada disolución. Todos los experimentos se realizaron a 4 g/L de adsorbente.

t(min)	pH					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	8,26	8,06	7,82	7,56	7,68	7,47
30	7,58	7,22	6,92	8,56	6,47	6,12
60	7,32	6,95	6,58	6,18	6,05	5,73
90	7,24	6,85	6,46	6,08	5,96	5,64
120	7,08	6,67	6,34	6,00	5,92	5,62
150	7,15	6,75	6,35	5,98	5,85	5,61
180	7,00	6,62	6,22	5,85	5,73	5,43
210	7,05	6,68	6,34	5,96	5,85	5,52
240	7,03	6,55	6,16	5,89	5,85	5,59

Tabla 35. Datos pH, 4 g/L alúmina.

t(min)	Concentración de cloruro, ppm					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	1,568	4,741	9,183	14,027	18,915	24,819
30	1,761	4,742	9,180	13,968	18,885	24,635
60	1,742	4,756	9,182	13,947	18,675	24,602
90	1,795		9,216	14,065	18,687	24,688
120		5,068	9,391	14,107	19,120	25,019
150	2,078	4,944	9,365	14,309	19,233	25,028
180	2,055	4,947	9,419	14,105	19,095	25,070
210	2,048	4,918	9,448	14,251	19,050	25,091
240	2,248	4,953	9,436	14,381	19,840	24,946

Tabla 36. Datos concentración cloruro, 4 g/L alúmina.

11.5. Ensayos con fluoruro-bicarbonato.

A continuación, se adjuntan todos los datos experimentales obtenidos con la disolución fluoruro-bicarbonato. En primer lugar, los datos obtenidos en la primera serie de experimentos que se realizó, a 2 g/L de adsorbente; primero el pH medido cada media hora de cada disolución y después la concentración de fluoruro cada media hora de cada disolución. Seguidamente, los de la segunda serie, a 4 g/L de alúmina activa, en el mismo orden. Finalmente, los de la tercera serie, a 8 g/L de adsorbente, siguiendo el mismo orden.

t(min)	pH					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	8,04	8,15	8,13	8,07	8,05	8,03
30	7,76	7,76	7,74	7,72	7,71	7,70
60	7,71	7,22	7,71	7,70	7,66	7,70
90	7,69	7,72	7,74	7,75	7,76	7,76
120	7,72	7,77	7,78	7,79	7,80	7,81
150	7,78	7,80	7,83	7,83	7,74	7,83
180	7,78	7,83	7,84	7,86	7,89	7,88
210	7,90	7,93	7,93	7,93	7,95	7,94
240	7,91	7,93	7,94	7,95	7,95	7,97

Tabla 37. Datos pH, 2 g/L alúmina.

t(min)	Concentración de flúor, ppm					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	1,710	4,602	9,801	14,164	18,303	22,816
30	1,251	3,476	7,650	11,573	15,498	19,395
60	1,263	3,454	7,674	11,493	15,622	20,017
90	1,272	3,568	7,633	11,443	15,766	20,149
120	1,302	3,631	7,722	11,692	15,713	19,906
150	1,278	3,603	7,927	11,677	15,979	20,182
180	1,319	3,619	8,003	11,785	15,931	20,331
210	1,328	3,621	8,045	11,881	15,852	20,412
240	1,407	3,711	8,009	12,076	16,089	20,513

Tabla 38. Datos concentración fluoruro-bicarbonato, 2 g/L alúmina.

t(min)	pH					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	7,97	7,97	7,91	8,06	8,07	8,03
30	7,36	7,44	7,47	7,49	7,50	7,54
60	7,26	7,27	7,28	7,31	7,33	7,36
90	7,13	7,19	7,23	7,26	7,30	7,35
120	7,13	7,16	7,20	7,22	7,37	7,32
150	7,06	7,16	7,20	7,27	7,30	7,36
180	7,14	7,20	7,25	7,31	7,35	7,40
210	7,10	7,17	7,23	7,27	7,34	7,37
240	7,09	7,19	7,21	7,26	7,31	7,37

Tabla 39. Datos pH, 4 g/L alúmina.

t(min)	Concentración de flúor, ppm					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	1,013	3,153	6,938	11,118	15,377	19,075
30	0,617	1,944	4,948	9,111	12,729	15,833
60	0,672	1,959	5,068	8,670	12,427	16,134
90	0,746	2,181	5,065	8,829	12,522	16,058
120	0,795	2,197	5,269	8,973	12,872	16,319
150	0,821	2,347	5,360	9,220	12,606	16,323
180	0,901	2,308	5,674	9,590	12,805	16,897
210	0,957	2,454	5,786	9,694	13,051	16,961
240	0,914	2,400	5,838	9,627	13,029	16,759

Tabla 40. Datos concentración fluoruro-bicarbonato, 4 g/L alúmina.

t(min)	pH					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	7,88	8,07	8,13	8,20	8,23	8,25
30	7,44	7,39	7,38	7,37	7,39	7,37
60	7,21	7,14	7,16	7,18	7,27	7,25
90	7,11	7,11	7,16	7,20	7,23	7,24
120	7,04	7,05	7,08	7,13	7,18	7,20
150	6,98	7,01	7,04	7,09	7,13	7,16
180	6,94	7,02	7,07	7,11	7,17	7,20
210	6,94	7,03	7,07	7,10	7,16	7,19
240	6,97	7,02	7,09	7,14	7,18	7,23

Tabla 41. Datos pH, 8 g/L alúmina.

t(min)	Concentración de flúor, ppm					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm
0	1,900	5,047	9,621	13,406	16,722	22,302
30	0,230	0,805	2,657	4,289	6,208	10,284
60	0,215	0,707	2,561	4,288	6,473	10,196
90	0,237	0,791	2,674	4,391	6,571	10,317
120	0,260	0,853	2,826	4,548	6,898	10,607
150	0,294	0,925	2,889	4,773	7,078	10,676
180	0,322	0,983	3,034	4,853	7,271	10,924
210	0,338	1,059	3,148	5,191	7,518	11,375
240	0,370	1,121	3,340	5,323	7,886	11,256

Tabla 42. Datos concentración fluoruro-bicarbonato, 8 g/L alúmina.