

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO FACULTAD DE INGENIERÍA

ESTUDIO DE TRATABILIDAD PARA REDUCIR LAS CONCENTRACIONES DE FLUORURO EN EL AGUA DE ABASTECIMIENTO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA

I. Q. FULVIO MENDOZA ROSAS

DIRECTOR: DR. JORGE L. DE VICTORICA A.

MEXICO, D. F.

1998

TESIS CON FALLA DE CRICEN





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE GENERAL

			Pág.
	INDI	CE DE TABLAS	I
	INDI	CE DE FIGURAS	II
	RESU	UMEN	i
1.	INTE	RODUCCIÓN	1
	1.1	Objetivo General	4
	1.2	Objetivos Particulares	5
	1.3	Alcances	5
2.	MÉT	ODOS PARA LA REMOCIÓN DE FLUORUROS DEL AGUA	6
	2.1	Sistemas de tratamiento con aplicación limitada	7
		2.1.1 Adición de hierro férrico	7
		2.1.2 Ablandamiento con cal	7
		2.1.3 Uso de alumbre	8
		2.1.4 Adsorción sobre carbón activado	8
		2.1.5 Intercambio iónico	9
		2.1.6 Tratamiento utilizando hueso	9
		2.1.7 Electrodiálisis	9
		2.1.8 Uso de otros agentes de tratamiento	10
	2.2	Métodos comúnmente utilizados	10
		2.2.1 Defluoron-2 como medio de intercambio iónico	11
		2.2.2 Uso de bauxita	11
		2.2.3 Tratamiento con cal y alumbre	12
		2.2.4. Uso de carbón de bueso	12

		2.2.5 Uso de hueso sintético	13
		2.2.6 Ósmosis Inversa	13
		2.2.7 Alúmina Activada	14
		2.2.8 Lodos de fosfatos de aluminio	16
		2.2.9 Lodo de sílica gel	16
		2.2.10 Rocas de fósiles marinos	17
	2.3	Principios y teorías de algunos métodos de remoción de fluoruros	18
		2.3.1 Precipitación de fluoruro con calcio	18
		2.3.2 Alumbre	20
		2.3.3 Carbón de hueso	21
		2.3.4 Adsorción con alúmina activada	21
3.	EXP	ERIMENTACIÓN	26
	3.1	Selección de los procesos de defluoruración	26
	3.2	Diseño experimental estadístico	31
	3.3	Pruebas de laboratorio	37
		3.3.1 Alúmina activada y carbón animal	37
		3.3.2 Técnica de la nalconada	39
	3.4	Características de los reactivos	42
4.	RES	ULTADOS Y EVALUACIÓN	45
	4.1	Alúmina activada y carbón animal	45
	4.2	Técnica nalconda	52
	4.3	Determinación de la técnica más eficiente para	
		la remoción de fluoruros	59
	4.4	Generación y disposición de lodos	62
	4.5	Costos de plantas defluoruradoras	63
5	CON	ICLUSIONES Y RECOMENDACIONES	66

BIBLIOGRAFÍA 69

ANEXOS

- I. "Valores Promedio de los Resultados Obtenidos"
- II. "Gráficos de los Resultados Obtenidos"
- III. "Análisis de Varianza de los Datos Obtenidos"
- IV. "Isotermas de adsorción"
- V. "Curva de calibración del electrodo de ión específico"

INDICE DE TABLAS

<u>Núm</u> .	<u>Título</u>	<u>Pág.</u>
1.1	CLASIFICACIÓN DE LA FLUOROSIS DENTAL DE ACUERDO CON EL CONTENIDO DE FLÚOR PRESENTE EN EL AGUA POTABLE	2
1.2	PROMEDIO MÁXIMO ANUAL DE CONCENTRACIÓN DE FLUORUROS E AGUA DE ALGUNAS LOCALIDADES DE LA REPÚBLICA MEXICANA	EN EL
3.1	EVALUACIÓN TÉCNICA DE ALGUNOS MÉTODOS DE REMOCIÓN DE FLUORUROS PRESENTES EN EL AGUA DE ABASTECIMIENTO	28
3.2	DISPOSICIÓN GENERAL PARA UN DISEÑO BIFACTORIAL	33
3.3	NÚMERO Y MAGNITUD DE LOS NIVELES DE LOS FACTORES USADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	34
3.4	ANÁLISIS DE VARIANZA PARA UN MODELO BIFACTORIAL	36
3.4	OBSERVACIONES PARA DETERMINAR LAS MEJORES CONDICIONES DE pH Y TIEMPO DE CONTACTO	38
3.6	ARREGLO DE LOS NIVELES DE LOS FACTORES PARA DETERMINAR SU EFECTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLÚOR, PARA UNA ALCALINIDAD DE 200 mg/L DE CaCO ₃	41
4.1	MEJORES NIVELES DE OPERACIÓN DE LOS PROCESOS	59
4.2	COSTOS DE PLANTAS DEFLUORURADORAS CON CAPACIDAD DE 100	L/s64

INDICE DE FIGURAS

Núm. Título		<u>Pág.</u>
4.1	EFECTO DEL pH Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN (Alúmina Activada)	46
4.2	EFECTO DEL pH Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN (Carbón animal)	47
4.3	EFECTO DE LA DOSIS DE ALÚMINA Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN	48
4.4	EFECTO DE LA DOSIS DE CARBÓN Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN	49
4.5	EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS Y LA DOSIS DE ALÚMINA SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN	50
4.6	EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS Y DOSIS DE CARBÓN SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN	52
4.7	EFECTO DE LA DOSIS DE Al ₂ (SO ₄) ₃ Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN	53
4.8	EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN	55

<u>Núm.</u>	<u>Título</u>	Pág.
4.9	EFECTO DE LA ALCALINIDAD Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN	56
4.10	EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN	58
4.11	COMPORTAMIENTO DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN EN RELACIÓN AL TIEMPO DE CONTACTO PARA CADA UNO DE LOS PROCESOS ENSAYADOS	60
4.12	COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL FLUORURO RESIDUAL EN RELACIÓN AL TIEMPO DE CONTACTO PARA CADA UNO DE LOS PROCESOS ENSAYADOS	61

RESUMEN

El estudio de la enfermedad de los dientes conocida como fluorosis dental, ha dado la pauta para que desde inicios del presente siglo, se desarrollen métodos o técnicas que permitan reducir la concentración de fluoruros presentes en las aguas de abastecimiento, dado que dicha enfermedad es atribuida a la cantidad de fluoruros presentes en el agua. El desarrollo de estos métodos conocidos como técnicas de defluoruración, se ha dado a nivel internacional en paises tales como: Estados Unidos de Norteamérica, Argentina y la India entre otros.

En México, existe el problema de tener exceso de fluoruros (concentraciones mayores a 1.5 mg/L) en fuentes de agua de abastecimiento de varias entidades del norte del país, razón por la cual surge este trabajo, ya que se ha llevado a cabo muy poca investigación al respecto en el país y la problemática persiste todavía.

La mayoría de la información existente a nivel nacional y alguna de la internacional sobre reducción de la concentración del fluoruro presente en el agua de abastecimiento, queda impresa en el marco teórico de este trabajo. Aquí se puede encontrar toda una gama de técnicas que pueden ser aplicadas en la defluoruración del agua de abastecimiento; no obstante, en México se desconoce cuâles podrían ser aplicadas en sus aguas de abastecimiento, razón que condujo a la realización de un estudio de factibilidad técnico-económico, para poder seleccionar la más apropiada a desarrollar en el país.

A partir de la selección de factibiliad técnica de varios procesos de defluoruración, fueron seleccionadas las técnicas a estudiar: alúmina activada, carbón animal y nalconda. Para cada una de éstas, se llevó a cabo una etapa de experimentación con el propósito de encontrar los niveles de los factores que más afectan la reducción de la concentración de fluoruro presente en las aguas de abastecimiento. El trabajo de laboratorio se realizó de acuerdo a un diseño estadístico experimental factorial de dos factores, quedando en otra parte de este trabajo, el

análisis de los resultados, apoyado en un análisis estadístico fundamentado en un análisis de varianza y una comparación de medias por el método de comparaciones múltiples de Duncan. En los capítulos 3 y 4 del estudio, se presentan con más detalle el diseño estadístico experimental y el análisis de los resultados respectivamente.

En otro apartado del capítulo 4, se indica la cantidad de lodos generados por las técnicas probadas y la posible disposición de dichos lodos. También se presentan los costos de construcción, operación y mantenimiento, y unitarios; correspondientes a las plantas defluoruradoras de cada uno de los procesos.

Finalmente, son presentadas las conclusiones y recomendaciones más relevantes del trabajo sobre las tres técnicas de defluoruración estudiadas.

1. INTRODUCCIÓN

A principios de este siglo se consideraba que la presencia de hierro y calcio en el agua de abastecimiento originaba el manchado de los dientes que sufrían algunas personas. Fue hasta 1926 cuando el químico Frank Hannan demuestra que este fenómeno (actualmente conocido como fluorosis dental) es provocado por el contenido de fluoruros (F) en dichas aguas, a las que se incorpora por disolución de minerales naturales como son la fluorita (CaF₂) y la criolita (Na₃AlF₆), razón por la cual las concentraciones de fluoruros son diferentes en cada tipo de agua; por ejemplo, agua de mar suele contener aproximadamente 1 mg/L de fluoruros, en agua subterránea puede variar desde 0 hasta 50 mg/L, mientras que las aguas superficiales los contienen en menor proporción (Heredia, 1997).

Por otra parte, los estudios sobre fluorosis dental demuestran que ésta se produce sólo durante el periodo de calcificación de los dientes (entre los 10 y los 12 años) y no después, y que cualquiera que sea el contenido de fluoruros en el agua, una vez que se forman dichas lesiones, éstas no se corrigen ni con tratamiento médico o dieta (Durán, 1980).

También se encontró que en las áreas donde se presenta la fluorosis, el índice de caries dental en los niños es mucho menor que en otras, y que cuando el nivel de fluoruros en el agua es mayor de 1.5 mg/L se presenta el problema del esmalte manchado y cualquier incremento posterior del contenido de fluoruros sobre este valor, no disminuye la incidencia de dientes cariados, pero sí incrementa la ocurrencia o severidad del manchado. Así mismo, se determinó que a la concentración de F de 1.0 mg/L, la aparición de fluorosis es mínima y máxima la reducción (aproximadamente un 65%) en la caries dental, y que a niveles de concentración inferiores a 1 mg/L se reduce el problema de la fluorosis pero no de manera significativa el de la caries dental (Durán, 1980).

Otro aspecto importante que cabe mencionar, es lo que concierne a la fluorosis esquelética, la cual se puede producir si un individuo ingiere fluoruros en concentraciones de 20 mg/d durante un lapso de 20 años o más, lo que equivale a consumir 2 L/d de una agua que

contenga 10 mg de fluoruros por litro (AWWA, 1988).

Con base en estos estudios Dean y Envolve han clasificado a la fluorosis dental, tomando como referencia el % de deterioro de los dientes, como se muestra en la Tabla 1.1.

TABLA 1.1. CLASIFICACIÓN DE LA FLUOROSIS DENTAL DE ACUERDO CON EL CONTENIDO DE FLÚOR EN EL AGUA POTABLE (Durán, 1980)

F (ppm)	% DE FLUOROSIS	ASPECTO DE LA DENTADURA
1.0	0 (normal)	Esmalte con tipo usual de estructura, translúcido y semivítreo. Superficie lisa, brillosa y generalmente de color blanco grisáceo pálido
1.2	14-16 (muy leve)	Pequeñas zonas blanco-opacas en la superficie del diente, que se tornan brillantes cuando se humedecen con la saliva
2.0-2.5	40-50 (leve)	Las zonas opacas y blancas abarcan el 50% de la superficie del diente y se notan estriaciones cafés muy tenues en los incisivos
4.0-8.0	75 (moderada)	Se observan puntos amarillos y manchas cafés en casi toda la superficie del diente, y las de desgaste están bien marcadas
8.0-14.0	80 (severa)	Manchas anaranjadas, cafés o negras en casi todos los dientes, que confluyen para formar agujeros profundos y la corrosión del esmalte

En México, el problema de salud que representa la fluorosis dental no es nuevo; por ello, en 1970, la entonces Secretaría de Recursos Hidráulicos (SRH) realizó a través de su departamento de Ingeniería Sanitaria, estudios en 104 localidades de la República Mexicana para determinar las concentraciones de fluoruro presentes en el agua destinada al consumo humano (Durán, 1980). Los resultados que se obtuvieron indicaron que sólo en 19 de las 104 localidades, se detectaron concentraciones de fluoruros mayores a 1 mg/L. Las localidades donde se presentaron estas concentraciones correspondieron a Chihuahua (4), Durango, Zacatecas, Jalisco, Sonora, Tamaulipas y Baja California Norte (2), San Luis Potosí, Aguascalientes y Guanajuato (1). En la Tabla 1.2 se presentan las concentraciones de fluoruros máximas promedio encontradas en algunas de las entidades estudiadas.

TABLA 1.2. PROMEDIO MÁXIMO ANUAL DE CONCENTRACIÓN DE FLUORUROS EN EL AGUA DE ALGUNAS LOCALIDADES DE LA REPÚBLICA MEXICANA (Durán, 1980)

LOCALIDAD	CONC. MAX. DE FLUORUROS (ppm)
Aguascalientes	2.6
Ensenada	1.4
Tijuana	3.0
Cd. Camargo	1.32
Parral	1.5
Chihuahua	2.8
Salamanca	1.98
Lagos de Moreno	1.5
San Luis Potosí	3.5
Hermosillo	1.1
Río Bravo	1.3
La Piedad	1.65

Tomando en cuenta los datos presentados en la Tabla 1.1, el problema de la fluorosis dental en nuestro país, se clasifica como de muy leve (14-16%) hasta moderada (75%), de acuerdo con las concentraciones de fluoruros presentes en las aguas. Esto plantea entonces el aspecto importante del control del contenido de fluoruros en el agua de abastecimiento, a través de los métodos de tratamiento apropiados.

En México actualmente no hay ningún control sobre el contenido de fluoruros presentes en el agua de abastecimiento; y así como en las localidades mencionadas hay exceso, en la mayor parte de la República el contenido es bajo, causando esto el alto índice de caries dental que

se tiene en el país.

Aunque en el ámbito internacional se han desarrollado una diversidad de métodos de control sobre la concentración de fluoruros presentes en las aguas de abastecimiento, en México los estudios de esta índole son muy limitados, y algunos de ellos incompletos; por ejemplo, en el año 1985, en el Edo. de Durango se investigó la remoción de fluoruros y arsénico utilizando huesos y rebaba de hierro; empero, no se publicaron los resultados obtenidos. También, en el mismo año la Organización Panamericana de la Salud (OPS) conjuntamente con el Edo. de Aguascalientes organizaron un curso relativo al control de los fluoruros presentes en el agua; sin embargo, el avance logrado en este rubro fue escaso, ya que de manera general se concluyó que era conveniente continuar las investigaciones en este campo para establecer alternativas factibles de aplicar en México, ya que los trabajos presentados dejaron muchas dudas e inquietudes. De aquí que el desarrollo o adecuación de un procedimiento para reducir el problema de la fluorosis en México, se hace imprescindible. (Heredia, 1997)

Por lo anterior, el presente trabajo de tesis pretende ser una contribución a la solución del problema que causa, en algunas regiones del país, el contenido de fluoruros en el agua destinada al consumo humano, y tiene como objetivos y alcances los siguientes:

1.1 Objetivo General

Proponer una metodología factible de ser aplicada en México, para la reducción de la concentración de fluoruros en el agua destinada al consumo humano, hasta el nivel de 1.5 mg/L que establece como máximo la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.

1.2 Objetivos Particulares

- ♦ Seleccionar técnicamente de la literatura disponible, algunos procesos factibles de aplicarse en México para la remoción de fluoruros del agua de abastecimiento.
- Con base en un diseño estadístico experimental definir los niveles de los factores a los cuales se consiguen las mejores eficiencias de remoción en cada una de las técnicas estudiadas.
- ◆ Definir mediante un diseño estadístico experimental el proceso más eficiente para la eliminación de fluoruros.
- ♦ Con base en indicadores de la literatura estimar, en una primera aproximación, los principales costos involucrados en cada una de las técnicas probadas.

1.3 Alcances

♦ Con base en la tecnología disponible en la literatura y pruebas experimentales de laboratorio con agua sintética, definir un procedimiento para reducir las concentraciones de fluoruros en el agua destinada al consumo humano, tomando en consideración las posibilidades tecnológicas y económicas para su aplicación en México.

2. MÉTODOS PARA LA REMOCIÓN DE FLUORUROS DEL AGUA

Una vez que se conoció que la cantidad de fluoruros presentes en el agua es el origen de la fluorosis dental, los estudios se enfocaron a la búsqueda y prueba de métodos para eliminarlos o disminuirlos, hasta niveles en los cuales no causen la fluorosis y además por otra parte prevengan la caries dental (en México dicho nivel corresponde a 1.5 mg/L de fluoruros).

Existen una gran cantidad de procesos de tratamiento a nivel internacional, que han sido utilizados para controlar los niveles de exceso de fluoruros presentes en el agua de abastecimiento. Dichas técnicas de remoción de fluoruros implican procesos como precipitación, coagulación, adsorción, e intercambio iónico. De estos procesos de defluoruración, algunos son muy caros; otros solamente operan con ciertos tipos de calidad del agua, y algunos otros en la práctica son inefectivos. No obstante, debemos estar consientes, que no es posible indicar en primera instancia, qué método es el más apropiado para la remoción del fluoruro, ya que ello dependerá de las condiciones locales, la calidad del agua de suministro, de los costos y muchos otros factores que tienen que ser considerados (OPS y OMS, 1977).

La Organización Mundial de la Salud, considera que los métodos para la reducción de la concentración de fluoruros en las aguas de abastecimiento son de dos categorías (Heredia, 1997):

a) Sistemas de aplicación limitada, tales como: adición de hierro férrico, ablandamiento con cal, uso de alumbre, adsorción sobre carbón activado, resinas de intercambio iónico (incluyendo zeolitas), uso de hueso, la electrodiálisis, el uso de varios agentes de tratamiento tales como sales de magnesio, fosfatos de calcio, bentonitas, tierras diatomáceas, sílica gel, silicato de sodio, aluminato de sodio, etc. En condiciones muy especiales estos sistemas podrían ser muy efectivos y no necesariamente caros.

b) Sistemas de aplicación no limitada, ya que son comúnmente utilizados: uso de defluoron, de bauxita, de cal y alumbre (técnica nalconda), de carbón de hueso, de hueso sintético, de sistemas de ósmosis inversa y el uso de alúmina activada.

A continuación se hace una breve descripción de los procesos con y sin aplicación limitada, de acuerdo con la literatura consultada (Commins, 1986):

2.1 Sistemas de tratamiento con aplicación limitada

2.1.1 Adición de hierro férrico

Con este tratamiento normalmente se consiguen remociones de fluoruro mínimas; verbigracia, de un agua que contenía 5 mg/L de F⁻, se redujo la concentración a 4.7 mg/L, utilizando 85 mg/L de sales de hierro a un pH de 7.2, y agregando enseguida una dosis de 340 mg/L de cal. Por las escasas remociones que se consiguen con este tratamiento, no es considerado como efectivo en la remoción de fluoruro (Commins, 1986).

2.1.2 Ablandamiento con cal

El fluoruro es posible removerlo con cal en aguas con gran contenido de magnesio, debido a que el proceso consiste en la coprecipitación del fluoruro con el hidróxido de magnesio. Esto es factible cuando la remoción de dureza y fluoruros son de interés; además, es más efectivo donde los niveles de fluoruro son moderadamente bajos, entre 3 y 4 mg/L. En un análisis detallado del proceso, se encontró que es necesario un control del pH y la alcalinidad. En conclusión, el método está ligado al proceso de ablandamiento, el cual limita su aplicabilidad (Commins, 1986).

2.1.3 Uso de alumbre (sulfato de aluminio)

No obstante, que tiene una alta capacidad de adsorción por los fluoruros, el alumbre es solamente apropiado para el tratamiento de cierto tipo de agua, debido a que en la presencia de algunos cationes su capacidad se ve reducida, y esto hace frecuentemente, no viable económicamente a el método. Por otra parte, se ha demostrado que por este método se han reducido niveles de fluoruro de 7.5 a 0.8 mg/L, después de tiempos de contacto de 2 horas en un ámbito de pH de 7.2 a 8.4 (Boruff et al, 1937). Puede existir peligro cuando se utilizan dosis de alumbre muy grandes, ya que pueden excederse los valores de aluminio permitidos en las normas de calidad del agua.

2.1.4 Adsorción sobre carbón activado

Con este método se pueden conseguir grandes eficiencias, pero es muy dependiente del pH (McKee y Johnston, 1934). Por ejemplo, a un pH de 3, una concentración de 8 mg/L de fluoruro fue reducida a 1 mg/L de F. Este método puede ser muy costoso en la operación ya que se necesita bajar inicialmente el pH, y finalmente hay que elevarlo para hacer el agua apropiada para su consumo. A pesar de la alta eficiencia del carbón por la remoción del fluoruro, los sistemas de bauxita y alúmina activada son considerados superiores considerablemente (Choi y Chen, 1979). Muchos carbones activados tienen un rango estrecho de pH óptimo, además su efectividad se puede ver reducida por la presencia de otras sustancias en el agua. La OMS indica que debido a su alto costo y sus limitaciones expuestas del método, no es factible para países en desarrollo (entre éstos, México).

2.1.5 Intercambio iónico

Investigaciones realizadas indican que el método tiene limitaciones, y puede resultar relativamente costoso (Thompson y McGarvey, 1953). Un problema, es la competencia que existe por la resina de intercambio iónico entre el fluoruro y otros aniones que pueden estar presentes en el agua. La resina de amberlita XE-75, se ha reportado que es efectiva para la remoción de fluoruro, sin embargo consideraciones económicas hacen a las resinas incompetitivas. Por otra parte, las zeolitas naturales generalmente tienen una pequeña capacidad para la remoción de fluoruros, y esto impide su uso como opción de tratamiento. Entonces, en países en desarrollo los sistemas de intercambio iónico no son muy recomendados por los altos costos que implican.

2.1.6 Tratamiento utilizando hueso

Este puede ser un método efectivo en la remoción de fluoruro; empero, han sido reportados problemas de sabor asociados con el agua tratada. No obstante, la situación puede ser mejorada, dando un tratamiento especial al hueso con una solución de hidróxido de potasio. El principio del método consiste en reemplazar el ión fluoruro del agua por el ión carbonato presente en el hueso. Después de su uso, el hueso necesita ser tratado con sosa cáustica para remover el fluoruro eliminado, y poder reutilizar el hueso. Factores económicos y las ventajas comparativas, respecto al carbón de hueso y de la mezcla de fosfato tricálcico sintético e hidroxiapatita, han hecho que el uso del hueso sea menos atractivo (Commins, 1986).

2.1.7 Electrodiálisis

Este método, normalmente es muy caro comparado con otros, tales como carbón de hueso o

alúmina activada, así reportan los estudios realizados; otrosí, de que se ha trabajado poco con este sistema en la remoción de fluoruros, y por ende no es factible de llevarse a cabo en paises en desarrollo (Commins, 1986).

2.1.8 Uso de otros agentes de tratamiento

Hay varios agentes de tratamiento más que han sido propuestos, tales como: sales de magnesio, fosfato de calcio, bentonitas, tierras de batán, tierras diatomáceas, sílica gel, silicato de sodio, aluminato de sodio y carbión (una resina de intercambio iónico); pero muy poco se conoce sobre su aplicabilidad, y entre lo poco que se conoce de algunos de estos agentes, es que requieren que el pH del agua sea ajustado a valores bajos (menores a 3) para lograr una remoción efectiva. En casos específicos donde esté disponible y barato el agente, debe ser considerado; y para ello, deben hacerse pruebas piloto para verificar la efectividad del agente en el agua en cuestión. Sin embargo, para la remoción de fluoruros hay otras opciones más apropiadas para utilizar en países en desarrollo, y que a continuación se presentan como métodos comúnmente utilizados (Commins, 1986).

2.2 Métodos comúnmente utilizados

Los métodos que se presentan a continuación, cubren un gran rango de casos para la remoción de fluoruros. Sin embargo, cada método tiene sus problemas dependiendo del tipo de calidad del agua, de la calidad de reactivos utilizados y de la disponibilidad de la gente de la localidad. Por ende, antes de elegir un método de tratamiento, se recomienda realizar pruebas de laboratorio y piloto.

2.2.1 Defluoron-2 como medio de intercambio iónico

Se ha reportado que este material fue utilizado exitosamente en la India, país donde algunos suministros de agua contienen niveles excesivos de fluoruros. El Defluoron-2 es un medio de intercambio catiónico hecho con carbón sulfonado; y el alumbre es utilizado para regenerar el material. Por este método, se han logrado niveles de fluoruros abajo de 1 mg/L, a partir de agua cruda que contenía de 3-10 mg/L de fluoruros. En relación a otra técnica utilizada en la India, como la técnica nalconda, se considera la de defluoron-2 como complicada en la operación y regeneración, condicionando esto severamente el uso de este método (Commins, 1986).

2.2.2 Uso de bauxita

El uso de bauxita es considerado superior al del carbón activado, debido a su rango estrecho de pH óptimo, aunque en este sentido no es tan flexible como la alúmina (Choi y Chen, 1979). Por otra parte, un estudio indica que es necesariuo un pH menor a 3, para conseguir una eficiencia razonable de remoción de fluoruros. Mientras que en otro estudio, se logró una excelente remoción de fluoruros (más del 90%) con 4 horas de contacto a un pH entre 5.5 y 7, con una dosis de adsorbente de 25 g/L. De un nivel de 40 mg/L, se logró rápidamente una reducción a 1 mg/L. La bauxita tiene otras desventajas respecto a la alúmina activada, tales como, una capacidad de remoción más baja y un desgaste mecánico más alto. Sin embargo, estudios indican que la bauxita normalmente tiene un menor costo que la alúmina activada, y además normalmente otras especies químicas no interfieren con la remoción de fluoruros. A pesar de las ventajas que ofrece la bauxita, ha sido poco utilizada. No obstante, bajo ciertas condiciones podría ser aplicada en países en desarrollo (Choi y Chen, 1979).

2.2.3 Tratamiento con cal y alumbre (Técnica Nalconda)

Esta técnica ha sido utilizada exitosamente en la India. El método involucra la adición de aluminato de sodio o cal (usualmente cal porque es más barata), y de alumbre. Las operaciones unitarias involucradas son floculación, sedimentación y filtración. Los niveles de fluoruros pueden ser reducidos hasta 1 mg/L, excepto donde la alcalinidad del agua es baja; pero si es necesario, la alcalinidad puede ser incrementada por medio de la adición de cal. La técnica nalconda parece incurrir en costos bajos, y por ende, puede ser apropiada para países en desarrollo. Como ejemplo, en un estudio realizado por Bulusu et al en 1983 en la India (citado por Commins, 1986), una planta potabilizadora utilizó esta técnica, y requirío de 495 mg/L de alumbre, dando agua tratada con un promedio de 0.7 a 1.2 mg/L de F. El agua cruda contenía un promedio de 4.1 a 4.8 mg/L de fluoruros, con una dureza de 284 mg/L de CaCO₃, pH de 7.2-8.2 y alcalinidad de 410-500 mg/L de CaCO₃. Un total de 3173 kg de alumbre se utilizaron para tratar 6423 m³ de agua en 143 horas; correspondiendo estos datos a un caudal promedio de 45 m³/h.

2.2.4 Uso de carbón de hueso

El carbón de hueso son huesos de animales que han sido calcinados, para removerles toda la materia orgánica. Es considerado mejor que el mismo hueso, porque los problemas de sabor del agua tratada son eliminados. En un estudio en los Estados Unidos los niveles de fluoruros fueron reducidos de 6.7 a 1.5 mg/L con carbón de hueso malla 30-50. Mientras en una planta potabilizadora donde se utilizaron 8.5 m³ de carbón de hueso, se encontró que la regeneración del material era necesaria después de 3800 m³ de agua tratada. Para ello, en el retrolavado es necesaria la utilización de sosa caústica, y el exceso de ésta es removido enjuagando la cama de carbón de hueso con agua cruda. Por otra parte, el uso del carbón de hueso en la defluoruración de aguas tiene ciertas desventajas, en comparación con la alúmina activada, ya

que el arsénico puede interferir con la efectividad del carbón de hueso, debido a que el arsénico se adsorbe rápidamente y causa cambios irreversibles en la estructura del carbón de hueso, haciéndolo inservible. Por lo tanto, si hay cantidades significativas de arsénico presentes en el agua, otros métodos, como el de la alúmina activada deben ser utilizados.

En resumen, el carbón de hueso ha sido utilizado exitosamente, pero tiene algunas limitaciones, y hoy en día, el uso de la alúmina activada es más popular, de acuerdo con las conclusiones de los estudios realizados. Sin embargo, el uso del carbón de hueso debe ser una opción apropiada en algunos países en desarrollo, recalca Commins, 1986.

2.2.5 Uso de hueso sintético

Este material se produce con la reacción de ácido fosfórico y cal, la cual produce fosfato tricálcico e hidroxiapatita (hueso sintético). Se ha reportado que el hueso sintético es más barato que el carbón de hueso y puede ser rápidamente producido en la forma de gránulos. El hueso sintético es utilizado y regenerado en una forma similar al carbón de hueso. Este material no ha sido ampliamente utilizado; sin embargo, se han operado plantas en los Estados Unidos (Adler et al, 1938). Entonces, parece ser que se tiene poca experiencia con el material en países en desarrollo.

2.2.6 Osmosis Inversa

Este sistema utiliza una membrana semipermeable, la cual retiene los sólidos disueltos en el agua alimentada. Su operación es costosa y la eficiencia del proceso es dependiente del pH y la temperatura. La membrana es una parte crítica del sistema, y éstas normalmente son a base de celulosa, aunque el nylon también es utilizado. Los problemas de ensuciamiento de

la membrana son causados principalmente por material coloidal y ciertas sales disueltas, y por un control pobre sobre el agua cruda. La limpieza de la membrana puede ser necesaria regularmente, igual que un pretratamiento del agua cruda. Debido al costo, el método no es recomendado para países en desarrollo.

En resumen; no obstante, a su alta eficiencia, el sistema es costoso en su operación, y los problemas pueden incrementarse con ciertos tipos de agua. El sistema tiene la ventaja de que otros iones indeseables junto con el fluoruro son removidos, y esta característica debe ser benéfica en ciertas situaciones. Por su parte Estados Unidos ha estado trabajando en el desarrollo de nuevas y mejores membranas de menor costo (Commins, 1986).

2.2.7 Alúmina Activada

Este proceso es uno de los más utilizados en países desarrollados. La alúmina activada es una forma especial de alúmina tratada con ácido. Se han realizado una gran cantidad de estudios de laboratorio, y además hay varias plantas existentes, por lo cual, se tiene un gran conocimiento sobre la técnica. Después de ser utilizada la alúmina necesita ser reactivada con una solución de NaOH generalmente. Existen evidencias de conseguir, que niveles de alrededor de 10 mg/L de fluoruros puedan ser rápidamente reducidos alrededor de 1 mg/L. El control de un pH óptimo entre 5 y 6 es importante en el uso de la alúmina, así como un procedimiento de regeneración cuidadoso. Por otra parte, la capacidad de adsorción de fluoruros, no es significativamente reducida con niveles elevados de sólidos disueltos totales, excepto cuando el sulfato excede 250 mg/L. También se ha estudiado la eficiencia de remoción de fluoruros cuando hay arsénico presente en el agua en cantidades significativas, por ejemplo 0.14 mg/L de arsénico hacen decrecer la efectividad de la remoción del fluoruro. Sin embargo, el arsénico junto con el fluoruro pueden ser removidos por la alúmina activada.

En general, la alúmina es considerada como un material excelente para la remoción de fluoruros, y los sistemas de alúmina activada fluidizados son mejores. Estudios indican que niveles tan bajos como de 0.1 mg/L de F pueden ser logrados si se desea, y que generalmente la capacidad del medio decrece con un incremento en el pH (Bishop y Sansoucy, 1978). La alúmina activada es considerada mejor que la bauxita y el carbón activado para la remoción de fluoruros (Choi y Chen, 1979). El uso de ésta podría ser apropiado para ciertos casos en algunos países en desarrollo, ya que pruebas de su efectividad han sido evaluadas en la India, a parte de las realizadas en los Estados Unidos de Norte América.

En resumen, la alúmina activada es el medio superior para la remoción de fluoruros, según reporta Commins, 1986. El sistema es utilizado y operado para una gran cantidad de tipos de agua, lo que no ocurre con todos los demás procesos. En casos específicos; sin embargo, otra forma de tratamiento podría ser más efectiva económicamente.

De todos los procesos de tratamiento mencionados Commins concluye, que no es posible especificar que sistema debe ser utilizado en casos particulares, ya que hay muchos factores que necesitan ser considerados para decidir que método es el más apropiado. En países desarrollados parece ser que los sistemas más utilizados son la alúmina activada, el carbón de hueso y la ósmosis inversa. En países en desarrollo los más utilizados son la técnica nalconda, el carbón de hueso, la bauxita, la alúmina activada, y el defluoron-2.

La capacidad de adsorción de diferentes medios no es un factor fácil de definir, ya que depende del pH del agua cruda, de la regeneración del medio y la competencia entre diferentes aniones y cationes. Asimismo la eficiencia de algunos procesos dependerá de la naturaleza del agua cruda y de la calidad del medio de tratamiento y reactivos utilizados; por ende, es esencial hacer primero un estudio de factibilidad. Todo esto es en general para sistemas de suministro de agua donde el agua puede ser tratada antes de su distribución. No

obstante Commins reporta que se han investigado también alternativas de tratamiento in situ que pueden ser más apropiadas en algunas situaciones.

Después de haber realizado Commins en 1986 la clasificación mencionada anteriormente para la Organización Mundial de la Salud, siguieron estudiándose otras alternativas para la remoción de fluoruros, tales como:

2.2.8 Lodos de fosfatos de aluminio

Esta técnica, fue probada en 1989 por Komandenko en aguas de una mina de fluorita en Rusia, donde se encontró que para defluorurar el agua hasta valores menores o iguales a 1.5 mg/L, se tenía que agregar aproximadamente 100-150 mg de Al₂(SO₄)₃ por 1 mg de fluoruro removido, para el caso de ver preparado previamente el lodo de fosfato de aluminio (antes de agregarse al agua). Para preparar este lodo se mezcla el sulfato de aluminio con fosfato de sodio, fosfato diácido de sodio o superfosfato en diferentes proporciones. También fue encontrado que en el caso de utilizar soluciones de sales de aluminio y fosfato en forma directa, se utilizó aproximadamente 60 mg de sulfato de aluminio por 1 mg de fluoruro removido. En otras palabras, el uso de soluciones de sales de aluminio y fosfato en forma directa es alrededor de 50-100 % más eficiente en la remoción de fluoruros, que la preparación previa de lodo de fosfato de aluminio.

2.2.9 Lodo de sílica gel

A través de un estudio realizado por Koval'chuk, en 1989 en Rusia, se encontró que un desperdicio industrial puede ser utilizado para la purificación de efluentes contaminados con compuestos de flúor. Este desecho industrial es el lodo de sílica gel formado en las plantas

de pigmentos de titanio. La fase sólida del lodo contiene SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, fibras de madera, etc. En la fase líquida contiene TiOSO₄, FeSO₄, H₂SO₄ y agua. Los componentes de la fase sólida son conocidos como sorbentes del F⁻¹, mientras que el sulfato de hierro es un coagulante tradicional utilizado en el acondicionamiento del agua. Los experimentos que se llevaron a cabo fueron para observar los efectos de variables de proceso básicas: pH, relación sólido/líquido (S/L), tiempo de contacto con el efluente, y el tipo de reactivo alcalino utilizado, con respecto a la efectividad de la defluoruración. La prueba se hizo a soluciones sintéticas con concentraciones de F⁻¹ conocidas y al efluente de una planta de producción de semiconductores. El procedimiento que se siguió en el estudio fue el de tomar 100 mL de agua conteniendo fluoruros y agregarle una cantidad específica de lodo; regular el pH con una lechada de cal o sosa cáustica y agitar la mezcla durante un tiempo específico. Se separaron la fase sólida de la líquida y se determinó las concentraciones de F⁻¹ con un electrodo selectivo de fluoruros.

Los resultados que se obtuvieron indican que el uso del lodo para remover fluoruros en soluciones ácidas es inadecuadamente efectivo. La actividad de sorción del lodo es sustancialmente más alta en la presencia de reactivos alcalinos. Irrespectivamente de la naturaleza del reactivo alcalino, máximas remociones de fluoruro son conseguidas a pH > 9. La relación S/L que se estableció es de 1/1000 con un periodo de contacto de 30 min. Es importante mencionar que el lodo de sílica gel, sólo remueve grandes cantidades de fluoruro presentes en el agua (no se mencionan valores de concentraciones de fluoruros).

2.2.10 Rocas de fósiles marinos

En 1993 en Rusia, V. E. Poladyan et al, investigaron la posibilidad de utilizar un sorbente natural basado en óxidos-rocas de fósiles marinos, después de su modificación con una solución de sulfato de aluminio, para la defluoruración del agua. La composición en por ciento

en peso, de los fragmentos de roca que utilizaron, fueron: CaO 54.6-55.0; Al₂O₃ 0.45-0.60; Fe₂O₃ 0.84-0.86; SiO₂ 0.1-0.25. Encontraron en sus resultados, que estas rocas de fósiles marinos en su estado natural no son capaces de sorber los iones fluoruro de las aguas naturales que tienen un pH de 6.5-8.5. Solamente se consiguió remoción con el tratamiento previo de las rocas, con una solución de sulfato de aluminio de 2.5-10 %. Su experimentación consistió básicamente, en hacer la modificación de las rocas a través de una agitación de éstas en la solución de sulfato de aluminio durante 2-5 minutos. Ya modificado el sorbente, se agregó al agua que se deseaba remover el fluoruro, y se agitó durante 5-15 min para finalmente medir el contenido de fluoruro en la solución; consiguiéndose en este tiempo remociones dentro de los niveles establecidos en norma (<1.5 mg/L).

2.3 Principios y teorías de algunos métodos de remoción de fluoruros

2.3.1 Precipitación de fluoruro con calcio

Las sales de calcio, incluyendo Ca(OH)₂, CaSO₄, y CaCl₂, pueden ser utilizadas para precipitar el fluoruro como CaF₂ insoluble. La reacción utilizando cal es la siguiente:

$$Ca(OH)_2 + 2HF \rightarrow CaF_2 \downarrow + 2H_2O$$
 (2.1)

Teóricamente, la precipitación debe afectar la reducción de niveles de fluoruro al límite de solubilidad de fluoruro en el sistema de CaF₂. El equilibrio que afecta la solubilidad del fluoruro no incluye solamente el CaF₂, sino también a las especies de HF y HF₂, así como el par-ión CaF⁺. Las constantes de equilibrio son las siguientes:

$$CaF_{2(s)} = Ca^{2+} + 2F^{-}, \quad (K_s)_{CaF^2} = 4.0 * 10^{-11}$$
 (2.2)

$$Ca^{2+} + F^{-1} = CaF^{+}, \quad (K)_{CaF+} = 10$$
 (2.3)

$$H^+ + F^- = HF$$
, $(K)_{HF} = 1.5 * 10^3$ (2.4)

$$HF + F = HF_2$$
, $(K)_{HF2} = 3.9$ (2.5)

Para calcular la concentración mínima teórica de fluoruro que puede ser alcanzada por precipitación del fluoruro como CaF₂, para una concentración dada de calcio se obtiene de las expresiones de equilibrio:

Para el fluoruro soluble total:

$$[F]_T = [F^-] + [CaF^+] + [HF] + [HF_2^-]$$
 (2.6)

Sustituyendo las expresiones de equilibrio y ordenando se obtiene la siguiente expresión:

$$[F]_T = \left[\frac{10^{-10.4}}{[Ca^{2+}]}\right]^{1/2} \{1 + (10) [Ca^{2+}] + (1.5*10^3) [H^*]$$
 (2.1)

+ (3.9) (1.5*10³) [
$$H^+$$
] [$\frac{10^{-10.4}}{[Ca^{2+}]}$] $^{1/2}$ } (2.2)

Como se observa, la concentración de fluoruro soluble es función del pH y de la concentración de Ca²⁺ residual.

Si Ca(OH)₂ es utilizado como una fuente de calcio, el pH incrementará con el incremento de la dosis de calcio. Consecuentemente, si la alcalinidad está presente, la precipitación de CaCO₃ llegará a ser un factor en el equilibrio a valores de pH altos. Es importante mencionar que la solubilidad de los compuestos de flúor es influenciada por la temperatura, la fuerza iónica, y el efecto del ión común. Además, el fluoruro es capaz de formar complejos solubles con muchos iones; consecuentemente, las concentraciones de fluoruro alcanzadas en la práctica son raramente tan bajas como aquellas determinadas de los cálculos de solubilidad teóricos.

2.3.2 Alumbre

El alumbre fue uno de los primeros reactivos químicos investigados para usarlo en la remoción de fluoruros de los suministros de agua potable. Actualmente es aún utilizado, solo y en combinación con otros químicos, como un agente de defluoruración. Cuando se adiciona al agua, el alumbre reacciona con la alcalinidad del agua para producir Al(OH)₃ insoluble.

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14.3H_2O + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 14.3H_2O + 6CO_2$$
(2.3)

Rabosky y Miller (1974) dicen que los iones fluoruro son removidos de la solución por adsorción sobre las partículas de Al(OH)₃. El Al(OH)₃ y los fluoruros adsorbidos pueden entonces ser separados del agua por sedimentación.

2.3.3 Carbón de hueso

El proceso fue considerado como intercambio iónico, en el cual el radical carbonato de la apatita contenida en el hueso, Ca(PO₄)₆·CaCO₃, fue reemplazado por el fluoruro formando una fluoroapatita insoluble.

$$Ca(PO_4)_6 \cdot CaCO_3 + 2F^- \rightarrow Ca(PO_4)_6 \cdot CaF_2 + CO_3^{2-}$$
 (2.4)

Se sabe que el carbón de hueso producido por la carbonización de huesos de animales a temperaturas de 1100-1600 °C, tiene cualidades superiores a las del hueso sin procesar, así el carbón de hueso en tamaños de malla entre 28 y 48, ha sido utilizado con éxito en muchas instalaciones piloto para la defluoruración del agua potable. Cuando el medio es agotado, debe ser regenerado con sosa cáustica, la cual convierte la fluoroapatita a hidroxiapatita. Por ende, el radical hidroxilo llega a ser el material de intercambio en la reacción de defluoruración (Maier, 1953).

2.3.4 Adsorción en alúmina activada

Ya se ha dicho que el fluoruro puede ser removido del agua por adsorción sobre alúmina activada; empero, también se puede remover arsénico, selenio, sílice y material húmico del agua.

El mecanismo que ocurre es un intercambio aniónico de hidróxidos superficiales de la alúmina por los aniones contaminantes, este mecanismo es generalmente llamado adsorción, sin embargo quimisorción es un término más adecuado (AWWA, 1990), y esto mismo sería considerado para el carbón de hueso.

La alúmina activada típica utilizada en el tratamiento de agua son mezclas de óxidos de aluminio amorfo y gama, preparados por la dehidratación de Al(OH)₃ a baja temperatura (300 a 600 °C). El tamaño de alúmina utilizado corresponde a las mallas 28 - 48 (0.3 a 0.6 mm de diámetro). Tienen áreas superficiales de 50 a 300 m²/g. Utilizando el modelo de una superficie de alúmina hidroxilada sujeta a protonación y deprotonación, la siguiente reacción de quimisorción puede ser escrita para la adsorción del fluoruro en solución ácida (alúmina agotada), en la cual ≡ Al representa la superficie de alúmina y la barra arriba indica la fase sólida.

$$\equiv \overline{A1} - \overline{OH} + H + F^{-} \rightarrow \equiv \overline{A1} - F + HOH \tag{2.5}$$

La reacción para la desorción de fluoruro por el hidróxido (regeneración de alúmina) es:

$$\overline{\equiv Al - F} + OH^- \rightarrow \equiv Al - OH + F^- \tag{2.6}$$

Los procesos de alúmina activada son sensibles al pH, encontrándose que los aniones son mejor adsorbidos a pH abajo de 8.2, un punto cero de carga bajo el cual la superficie de la alúmina tiene una carga positiva neta y un exceso de protones está disponible. Arriba del punto cero de carga, la alúmina es un intercambiador catiónico, pero su uso como

intercambiador catiónico es relativamente raro en el tratamiento del agua.

El intercambio de ligando indicado en las reacciones anteriores ocurre químicamente en la superficie de la alúmina activada. Un modelo más útil para el diseño del proceso, es uno que asume que la adsorción de fluoruro sobre alúmina en el pH óptimo de 5 a 6, es análogo al intercambio Aniónico Base-Débil.

A continuación se presentan una serie de reacciones como un modelo del ciclo de regeneración-adsorción, que es útil para objetivos de diseño.

El primer paso en el ciclo es la acidificación en la cual la alúmina neutra (alúmina·HOH) es tratada con ácido, por ejemplo HCl, y la alúmina ácida es formada de la siguiente manera:

$$\overline{Alúmina HOH} + HCl \rightarrow \overline{Alúmina HCl} + HOH$$
 (2.7)

Cuando el HCl acidifica la alúmina es contactada con los iones fluoruro, ellos desplazan fuertemente a los iones cloro, permitiendo que la superficie de la alúmina permanezca ácida (pH de 5 a 6). Este desplazamiento de cloruro por fluoruro, es análogo al intercambio iónico, y se muestra como:

$$\overline{Alúmina \cdot HCl} + HF \rightarrow \overline{Alúmina \cdot HF} + HCl \qquad (2.8)$$

Para regenerar el adsorbente contaminado de fluoruro, se utiliza una solución diluida de NaOH (0.25 a 0.5 N). Dado que la alúmina es un intercambiador aniónico y catiónico, el Na⁺ es intercambiado por el H⁺ el cual inmediatamente se combina con los OH⁻ para formar HOH en la solución regenerante alcalina. La reacción de regeneración de alúmina agotada de fluoruro es:

Para restaurar la capacidad de remoción de fluoruro, la alúmina básica es acidificada por contacto con un exceso de HCl diluido (generalmente 0.5 N).

$$\overline{Alúmina NaOH} + 2HCl \rightarrow \overline{Alúmina HCl} + NaCl + HOH$$
 (2.10)

La alúmina ácida, alúmina·HCl, está ya lista para otro ciclo de adsorción. Alternativamente, la alimentación de agua podría ser acidificada antes del contacto con la alúmina básica, esto es combinando la acidificación y la adsorción en un paso, esto es resumido por:

La alúmina activada operada en el rango de pH ácido a neutro para adsorción aniónica tiene

una secuencia selectiva que difiere marcadamente de la de las resinas aniónicas. Afortunadamente, algunos de los iones, tales como el fluoruro y el arsenato, que son menos preferidos por las resinas son altamente preferidos por la alúmina, y en el rango de pH de 5.5 a 8.5, prefiere los aniones en el siguiente orden (AWWA, 1990):

$$OH^{\cdot} > H_2AsO_4^{\cdot} > Si(OH)_3O^{\cdot} > F^{-} > HSeO_3^{\cdot} > SO_4^{\cdot2} > CrO_4^{\cdot2} > HCO_3^{\cdot} > Cl^{\cdot} > NO_3^{\cdot} > Br^{\cdot} > I^{\cdot}$$

De esta manera quedan manifiestos, la mayoría de los procesos de defluoruración existentes, hasta el año de 1997 a nivel nacional e internacional.

3. EXPERIMENTACIÓN

3.1 Selección de los procesos de defluoruración

Para realizar la selección de los métodos de defluoruración que pueden ser aplicables en México, se tuvieron que plantear una serie de alternativas de solución, a las cuales se les realizó una evaluación técnica, para elegir las mejores de acuerdo con los recursos de que se dispone (recursos naturales, humanos, económicos, políticos, y tecnología), y conseguir reducir las concentraciones de fluoruro hasta niveles iguales o menores a 1.5 mg/L, como establece la NOM-127-SSA1-1994.

Los criterios de comparación para la selección de los métodos de defluoruración que pueden ser aplicables en México (evaluación técnica), fueron los siguientes:

- * Disponibilidad de materia prima
- Cantidad de lodos generados
- * Toxicidad de sustancias involucradas en el proceso
- * Regeneración de materiales
- Cantidad de reactivos agregados al agua
- * Cantidad de operaciones unitarias involucradas o etapas involucradas

Es cierto que pueden haber más criterios; empero, éstos se consideraron suficientes para llevar a cabo la evaluación.

Fueron seleccionados y evaluados 7 métodos de remoción de fluoruros de la gran cantidad de alternativas existentes, y los mejores resultantes se les realizaron pruebas de tratabilidad para

verificar sus remociones de fluoruro del agua de abastecimiento. Hay que traer a colación, que los 7 métodos se seleccionaron con base en sus cualidades de remoción de fluoruros como criterio principal y a que son técnicas que permiten dar tratamiento a una mayor gama de tipos de agua (aguas con diferentes propiedades fisicoquímicas), de acuerdo con lo señalado en los estudios realizados con estas técnicas. Haciendo estas consideraciones, no fueron tomadas en cuenta las técnicas clasificadas como de aplicación limitada (descritas en el Cap. 2). Los métodos o técnicas de remoción de fluoruros seleccionadas fueron:

- * Técnica Nalconda
- * Adsorción con Alúmina activada
- * Adsorción con Carbón de Hueso o Carbón Animal
- * Adsorción con fosfato tricálcico (hueso sintético)
- * Adsorción con rocas de fósiles marinos tratadas con sulfato de aluminio
- * Coagulación con lodo de fosfato de aluminio
- * Coagulación con lodo de sílica-gel

En la Tabla 3.1 se presenta la evaluación técnica de los métodos de remoción de fluoruros seleccionados.

TABLA 3.1 EVALUACIÓN TÉCNICA DE ALGUNOS MÉTODOS DE REMOCIÓN DE FLUORUROS PRESENTES EN EL AGUA DE ABASTECIMIENTO

CONCEPTO	PROCESO						Escala de	'Criterio	
	1	2	3	4	5	6	7	compara- ción	
Materia Prima	10	9	7	10	10	0	0	0-10	Mayor disponi- bilidad
Lodos	0	9	9	7	0	9	3	0-9	Menos lodos
Toxicidad	10	1	2	0	7	10	10	0-10	Menos tóxicos
Regeneración	0	5	5	5	0	5	0	0-5	Regeneración de materiales
Operaciones Unitarias	3	0	0	0	3	0	3	0-3	Menos etapas involucradas
Cantidad de reactivos	3	2	2	0	2	1	3	0-3	Menos reactivos utilizados
Total	26	26	25	22	22	25	19		

^{*}Lo indicado en el criterio es a lo que se dio una mayor puntuación.

Esta evaluación discrimina los procesos de remoción de fluoruros no viables técnicamente, con base en los criterios de comparación ya establecidos. Por lo tanto, de la tabla anterior se obtiene que las técnicas más viables son las de la alúmina activada y la técnica nalconda por resultar con mayores puntuaciones (puntuación establecida arbitrariamente), sin perder de vista que la técnica con carbón de hueso y la de las rocas de fósiles marinos tratadas con sulfato de aluminio podrían ser consideradas también. Sólo que para esta última técnica mencionada no se tiene materia prima disponible y por lo tanto es incoherente considerarla.

Para la evaluación técnica, la escala de comparación es arbitraria para el primer concepto, y las demás escalas se hacen comparativas respecto a ésta. En este caso, el primer concepto

^{1.} Técnica Nalconda; 2. Alúmina activada; 3. Carbón Animal; 4. Fosfato tricálcico (hueso sintético);

^{5.} Lodo de fosfato de aluminio; 6. Rocas de fósiles marinos tratadas con sulfato de aluminio; 7. Lodo de sílica-gel

considerado fue la disponibilidad de materia prima, y de acuerdo a su escala de comparación (0-10) se le dio una mayor puntuación a aquellas técnicas que requieren materias primas disponibles en el mercado mexicano. Para verificar la disponibilidad, se realizó una revisión de la existencia de industrias proveedoras de las materias primas requeridas en los procesos en estudio; para ello, la herramienta utilizada fue la Guía de la Industria Química, 1991. El segundo concepto considerado fue el de generación de lodos; para ello se estableció una escala de comparación con base en la primera, considerando que es de mayor importancia la disponibilidad de materias primas que la generación de lodos para poder llevar a cabo la remoción de fluoruros; empero, por otra parte se sabe que no es conveniente generar lodos, y por esta razón se da una escala de comparación muy similar a la primera (0-9), y entonces se asignó una mayor puntuación a los procesos que generan menos lodos, para esto se tomó como referencia las operaciones unitarias involucradas en las diferentes técnicas. En general, es conocido que se genera mayor cantidad de lodos en un proceso que involucre la coagulación o la precipitación, que en los que se involucra adsorción o intercambio iónico.

El concepto de toxicidad es tan importante como el de disponibilidad de materias primas, por ello se asignó una escala de comparación idéntica entre ambos conceptos (0-10). En este caso se dio una mayor puntuación a las técnicas que involucran sustancias con una menor toxicidad. Para ello, se revisó en el Merck Index of Chemicals and Drugs, la toxicidad al ser humano de las sustancias involucradas en los procesos.

El concepto de regeneración se refiere a que si las técnicas, utilizan sustancias que puedan regenerarse (reutilizarse). La escala de comparación (0-5) se estableció con respecto a la de disponibilidad de materias primas, considerando que no es tan importante la regeneración como la disponibilidad de materias primas para la remoción de fluoruros. Con base en ello, se asignó una mayor puntuación a las técnicas en que existe regeneración de materiales.

El quinto concepto considerado fue el del número de etapas y/u operaciones unitarias involucradas en los procesos. Al tener un mayor número de etapas involucradas en el proceso de defluoruración se le asignó una menor puntuación; es decir, que se prefirió dar una mayor puntuación a aquellos procesos que involucraran menos etapas para lograr la defluoruración. Como es conocido que los procesos de intercambio iónico pueden regenerarse, implica una mayor cantidad de etapas que las de coagulación, y por ello se asignó a las técnicas que utilizan regeneración una menor puntuación. La escala de 0-3 seleccionada se debe a que se consideró de menor importancia el número de etapas que la disponibilidad de materia prima y también que la regeneración de materiales, por ende, no podría darse una escala de puntuación igual o mayor que la de regeneración.

El último concepto considerado, es el que se refiere a la cantidad de reactivos utilizados para la remoción de fluoruros. En este caso, se asignó una mayor puntuación a los procesos que requieren una menor cantidad de reactivos por agregar al agua, para lograr la defluoruración.

Finalmente, para elegir los mejores procesos técnicamente hablando; se hicieron las sumas de las puntuaciones asignadas a cada proceso en cada uno de sus conceptos, resultando la(s) mejor(es) la(s) de mayor puntuación obtenida. Además de estos criterios de selección, podría considerarse también la disponibilidad de información de los métodos de remoción de fluoruros. Tomando como base este criterio, se encontró más información disponible, sobre los métodos de la alúmina activada y el de carbón de hueso, y aunque no se encontró mucha información sobre la técnica nalconda es bien conocido que en la India han obtenido excelentes resultados, al aplicar dicha técnica. Por otro lado, con el conocimiento de que la mayoría de las técnicas para la remoción de fluoruros mencionadas, utilizan operaciones unitarias como la adsorción, intercambio iónico, coagulación o precipitación, se buscó realizar pruebas en el laboratorio con técnicas, que involucraran la adsorción o intercambio iónico, y la coagulación o precipitación; con la finalidad de tener un mayor campo cubierto con técnicas que involucren distintas operaciones para la remoción de fluoruros. Sin embargo, no

hay que perder de vista que para poder elegir la mejor técnica dependerá de los estudios técnico-económicos que se realicen para cada caso en particular.

Con base en lo anterior, para este trabajo se seleccionaron y probaron experimentalmente tres procesos; dos de ellos basados en el fenómeno de adsorción con alúmina activada y carbón animal, y el tercero un proceso de coagulación-floculación con sulfato de aluminio, también conocido como técnica nalconda. Estos procedimientos, en principio, son factibles de aplicar para la defluoruración de los diversos tipos de agua destinada al abastecimiento en México.

3.2 Diseño experimental estadístico

Para definir cual de los procesos seleccionados es la mejor opción desde el punto de vista de remoción de fluoruros, fue necesario probar la efectividad de cada uno de ellos mediante experimentos de laboratorio. Éstos se realizaron de acuerdo a diseños estadísticos del tipo factorial, de efectos fijos completamente aleatorizado, ya que este tipo de diseños además de permitir determinar si existe o no interacción entre las variables independientes, son de los más eficientes para conocer el efecto de dichas variables sobre la variable de respuesta.

Con base en lo anterior, para los procesos de adsorción se definieron como variables o factores independientes el pH, las dosis de adsorbentes (alúmina activada y carbón animal), los tiempos de contacto y la concentración inicial de fluoruros en cada unidad experimental. En ambos casos, como variables dependientes o de respuesta se fijaron la concentración remanente de fluoruros y las eficiencias de remoción.

Para la técnica nalconda, como variables independientes y de respuesta se fijaron, además de las ya mencionadas para los procesos de adsorción, el parámetro de la alcalinidad, debido a

que éste desempeña un papel importante en el proceso, y en vez de dosis de adsorbente se utilizó dosis de sulfato de aluminio.

En lo que concierne al arreglo factorial de las variables seleccionadas, éste corresponde al arreglo general n^k, donde n son los niveles de prueba y k el número de variables o factores independientes. De acuerdo con esto, para los procesos de adsorción, el arreglo sería n⁴ y para la nalconda n⁵; sin embargo, para este tipo de experimentos se recomienda (Montgomery, 1991) realizar las pruebas con arreglos n² (diseño bifactorial), ya que esto permite disminuir el error experimental y presentar de manera sencilla y objetiva los resultados. Para este arreglo factorial, las observaciones pueden describirse adecuadamente mediante el siguiente modelo estadístico lineal:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau \beta)_{ij} + \epsilon_{ijk}$$
 (3.1)

En la ecuación anterior, y_{ijk} representa la observación correspondiente al i-ésimo y j-ésimo niveles de los factores A y B, respectivamente, de la k-ésima réplica o repetición del experimento; μ es el efecto medio general, τ_i es el efecto del i-ésimo nivel del factor A, β_j es el efecto del j-ésimo nivel del factor B, $(\tau\beta)_{ij}$ es el efecto de la interacción entre τ_i y β_j , y ϵ_{ijk} es el componente del error experimental aleatorio.

En la Tabla 3.2, se muestra la disposición general para un diseño bifactorial, como los que aquí se aplicaron, para un experimento con n réplicas, y en la Tabla 3.3 el número de niveles y su magnitud de prueba para cada uno de los factores seleccionados para la experimentación con cada una de las técnicas a probar.

TABLA 3.2 DISPOSICIÓN GENERAL PARA UN DISEÑO BIFACTORIAL

Factor B (niveles) 1 2 b						
	1	y ₁₁₁ , y ₁₁₂ , , y _{11n}	y ₁₂₁ , y ₁₂₂ , , y _{12n}	y _{1b1} , y _{1b2} ,, y _{1bn}		
Factor A (niveles)	2	y ₂₁₁ , y ₂₁₂ , , y _{21n}	y ₂₂₁ , y ₂₂₂ , , y _{22n}	$y_{2b1}, y_{2b2}, \dots, y_{2bn}$		
	a	y _{all} , y _{al2} , , y _{aln}	$y_{a21}, y_{a22}, \dots, y_{a2n}$	$y_{ab1}, y_{ab2}, \dots, y_{abn}$		

En relación con la información presentada en la tabla 3.3, los niveles de prueba y su magnitud para cada uno de los factores, se determinaron con base en estudios previos que cita la literatura y en pruebas exploratorias realizadas en el laboratorio. De manera particular, para la técnica nalconda, los niveles de prueba para el sulfato de aluminio quedaron determinados por la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con las diferentes concentraciones de alcalinidad en el agua usada para la experimentación, mismas que se fijaron en el ámbito de 200 a 500 mg/L, magnitudes que cubren los valores de este parámetro normalmente encontrados en las aguas naturales de México.

Por lo que toca a las muestras de agua usadas para la experimentación, éstas se prepararon en el laboratorio con agua destilada adicionándole, además de la alcalinidad necesaria para la reacción con el sulfato de aluminio, fluoruro de sodio en primer término en cantidad suficiente para alcanzar concentraciones de 2 hasta 4 mg/L, cantidad que se fijó tomando en cuenta que en México se han encontrado concentraciones de esas magnitudes en algunas fuentes de abastecimiento.

TABLA 3.3 NÚMERO Y MAGNITUD DE LOS NIVELES DE LOS FACTORES USADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

FACTORES	TÉCNICA (TRATAMIENTOS)						
	ALÚMINA	CARBÓN	NALCONDA				
pН	3, 4, 5, 6, 7 y 8	3, 4, 5, 6, 7 y 8	2, 4, 6, 8, 10 y 12				
Tiempo de contacto (min)	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 y 120	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 y 120	30, 60, 90 y 120				
FLUORURO INICIAL, Fo (mg/L)	2, 3 y 4	2, 3 y 4	2, 3 y 4				
Dosis (mg/L)	500,	500,	Al ₂ (SO ₄) ₃ para:				
(mg, 2)	1000,	1000,	Alc. de 200: 395, 415, 435, 455, 475 y 495				
	3000,	3000,	Alc. de 300: 595, 625, 655,				
	5000 y	5000 y	685, 715 y 745				
	7000	7000	Alc. de 400: 790, 830, 870, 910, 950 y 990				
			Alc. de 500: 990, 1040, 1090, 1140, 1190 y 1240				
Alcalinidad	-	-	200, 300, 400 y 500				
(mg CaCO ₃ /L)							

Una vez definidos los factores y sus niveles de prueba, se procedió a la realización de la experimentación para probar las siguientes hipótesis:

Ho: $\tau_1 = \tau_2 = = \tau_a = 0$	Cualquier nivel del factor A causa el mismo efecto sobre							
	la	variable	de	respuesta	(igualdad	de	efectos	de
	tra	tamiento)						

H_1 : al menos una $\tau_i \neq 0$	Al menos un nivel del factor A produce un efecto
	diferente sobre la variable de respuesta (desigualdad de
	efectos)

Ho:
$$\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0$$
 Cualquier nivel del factor B causa el mismo efecto sobre la variable de respuesta (igualdad de efectos de tratamiento)

$$H_1$$
: al menos una $\beta_j \neq 0$ Al menos un nivel del factor B produce un efecto diferente sobre la variable de respuesta (desigualdad de efectos)

Ho:
$$(\tau \beta)_{ij} = 0$$
 para toda i, j No hay efectos sobre la variable de respuesta debido a las interacciones entre τ_i y β_j

$$H_1$$
: al menos una $(\tau \beta)_{ij} \neq 0$ Al menos hay un efecto sobre la variable de respuesta debido a la interacción entre τ_i y β_j

Para lo anterior, se conformaron bloques de prueba (corridas) con arreglos n² de diferente magnitud dependiendo, como puede observarse en la Tabla 3.3, de los niveles de ensayo seleccionados para cada factor. También, con el propósito de disminuir el error experimental, todas las pruebas y sus réplicas (tres por cada observación) se realizaron de manera aleatoria.

Una vez obtenida la información, las hipótesis formuladas se probaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) como se muestra en la Tabla 3.4.

Cabe señalar, que aunque el manejo de los resultados experimentales, como se indica en la Tabla 3.4, permite conocer si existen o no cambios en la variable de respuesta debido a los diferentes niveles de los tratamientos, el procedimiento no permite conocer, en el caso de que exista, cuál o cuales son los niveles de los factores que producen el cambio, por lo que para dar respuesta a esto, se hicieron comparaciones entre los valores medios de cada una de las observaciones, de acuerdo con el método de " *Intervalos múltiples de Duncan* ".

TABLA 3.4 ANÁLISIS DE VARIANZA PARA UN MODELO BIFACTORIAL

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Fo
Tratamientos A	SS _A	$MS_A = SS_A/(a-1)$	$Fo = MS_A/MS_E$
Tratamientos B	SSB	$MS_B = SS_B/(b-1)$	$Fo = MS_B/MS_E$
Interacción	SS _{AB}	$MS_{AB} = SS_{AB}/(a-1)(b-1)$	$F_0 = MS_{AB}/MS_E$
Error	SS _E	$MS_E = SS_E/ab(n-1)$	
Total	SS _T		

3.3 Pruebas de laboratorio

El trabajo de laboratorio se inició con las pruebas del proceso de la alúmina activada, luego con las requeridas para el proceso con carbón animal y finalmente con las del proceso Nalconda; esto como resultado de una aleatorización previa de los procesos de prueba.

3.3.1 Alúmina activada y carbón animal

Así, para probar el efecto de las variables involucradas tanto en el proceso de la alúmina activada, como en el de carbón animal, las pruebas de laboratorio se enfocaron, primero, a determinar la magnitud del pH en el cual se obtuviera el mejor nivel de la variable de respuesta (eficiencia de remoción de fluoruros), en términos del tiempo de contacto, manteniendo constantes tanto la concentración inicial de fluoruros (4 mg/L) y la dosis de reactivo (3000 mg/L) magnitudes seleccionadas al azar dentro del ámbito establecido como niveles de prueba para estos factores. Para esto, de acuerdo con el diseño estadístico fue necesario efectuar, para cada uno de los procesos, 162 pruebas, como se ilustra en la Tabla 3.5, en las que se incluyen tres réplicas de cada una de las observaciones realizadas, mismas que se realizaron en un equipo para pruebas de jarras, a 100 rpm para mantener en suspensión los reactivos durante el tiempo de duración de cada prueba.

Una vez realizadas las pruebas anteriores, se continuó con la experimentación, también a 100 rpm, para determinar la dosis de reactivo, en términos del tiempo de contacto, iniciando las pruebas a un pH de 5.5 (pH medido en el agua del laboratorio) y concentraciones de flúor de 4 mg/L. De acuerdo con el diseño estadístico, también fue necesario realizar 162 pruebas.

TABLA 3.5 OBSERVACIONES PARA DETERMINAR LAS MEJORES CONDICIONES DE pH Y TIEMPO DE CONTACTO

Tiempo de contacto	рН								
(min)	3	4	5	6	7	8			
0	y 111	y ₁₂₁	y ₁₃₁	y ₁₄₁	y ₁₅₁	y ₁₆₁			
	y ₁₁₂	y ₁₂₂	y ₁₃₂	y ₁₄₂	y ₁₅₂	y ₁₆₂			
	y ₁₁₃	y ₁₂₃	y ₁₃₃	y ₁₄₃	y ₁₅₃	y ₁₆₃			
10	y ₂₁₁	y ₂₂₁	y ₂₃₁	y ₂₄₁	y ₂₅₁	y ₂₆₁			
	y ₂₁₂	y ₂₂₂	y ₂₃₂	y ₂₄₂	y ₂₅₂	y ₂₆₂			
	y ₂₁₃	y ₂₂₃	y ₂₃₃	У ₂₄₃	У ₂₅₃	У ₂₆₃			
20	y ₃₁₁	y ₃₂₁	y ₃₃₁	У ₃₄₁	y ₃₅₁	y ₃₆₁			
	y ₃₁₂	y ₃₂₂	y ₃₃₂	y ₃₄₂	y ₃₅₂	y ₃₆₂			
	y ₃₁₃	y ₃₂₃	y ₃₃₃	y ₃₄₃	y ₃₅₃	y ₃₆₃			
30	y ₄₁₁	y ₄₂₁	y ₄₃₁	y ₄₄₁	y ₄₅₁	y ₄₆₁			
	y ₄₁₂	y ₄₂₂	y ₄₃₂	y ₄₄₂	y ₄₅₂	y ₄₆₂			
	y ₄₁₃	y ₄₂₃	y ₄₃₃	y ₄₄₃	y ₄₅₃	y ₄₆₃			
40	y ₅₁₁	y ₅₂₁	y ₅₃₁	У ₅₄₁	y ₅₅₁	y ₅₆₁			
	y ₅₁₂	y ₅₂₂	y ₅₃₂	У ₅₄₂	y ₅₅₂	y ₅₆₂			
	y ₅₁₃	y ₅₂₃	y ₅₃₃	y ₅₄₃	y ₅₅₃	y ₅₆₃			
50	y ₆₁₁	y ₆₂₁	y ₆₃₁	У ₆₄₁	y ₆₅₁	y ₆₆₁			
	y ₆₁₂	y ₆₂₂	У ₆₃₂	У ₆₄₂	y ₆₅₂	y ₆₆₂			
	y ₆₁₃	У ₆₂₃	У ₆₃₃	y ₆₄₃	y ₆₅₃	y ₆₆₃			
60	y ₇₁₁	y ₇₂₁	y ₇₃₁	y ₇₄₁	y ₇₅₁	У ₇₆₁			
į.	y ₇₁₂	У ₇₂₂	y ₇₃₂	У ₇₄₂	y ₇₅₂	y ₇₆₂			
	y ₇₁₃	y ₇₂₃	y ₇₃₃	У ₇₄₃	y ₇₅₃	y ₇₆₃			
90	y ₈₁₁	y ₈₂₁	y ₈₃₁	y ₈₄₁	У851	У861			
	У812	y ₈₂₂	У ₈₃₂	У842	y ₈₅₂	У862			
	y ₈₁₃	y ₈₂₃	y ₈₃₃	У ₈₄₃	У ₈₅₃	y ₈₆₃			
120	y ₉₁₁	y ₉₂₁	y ₉₃₁	У ₉₄₁	У ₉₅₁	y ₉₆₁			
	y ₉₁₂	y ₉₂₂	y ₉₃₂	У ₉₄₂	y ₉₅₂	У ₉₆₂			
	y ₉₁₃	y ₉₂₃	y ₉₃₃	У ₉₄₃	У ₉₅₃	y ₉₆₃			

Finalmente, dado que se sabe que existe interacción entre la concentración de fluoruro presente en el agua y las dosis de reactivos requeridas para removerlo, tanto para el proceso de la alúmina activada como del carbón animal, en esta fase las pruebas se enfocaron a determinar el efecto de la concentración inicial de fluoruros sobre su eficiencia de remoción, en términos de las dosis de reactivos utilizados. Para lo anterior, se realizaron 54 pruebas con distintas concentraciones iniciales de fluoruro, de acuerdo con los niveles establecidos en la Tabla 3.3 y en las mejores condiciones de pH y tiempo de contacto previamente determinados.

3.3.2 Técnica Nalconda

Dado que la información relacionada con esta técnica es escasa, la realización de las pruebas experimentales correspondientes se basó en la estequiometría de la siguiente reacción:

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O + 3Ca(OH)_2 + 2AI(OH)_3 + 3CaSO_4 + 14H_2O$$
 (4.3)

En la reacción anterior, puede observarse que cuando se adiciona sulfato de aluminio (también conocido como alumbre) al agua, éste reacciona con la alcalinidad presente, produciéndose Al(OH)₃. Por esto para las pruebas fue necesario suministrar alcalinidad, lo cual se hizo mediante la adición de Ca(OH)₂ (cal hidratada).

Así, de acuerdo con la estequiometría de la reacción se requieren 0.5 mg/L de alcalinidad como CaCO₃ para reaccionar con cada mg/L de alumbre adicionado, aspecto que se tomó en consideración para determinar tanto la cantidad de cal requerida para cada una de las pruebas, como para estimar las dosis de alumbre y la cantidad de lodos generados.

Una vez establecido lo anterior y con el propósito de cubrir el ámbito de alcalinidad comúnmente encontrado en las aguas naturales, las pruebas se realizaron adicionando la cal necesaria para obtener los niveles de prueba de este factor y definir los correspondientes para el sulfato de aluminio (Tabla 3.3). Cabe aclarar que los valores de este último factor, corresponden a las cantidades estequiométricas y a incrementos hasta de un 25% (en intervalos del 5%) requeridas para reaccionar con los valores de alcalinidad previamente establecidos.

También, con el propósito de conocer el efecto tanto de las dosis de alumbre como de la concentración inicial de fluoruros sobre la eficiencia de remoción de éstos, y así determinar el mejor nivel de estas variables para cada una de los niveles de alcalinidad probados, se realizaron 252 pruebas (63 por cada nivel de alcalinidad) en las que se incluyen tres réplicas de cada observación, como se muestra a manera de ejemplo en la Tabla 3.6 para el caso del nivel de alcalinidad de 200 mg/L. De manera similar se procedió para las alcalinidades de 300, 400 y 500 mg CaCO₃/L.

Dado que en las pruebas anteriores no se consideró el efecto del pH, la experimentación se continuó ahora variando los niveles de pH y de la concentración inicial de fluoruros, tomando como base para estas pruebas los mejores niveles de dosis de alumbre obtenidos en la etapa anterior. Finalmente, con los mejores niveles de pH y dosis de alumbre determinados en las pruebas anteriores, la experimentación se enfocó a determinar el efecto de la alcalinidad y del tiempo de contacto, ambos en función de la concentración inicial de fluoruros.

Cabe aclarar que las pruebas realizadas para esta técnica, se llevaron a cabo a 100 rpm durante 1 minuto como mezcla rápida, a 30 y 20 rpm durante 10 y 20 minutos, respectivamente como tiempo de floculación y 20 minutos como tiempo de sedimentación. Pero, para el caso de observar el efecto del tiempo de contacto se hizo con los mismos tiempos de mezcla rápida, de agitación a 30 rpm y sedimentación, no así para el tiempo de

agitación a 20 rpm, el cual fue el necesario para completar 30, 60, 90 y 120 minutos como tiempo de contacto total.

TABLA 3.6 ARREGLO DE LOS NIVELES DE LOS FACTORES PARA DETERMINAR SU EFECTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLÚOR, PARA UNA ALCALINIDAD DE 200 mg/L DE CaCO₃

Dosis Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg/L)		F ⁻ o (mg/L)	
	2	3	4
0	y ₁₁₁	y ₁₂₁	y ₁₃₁
	y ₁₁₂	y ₁₂₂	У ₁₃₂
	y ₁₁₃	y ₁₂₃	y ₁₃₃
395	y ₂₁₁	y ₂₂₁	y ₂₃₁
	y ₂₁₂	y ₂₂₂	У ₂₃₂
	y ₂₁₃	У ₂₂₃	y ₂₃₃
415	y ₃₁₁	У ₃₂₁	y ₃₃₁
	y ₃₁₂	y ₃₂₂	y ₃₃₂
	y ₃₁₃	У ₃₂₃	У ₃₃₃
435	y ₄₁₁	y ₄₂₁	y ₄₃₁
	y ₄₁₂	y ₄₂₂	y ₄₃₂
	y ₄₁₃	y ₄₂₃	y ₄₃₃
455	y ₅₁₁	y ₅₂₁	y ₅₃₁
	y ₅₁₂	У ₅₂₂	y ₅₃₂
	y ₅₁₃	y ₅₂₃	y ₅₃₃
475	y ₆₁₁	У ₆₂₁	y ₆₃₁
	y ₆₁₂	У ₆₂₂	y ₆₃₂
	y ₆₁₃	У ₆₂₃	У ₆₃₃
495	y ₇₁₁	У721	y ₇₃₁
	y ₇₁₂	y ₇₂₂	У ₇₃₂
	У ₇₁₃	У ₇₂₃	У ₇₃₃

Una vez concluidas las pruebas para cada una de las técnicas seleccionadas (alúmina activada, carbón animal y nalconda), se procedió a determinar, mediante experimentación con agua preparada con 4 mg/L de fluoruros y 300 mg/L de alcalinidad, cuál era más eficiente bajo las mejores condiciones de prueba obtenidas previamente para cada una de éllas, en términos del tiempo de contacto.

3.4 Características de los reactivos

El agua que se utilizó en cada técnica, fue obtenida en el laboratorio a partir de agua destilada, con una conductividad de 4 μ mhos, un pH de 5.5, un contenido de fluoruros y alcalinidad no detectables.

A partir de una solución de 1000 ppm de F preparada con NaF R.A., se hicieron diluciones para obtener agua con concentraciones de 2, 3 y 4 mg/L. Por otra parte, para llevar a un pH ácido se utilizó H₂SO₄ 1N y para obtener un pH básico se utilizó NaOH 1N, preparados a partir de ácido concentrado y de lentejas respectivamente. En lo que se refiere a la alcalinidad del agua, se proporcionó con hidróxido de calcio Ca(OH)₂ grado industrial.

Las pruebas experimentales se realizaron con reactivos grado industrial, excepto los requeridos para los análisis químicos de laboratorio, que fueron de grado analítico como lo especifica el método del electrodo del ión selectivo (4500-F⁻ C) para la determinación de fluoruros y el volumétrico para la determinación de la alcalinidad total (2320 B) (APHA, 1995).

A continuación se presentan las especificaciones proporcionadas por los proveedores de los reactivos grado industrial utilizados:

Hidróxido de magnesio 2.0% max.

Oxido de hierro y aluminio. 0% max.

Sílice 3.0% max.

Humedad 2.0% max.

Indeterminados 1.0% max.

Pasa tamiz malla 100 100%

Pasa tamiz malla 200 99%

4. RESULTADOS Y EVALUACIÓN

En este capítulo, se presentan los principales resultados experimentales, su análisis estadístico y evaluación; y en los anexos I, II y III la totalidad de ellos.

4.1 Alúmina activada y carbón animal

En la Figura 4.1 se ilustra, para el caso de la alúmina activada, el efecto del pH y tiempo de contacto sobre la eficiencia de remoción de los fluoruros. En dicha Figura puede verse que la mayor cantidad de fluoruros se remueve bajo condiciones ácidas (pH=3) y tiempo de contacto de 120 minutos; sin embargo, del análisis estadístico de los resultados (de varianza y Duncan) se obtuvo que hay concordancia en cuanto a las condiciones de pH y no así en lo relativo al tiempo de contacto, ya que dicho análisis muestra que no hay diferencias significativas entre los tiempos de contacto de 90 y 120 minutos, por lo que es posible tomar como mejor nivel de este factor, el de 90 minutos.

Cabe mencionar que el procedimiento seguido para el análisis de las comparaciones múltiples de Duncan, fue similar en todos los casos; por ello, a manera de ejemplo, únicamente se presenta, en el anexo III el procedimiento seguido para analizar el efecto del pH sobre la eficiencia de remoción de los fluoruros al nivel del tiempo de contacto de 90 minutos para el caso de la alúmina activada.

Por otro lado, en la Figura 4.2, se ilustra lo correspondiente a la remoción de los fluoruros mediante el proceso de carbón animal. En ella se observa una marcada tendencia a incrementar la eficiencia de remoción en la medida en que se opera en condiciones ácidas, y aunque se produce el mismo efecto con los tiempos de contacto, esto sucede de manera más atenuada. Asimismo, puede notarse que la mayor eficiencia de remoción de los fluoruros, usando esta técnica, se presenta cuando se opera a pH=3 y tiempo de contacto de 90 minutos.

Aunque aparentemente estas son las mejores condiciones para el proceso, los resultados del análisis estadístico correspondientes indican que no hay diferencias significativas en las eficiencias de remoción a partir de un tiempo de contacto de 10 minutos y que efectivamente el mejor nivel de pH es el de 3 y por ende, éstas serán las mejores condiciones para operar con este proceso.

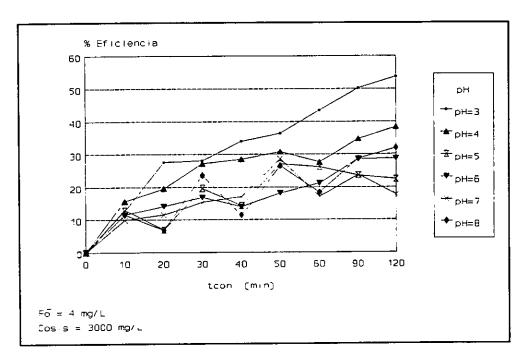


FIG. 4.1. EFECTO DEL pH Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN (Alúmina Activada)

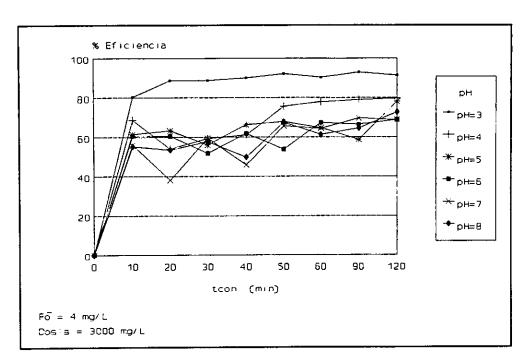


FIG. 4.2 EFECTO DEL pH Y EL TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN. (Carbón animal)

En lo que concierne al efecto de las dosis, tanto de alúmina activada como del carbón animal, sobre la eficiencia de remoción, en la Figura 4.3 puede observarse que la máxima eficiencia se obtiene cuando la dosis de alúmina es de 7000 mg/L con un tiempo de contacto de 120 min; sin embargo, el análisis estadístico muestra que no hay diferencias significativas usando dosis de 5000 mg/L y tiempos de contacto de 90 minutos o mayores, no así cuando las dosis y tiempos de contacto son menores a dichos valores.

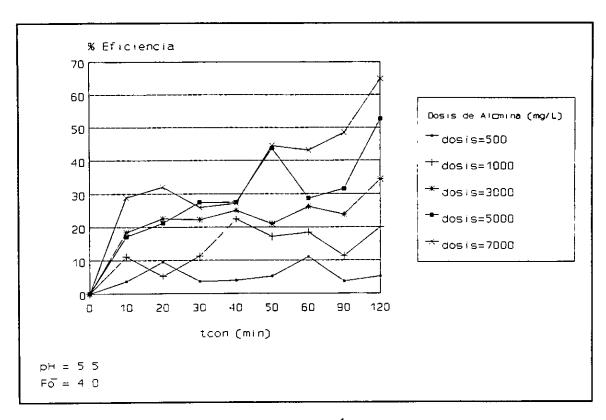


FIG. 4.3 EFECTO DE LA DOSIS DE ALÚMINA Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN.

Por lo que toca a los resultados obtenidos con las pruebas realizadas con el carbón animal, en la Figura 4.4 se muestra lo correspondiente al efecto de la dosis y tiempo de contacto sobre la eficiencia de remoción. En dicha figura se observa que las mejores condiciones de dosis y tiempo de contacto para el proceso son de 7000 mg/L y 90 minutos, respectivamente; mientras el análisis estadístico muestra que tales condiciones corresponden a 5000 mg/L y 20 minutos, ya que a niveles mayores de tales parámetros no existen diferencias significativas en las eficiencias de remoción.

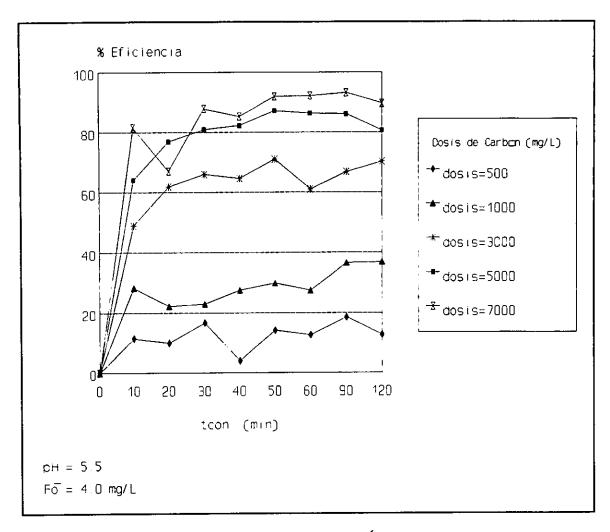


FIG.4.4 EFECTO DE LA DOSIS DE CARBÓN Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN.

Dado que para analizar el efecto conjunto de la concentración inicial de fluoruros y la dosis de reactivo sobre la eficiencia de remoción, era necesario llevar a cabo estas pruebas bajo condiciones de tiempo de contacto y pH en los mejores niveles previamente determinados, el tiempo de contacto utilizado para el caso del proceso del carbón animal, fue el de 20 minutos, para garantizar que este factor no causara efectos sobre las variables en estudio en esta etapa de la experimentación.

Los resultados de estas pruebas se muestran en el Anexo I, y sus gráficos en las Figuras 4.5 y 4.6 para la alúmina activada y el carbón animal, respectivamente. En la Figura 4.5 puede notarse que, en la medida en que se incrementa la concentración inicial de fluoruros, su eficiencia de remoción también lo hace bajo las mismas cantidades de reactivo adicionado; sin embargo, esto es aparentemente, ya que el análisis estadístico realizado muestra que esta tendencia es válida únicamente cuando la concentración inicial de fluoruros es de 3 y 4 mg/L respecto a la de 2 mg/L, ya que entre los niveles de concentración de 3 y 4 mg/L se encontró que no hay diferencia significativa entre sus respectivas eficiencias de remoción.

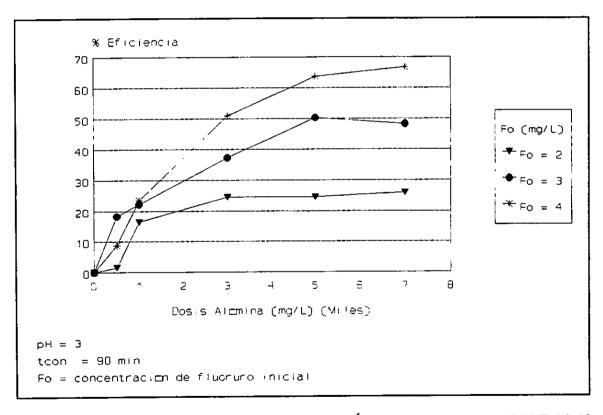


FIG. 4.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS Y LA DOSIS DE ALÚMINA SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN.

También en la figura 4.5 puede verse que para las concentraciones iniciales de fluoruros de 2 y 4 mg/L las máximas eficiencias se alcanzan con una dosis de 7000 mg/L, y de 5000 mg/L para la concentración inicial de 3 mg/L. Por otro lado, del análisis estadístico correspondiente, se obtiene que para las concentraciones iniciales de 3 y 4 mg/L de fluoruros, a dosis de alúmina mayores a 5000 mg/L no hay diferencias significativas en cuanto a las eficiencias de remoción. Para el caso de 2 mg/L el comportamiento es similar a partir de una dosis de 3000 mg/L.

Por lo que toca al efecto de la concentración inicial de fluoruros y dosis de carbón animal sobre la eficiencia de remoción, en la Figura 4.6 se puede observar que de manera similar al caso anterior, en la medida en que se tienen mayores concentraciones de fluoruros, el proceso es más eficiente; y además, del análisis estadístico resulta que si las concentraciones iniciales de fluoruros se encuentran entre 3 y 4 mg/L las diferencias entre las eficiencias correspondientes no son significativas, pero sí, si se contrastan con las correspondientes a la concentración inicial de 2 mg/L.

En cuanto al efecto de las dosis, en la misma Figura se nota que la máxima eficiencia de remoción, cuando las concentraciones iniciales de fluoruros son de 3 y 4 mg/L, se obtiene con una dosis de carbón de 5000 mg/L, y de 7000 mg/L cuando la concentración inicial de fluoruros es de 2 mg/L. El análisis estadístico aplicado a estos resultados, indica que no existen diferencias significativas entre las eficiencias obtenidas a partir de dosis de carbón de 5000 mg/L o mayores, idependientemente de cual sea la concentración inicial de fluoruros.

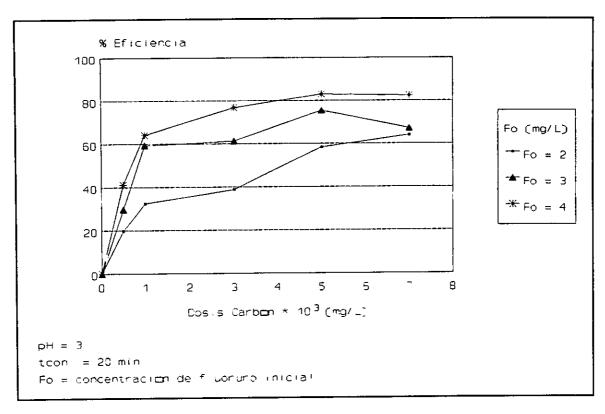


FIG. 4.6 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS Y DOSIS DE CARBÓN SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN.

De lo expuesto, puede establecerse que tanto para el proceso de la alúmina activada como para el del carbón animal, estadísticamente los mejores niveles de pH y dosis de reactivo son de 3 (unidades) y 5000 mg/L, con tiempos de contacto de 90 y 20 minutos para la alúmina y el carbón, respectivamente.

4.2 Técnica Nalconda

En la Figura 4.7 se muestra el comportamiento de la eficiencia de remoción de los fluoruros

en términos de la dosis de sulfato de aluminio y la concentración inicial de fluoruros, en un agua con 200 mg/L de alcalinidad.

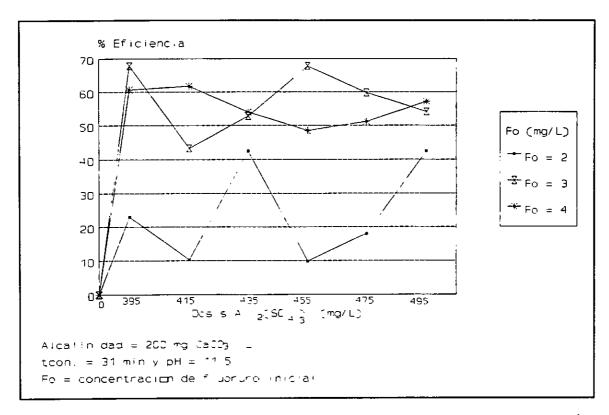


FIG. 4.7 EFECTO DE LA DOSIS DE Al₂(SO₄)₃ Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN.

En esta Figura, se puede notar que la eficiencia de remoción depende de la concentración inicial de fluoruros, ya que bajo una misma dosis de reactivo, la eficiencia de remoción se incrementa en la medida en que se incrementa la concentración inicial de fluoruros. Esto concuerda con los resultados del análisis estadístico de los datos, los cuales además indican que no existen diferencias significativas entre las eficiencias obtenidas cuando las

concetraciones iniciales de fluoruros son de 3 y 4 mg/L, pero sí cuando la concentración inicial es de 2 mg/L, ya que como puede observarse, la eficiencia de remoción es menor.

Por su parte, en lo que se refiere a las dosis de sulfato de aluminio requeridas para lograr la máxima eficiencia de remoción para cada una de las concentraciones iniciales de fluoruros ensayadas, los gráficos de la Figura 4.7, muestran que se requieren de dosis de 495, 455 y 415 mg/L, respectivamente; sin embargo esto es en apariencia, ya que del análisis estadístico correspondiente se obtiene que con una dosis de 395 mg/L no hay diferencias significativas en las eficiencias obtenidas arriba de esta dosis, independientemente de las concentraciones iniciales de fluoruros. De manera similar, se evaluaron los resultados experimentales obtenidos para las alcalinidades de 300, 400 y 500 mg/L de CaCO₃, obteniéndose del análisis estadístico, que para las alcalinidades probadas, los mejores niveles de eficiencia de remoción de fluoruros se obtienen con dosis de alumbre de 595, 790 y 990 mg/L, respectivamente. Los gráficos correspondientes y el análisis estadístico de los resultados, se muestran en los anexos II y III.

Como ya ha sido aclarado, uno de los aspectos a estudiar era el del efecto del pH y la concentración inicial de fluoruros sobre su eficiencia de remoción. En cuanto a esto, en la Figura 4.8 se muestran los resultados de los ensayos efectuados con agua al nivel de alcalinidad de 200 mg/L. En dicha Figura, puede notarse que la eficiencia de remoción tiende a incrementarse en la medida en que se incrementa la concentración inicial de fluoruros, bajo las mismas condiciones de pH, aspecto que tiene cierta concordancia con los resultados del análisis estadístico, los cuales muestran que lo anterior es cierto sólo para la concentración inicial de 4 mg/L, ya que entre las concentraciones de 2 y 3 mg/L no existen diferencias significativas entre las correspondientes eficiencias de remoción.

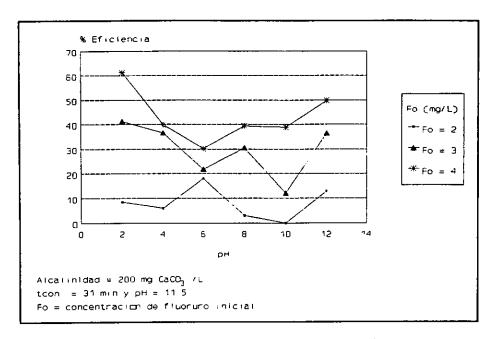


FIG.4.8 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN.

También, en lo que se refiere al efecto del pH se obtiene, como puede observarse en la Figura 4.8, que si las concentraciones iniciales de fluoruros son de 3 o 4 mg/L, la máxima eficiencia de remoción se consigue a un nivel de pH de 2, y de 6, cuando la concentración inicial es de 2 mg/L. No obstante, el análisis estadístico indicó que el pH en ninguno de los niveles estudiados causa efecto significativo sobre la eficiencia de remoción.

Con esta base, se consideró que esta técnica puede operar adecuadamente a los niveles de pH normalmente encontrados en las aguas naturales, sin importar los incrementos de este parámetro que puede causar el acondicionamiento de la alcalinidad requerida por el proceso. También, como podrá constatarse en las correspondientes gráficas del anexo II, se observó un comportamiento similar en las pruebas realizadas con los niveles de alcalinidad restantes (300, 400 y 500 mg/L de CaCO₃); sin embargo, del análisis estadístico se tiene que para la alcalinidad de 300 mg/L la eficiencia de remoción de los fluoruros es independiente de los niveles de pH, no así para las alcalinidades de 400 y 500 mg/L, cuyos resultados muestran

que el mejor nivel de eficiencia se logra operando a pH de 2.

Otro aspecto relevante fue el de estudiar los efectos que causan la alcalinidad y la concentración inicial de fluoruros sobre la eficiencia de remoción, cuando se opera en las mejores condiciones de pH y dosis de sulfato de aluminio determinadas previamente. Los resultados de este trabajo, se muestran en la Figura 4.9, en la que se puede observar que las máximas eficiencias de remoción se pueden obtener operando en el ámbito de alcalinidades de 400 a 500 mg/L, independientemente de la concentración inicial de fluoruros; y del análisis estadístico de los datos se obtiene que no hay diferencias significativas operando entre el ámbito de alcalinidades, también de 400 y 500 mg/L.

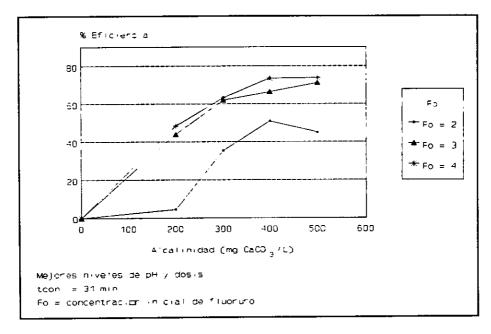


FIG. 4.9 EFECTO DE LA ALCALINIDAD Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN.

Es conveniente recordar que para el ámbito de alcalinidades arriba señalado, el mejor nivel de eficiencia de remoción se obtiene bajo condiciones de pH=2; sin embargo, durante la realización de estas pruebas se observó que a este nivel de pH, no hay formación de flóculos al adicionar el sulfato de aluminio, permaneciendo la muestra de agua cristalina y exenta de sedimentos, pero el análisis químico practicado por el método del electrodo de ión específico, indicó una aparente remoción de fluoruros. Los resultados del estudio de este fenómeno indican que a niveles bajos de pH, el aluminio tiene la capacidad de formar compuestos complejos con los fluoruros, tales como AlF₃⁰, AlF₂⁺, AlF²⁺, AlF₄⁻, AlF₅²⁻ y AlF₆³⁻, compuestos que no son detectados mediante la técnica analítica utilizada. Un fenómeno similar se produce cuando se opera a potenciales de hidrógeno en el ámbito alcalino (pH > 7) en el cual el aluminio se hidroliza, formando compuestos del tipo [Al(OH)²⁺ y Al(OH)₂⁺], una de cuyas características es su capacidad de adsorber a los iones fluoruro.

De acuerdo con lo anterior, el nivel de alcalinidad más idóneo para operar con la técnica nalconda, es el de 300 mg/L y no el de 400 mg/L previamente establecido, ya que además para la alcalinidad de 300 mg/L el mejor nivel de pH se encontró en el ámbito alcalino, lo cual garantiza la hidrolización del aluminio, aspecto deseable para la remoción de los fluoruros.

También, con base en esta observación, habría que estudiar más a fondo la técnica de la alúmina activada, ya que contiene aluminio y entre sus mejores condiciones de operación se determinó pH ácido, lo cual podría favorecer la formación de los complejos mencionados.

En lo que se refiere a los efectos del tiempo de contacto y la concentración inicial de los fluoruros sobre la eficiencia de remoción, los resultados de las pruebas, las cuales se realizaron bajo los mejores niveles de alcalinidad, pH y dosis de alumbre, previamente determinados, se muestran en la Figura 4.10. Por lo que toca al efecto del tiempo de contacto,

en dicha Figura puede notarse que si la concentración inicial de fluoruros es de 3 mg/L, no se logra incrementar la eficiencia de remoción con tiempos de contacto mayores de 60 minutos, y que para las concentraciones iniciales de fluoruros de 2 y 4 mg/L, sucede lo mismo a partir de tiempos de contacto de 30 minutos.

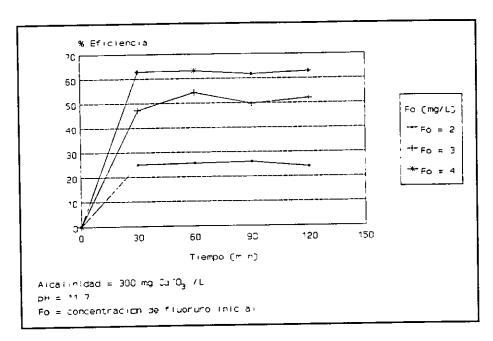


FIG. 4.10 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN.

También en la Figura 4.10, puede observarse que en general, la eficiencia de remoción tiende a incrementarse conforme se aumenta la concentración inicial de fluoruros, de manera independiente al nivel del tiempo de contacto. Lo anterior es lo que se observa aparentemente, ya que los resultados del análisis estadístico muestran que el mejor nivel para el tiempo de contacto es el de 30 minutos ya que a tiempos mayores no se obtienen diferencias significativas en las eficiencias de remoción, independientemente de la concentración inicial

de fluoruros, y que no hay diferencias significativas entre las eficiencias de remoción cuando las concentraciones iniciales de fluoruros son de 3 y 4 mg/L y sí mayores, significativamente, sobre la eficiencia de remoción para una concentración inicial de 2 mg/L.

Con base en lo anterior, para esta técnica, resulta que la mejor eficiencia de remoción se obtiene operando el proceso bajo las siguientes condiciones: pH=11.7; dosis de sulfato de aluminio = 595 mg/L; alcalinidad = 300 mg/L y tiempo de contacto = 30 minutos.

Finalmente, en la Tabla 4.1 se resumen los mejores niveles de operación de los factores (pH, dosis y alcalinidad), para cada proceso estudiado.

TABLA 4.1 MEJORES NIVELES DE OPERACIÓN DE LOS PROCESOS

Técnica	pН	Dosis (mg/L)	Alcalinidad (mg/L de CaCO ₃)
Alúmina	3	5000	-
Carbón	3	5000	
Nalconda	11.7	595 Al ₂ (SO ₄) ₃	300

4.3 Determinación de la técnica más eficiente para la remoción de fluoruros

Dado que los resultados previamente presentados, únicamente indican los mejores niveles de cada uno de los factores involucrados en cada proceso, el siguiente paso fue determinar, mediante pruebas en el laboratorio, la eficiencia de remoción de fluoruros que se puede lograr con cada uno. Para lo anterior se utilizó nuevamente un diseño estadístico experimental bifactorial.

Para ello, se realizó la experimentación usando los niveles de los factores indicados en la Tabla 4.1, y agua con alcalinidad de 300 mg/L de CaCO₃ y una concentración de fluoruros de 4 mg/L. Los resultados de esto se muestran en las gráficas de las Figuras 4.11 y 4.12.

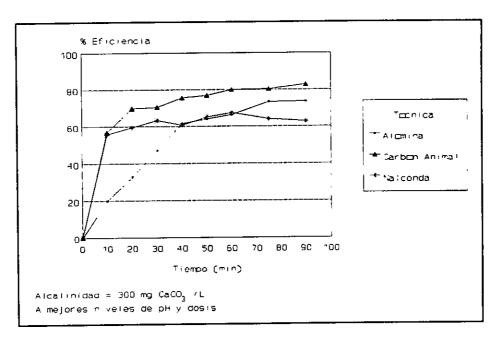


FIG. 4.11 COMPORTAMIENTO DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN EN RELACIÓN AL TIEMPO DE CONTACTO PARA CADA UNO DE LOS PROCESOS ENSAYADOS.

En la primera se muestra el comportamiento de las eficiencias de remoción lograda con cada uno de los procesos en relación al tiempo de contacto. Puede notarse como a los 10 minutos de iniciado el proceso se logran eficiencias de remoción del orden de 55 % en las técnicas del carbón animal y la nalconda y que a partir de dicho tiempo, tales eficiencias tienden a incrementarse paulatinamente (de 55 a 83 % para el carbón y de 55 a 68 % para la nalconda). Algo similar sucede con la técnica de la alúmina activada, cuyo incremento paulatino en la eficiencia (desde 62 hasta 73 %) se produce a partir de los 40 minutos de iniciado el proceso.

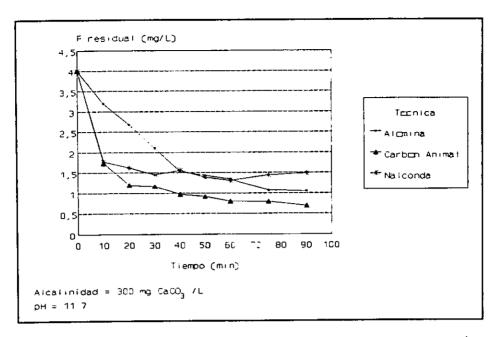


FIG. 4.12 COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL FLUORURO RESIDUAL EN RELACIÓN AL TIEMPO DE CONTACTO PARA CADA UNO DE LOS PROCESOS ENSAYADOS.

Por otra parte, con base en el análisis estadístico de los resultados, se puede decir que no hay cambios significativos en las eficiencias de remoción obtenidas a partir de los 10, 40 y 60 minutos de tiempo de contacto para las técnicas nalconda, carbón animal y alúmina activada, respectivamente.

Otro aspecto de relevancia que conviene señalar es la posibilidad, como puede observarse en la Figura 4.12, de reducir la concentración de los fluoruros con cualquiera de los procesos ensayados, hasta el nivel de 1.5 mg/L o menor que establece la norma para este parámetro (NOM-127-SSA1-1994).

A pesar de no haber realizado pruebas para las concentraciones iniciales de 2 y 3 mg/L de

fluoruros en esta etapa de la experimentación, de las pruebas anteriores puede notarse en los resultados, que pueden conseguirse también concentraciones inferiores a lo establecido en la norma (ver Figuras 4.5, 4.6 y 4.9)

Por otra parte, en el anexo IV se presentan las isotermas de adsorción para la alúmina activada y carbón animal, así como un ejemplo de la cantidad de material adsorbente que sería necesaria para tratar un caudal de agua de 100 L/s con una concentración de fluoruros de 3 mg/L, para reducir esta concentración hasta un nivel de 1.0 mg/L de fluoruros. Mientras que en el anexo V se presenta una curva de calibración del electrodo de ión específico.

4.4 Generación y disposición de lodos

Un aspecto importante que debe considerarse en todo proyecto para el tratamiento del agua, es lo relacionado con la producción y manejo de los lodos. Para el caso de los procesos estudiados, se presenta una estimación de la cantidad de lodos que pueden generarse para cada uno de los procesos ensayados.

Dado que en la técnica nalconda los lodos generados resultan de la reacción entre el alumbre y la alcalinidad presente en el agua, para su estimación se consideró la siguiente reacción:

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 14H_2O$$

Según la estequiometría de la reacción, puede verse que una mol (594.4 g) de sulfato de aluminio produce dos moles de hidróxido de aluminio (156 g), principal constituyente de los lodos. Con esta base y tomando en consideración que las mejores condiciones para operar con

esta técnica se da con un nivel de alcalinidad de 300 mg/L de CaCO₃ y con una dosis de 595 mg/L de Al₂(SO₄)₃, la producción de lodos estimada resulta en 0.1561 kg de Al(OH)₃ / m³ de agua tratada. Es claro, que habría que sumar a esta cantidad el peso de los fluoruros y SST eliminados.

Por otro lado, la literatura consultada (Benefield, et al, 1982) reporta que este tipo de lodos tienen una gravedad específica de 1.011 y un contenido de sólidos de 2 %, por lo que el volumen de lodos generado se estima en 8 L/m³ de agua tratada.

Por lo que toca a la disposición de este tipo de lodos, pueden ser deshidratados y estabilizados para disponerlos en los rellenos sanitarios, ya que no se consideran peligrosos. Otra opción puede ser mezclarlos con cierto tipos de suelos que no permitan la lixiviación del aluminio, es el caso del estudio realizado por Muñoz, 1997.

Para el caso de los procesos de alúmina y carbón la generación de lodos en ambos casos se estima en 5 g / L de agua tratada, más la cantidad eliminada de fluoruros, sin considerar regeneración de los materiales adsorbentes. No obstante, la regeneración de los materiales utilizados en estas técnicas ya ha sido estudiado, por lo tanto la generación de lodos tendrá que realizarse con otros estudios (regeneración) no considerados dentro de los alcances de este trabajo. También su disposición se puede llevar a cabo en rellenos sanitarios.

4.5 Costos de plantas defluoruradoras

Los costos de los sistemas de defluoruración para una instalación con capacidad de 100 L/s, fueron estimados con base en costos de construcción y de operación y mantenimiento reportados por la EPA en 1979, para sistemas de defluoruración que utilizan alúmina activada

y carbón animal. No obstante, para la técnica nalconda como tal, no se encontraron costos; sin embargo, se hizo una estimación de ellos considerando un sistema de coagulación-floculación-sedimentación. De esta manera, en la Tabla 4.2 quedan manifiestos los costos de construcción, de operación y mantenimiento, y el unitario (\$/m³ de agua tratada) para el año de 1998, obtenidos con índices de costos ENR (Engineering News Records). Cabe mencionar, que el costo de construcción se amortizó a 10 años con un 15 % de interés.

TABLA 4.2 COSTOS DE PLANTAS DEFLUORURADORAS CON CAPACIDAD DE $100~\mathrm{L/s}$

PLANTA	COSTO CONSTRUCCIÓN (\$)	COSTO DE OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO (\$/AÑO)	COSTO UNITARIO (\$/m³ de agua tratada)
Carbón Animal	3, 644, 442.07	375, 377.50	0.35
Alúmina Activada	5, 138, 509.34	642, 313.64	0.53
Nalconda	3, 808, 442.00	209, 555.60	0.31

Los costos de construcción incluyen: el equipo (tanques de acero para carbón y alúmina), el medio, tuberías y válvulas, la instalación eléctrica, instrumentación y edificios. Por su parte, los costos de operación y mantenimiento consideran la energía eléctrica, materiales y horashombre.

De los costos estimados, es notable que el proceso nalconda ofrece un costo unitario menor respecto a los de alúmina y carbón; sin embargo, el costo de operación y mantenimiento de este sistema considera una coagulación con dosis de sulfato de aluminio inferiores a las que se utilizaron en las pruebas realizadas en el laboratorio, por ende, no sería extraño encontrar que en la realidad los costos sean mayores. Por su parte, entre los costos unitarios de la

alúmina y del carbón resultó ser menor el del carbón. De acuerdo con lo anterior es posible considerar la técnica con carbón animal como la más económica. Cabe aclarar, que en los costos no se involucran los de disposición o tratamiento de lodos.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo se desprenden las siguientes conclusiones y recomendaciones:

- ♦ Con base en un diseño estadístico experimental y análisis de laboratorio, se probó que con cualquiera de las técnicas: alúmina activada, carbón animal y nalconda, es posible reducir la concentración de fluoruros desde 2-4 mg/L (rango de valores encontrado en algunas fuentes de abastecimiento de la República Mexicana) hasta el nivel de 1.5 mg/L o menor al que establece la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994.
- Las mejores eficiencias de remoción con las técnicas de alúmina activada y carbón animal se consiguen a pH de 3 y dosis de 5000 mg/L, mientras que respecto a los tiempos de contacto, la alúmina requiere 60 minutos y el carbón 40 minutos. Esto ocurre en general para el rango de concentraciones iniciales de 2-4 mg/L.
- ♦ La técnica nalconda consigue las mejores eficiencias de remoción a una alcalinidad de 300 mg/L, pH de 11.7 y tiempo de contacto de 10 minutos, también para el rango de concentraciones de fluoruros de 2-4 mg/L.
- Así mismo, los resultados muestran que la mayor eficiencia de remoción de fluoruros se consigue con la técnica del carbón animal, y luego sin diferencias significativas en las eficiencias de remoción, con las técnicas de la alúmina activada y la nalconda.
- ◆ Dado que las pruebas estadísticas muestran que para cualquiera de los procesos estudiados, al incrementarse la concentración inicial de fluoruros en el agua, la eficiencia de remoción también lo hace, se concluye que aún en aquellos casos en los

que la concentración de fluoruros en el agua sean mayores a 4 mg/L, cualquiera de los procesos será eficiente para su remoción. Sin embargo, habría que realizar las pruebas correspondientes.

- ◆ De las pruebas experimentales realizadas para conocer el efecto del pH sobre la eficiencia de remoción en el proceso nalconda, se concluye que tal parámetro debe mantenerse por arriba de tres unidades, ya que a valores menores, el aluminio forma complejos solubles con los fluoruros que impiden su precipitación.
- ♠ Aunque cualquiera de los procesos estudiados puede usarse para la defluoruración del agua, su selección debe basarse tanto en el contenido inicial de fluoruros, como en la concentración deseada en el efluente; así, si se desea cumplir con lo que estipula la norma para la concentración de fluoruros en un efluente, basta aplicar la técnica nalconda, o la del carbón animal o de la alúmina activada para lograr concentraciones en el efluente de 1 mg/L o menores.
- ♦ El proceso más económico para llevarse a cabo en México resulta ser el del carbón animal.
- ♦ Ya que existe tecnología para la regeneración de los reactivos que se requieren para la aplicación de los procesos estudiados (alúmina y carbón), sería conveniente realizar los estudios de factibilidad correspondientes para su aplicación en México. Esto redundaría en un abatimiento de los costos de operación de cada proceso, principalmente en las grandes plantas potabilizadoras.
- ♦ Se recomienda hacer pruebas piloto con aguas naturales con la técnica de carbón

BIBLIOGRAFÍA

- Adler H., Klein G. and Lindsay, F.K. "Removal of Fluorides from Potable Water by Tricalcium Phosphate". Industrial and Engineering Chemistry. 30(2): 163-165. February, 1938.
- APHA-AWWA-WEF. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 19th edition, 1995.
- AWWA. "Water Quality and Treatment". Fourth edition. McGraw-Hill, Inc; 1990.
- Bargalló Modesto. "Tratado de química inorgánica". Ed. Porrúa, S.A. México, D.F., 1962.
- Benefield, D. Larry; Judkins, J.F. and Weand, B.L. "Process chemistry for water and wastewater treatment". Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 07632; 1982.
- Berendeeva, N.L.; Vakhnin, I.G. and Goronovskii, I.T. "Use of Type A-1 Activated Aluminum Oxide for Defluoridation of Water". Soviet Journal of Water Chemistry and Technology. 7(3): 121-123, 1985.
- Bishop, P.L. and Sansoucy George. "Fluoride Removal from Drinking Water by Fluidized Activated Alumina Adsorption". *Journal AWWA*. 554-559. October, 1978.
- Boruff, C.S.; Buswell, A.M. and Upton, W.V. "Adsorption of Fluoride from Salts by Alum Floc". Industrial and Engineering Chemistry. 29(10): 1154, 1937.

- Boruff, C.S. "Removal of Fluorides from Drinking Waters". Industrial and Engineering Chemistry. 26(1):69-71. January, 1934.
- Comisión Nacional del Agua, CNA. "Anteproyecto para Fluorizar el Agua Potable en el Estado de Baja California". 1984.
- Commins, B.T. "Controlling Fluoride Levels: A Literature Review". Organización Mundial de la Salud, OMS.,1986.
- Culp, R.L. and Stoltenberg, H.A. "Fluoride Reduction at La Crosse, Kan". Journal AWWA. 423-431. March, 1958.
- Choi, W.W. and Chen, K.V. "The Removal of Fluoride from Waters by Adsorption".

 Journal AWWA. 562-570. October, 1979.
- Duran C. Carmen. "Fluoración en Abastecimiento de Agua Potable". Tesis de licenciatura, Fac. Química, UNAM. México, D.F., 1980.
- EPA. "Estimating water treatment costs". Volume 2. Cost curves applicable to 1 to 200 MGD treatment plants. U. S. Department of commerce. National technical information service. Santa Ana, Ca. Aug., 1979.
- Guía de la Industria Química. Productos Químicos. Informática Cosmos, S.A. de C.V. México, D.F., 1991.

- Heredia D. M. Subgerencia de potabilización en la CNA. Información personal en Sánchez Azcona 1723, 9º piso. Col. del Valle. México, D. F. 1997.
- Iturbe A. Rosario. "Riesgo de Contaminación al Subsuelo y al Acuífero en la Zona del Exlago de Texcoco por la Disposición de Lodos Provenientes de las Aguas Tratadas del Gran Canal". Informe Interno. Instituto de Ingeniería, UNAM. Noviembre, 1995.
- Joh De Zuane, P.E. "Handbook of Drinking Water Quality. Standards and Controls".

 Van Nostrand Reinhold. N.Y., 1990.
- Komandenko, V.M. "Water Defluorination with Aluminum Phosphate Sludge". Soviet Journal of Water Chemistry and Technology. 11(5): 114-115, 1989.
- Koval'chuk, L.I. "Use of Silica Gel Sludge for Water Defluorination". Soviet Journal of Water Chemistry and Technology. 11(7): 58-61, 1989.
- Mac Intire, W.H. and Hammond, J.W. "Removal of Fluorides from Natural Waters by Calcium Phosphates". Industrial and Engeenering Chemistry. 30(2): 160-162. February, 1938.
- Maier, F.J. "Defluoridation of Municipal Water Supplies". Journal AWWA. 879-888. August, 1953.
- Maier, F.J. "Fluoruración del Agua Potable". OPS/OMS. Ed. Limusa. Washington, D.C.,

- McKee, R.H. and Johnston, W.S. "Removal of Fluoride from Drinking Water". Industrial and Engeenering Chemistry. 26(8): 849-850, 1934.
- Molina Gustavo E. "Curso sobre Remoción de Flúor y Arsénico de las Aguas para Consumo Humano". Centro Ecológico Hombre y Salud OPS/OMS. México, 1987.
- Montgomery Douglas C. "Diseño y Análisis de Experimentos". Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C.V. México, D.F., 1991.
- Muñoz Nava H. "Lixiviación de aluminio en lechos de disposición de lodos". Tesis de Maestría en Ingeniería (Ambiental). Facultad de Ingeniería, División de Estudios de Posgrado, UNAM. México, 1997.
- D. O. F. "NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental, Agua para Uso y Consumo Humano-Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que debe Someterse el Agua para su Potabilización". Publicada el 18 de enero de 1996.
- Organización Panamericana de la Salud y la Organización Mundial de la salud. "Curso de Fluoruración: Eliminación parcial del Fluoruro y del Arsénico del Agua Potable". Washington, D.C., E.U.A, 1977.
- Pavoni, J. L. "Handbook of water quality managment planning". Van Nostrand Reinhold Company. U. S. A., 1977.

- Poladyan, V.E.; Avlasovich, L.M. and Andrianov, A.M. "Use of Shellrock Treated by Aluminum Sulfate in Water Defluorination". Soviet Journal of Water Chemistry and Technology. 15(9): 35-37, 1993.
- Portillo L. Lilia. "Estudio Estadístico de la Deterinación de Fluoruros en Agua Potable por Espectrofotometría en el Visible". Tesis, Fac. Química. México, 1992.
- Rubel Jr. F. and Woosley, R.D. "The Removal of Excess Fluoride from Drinking Water by Activated Alumina". *Journal AWWA*. January, 1979.
- Savinelli, E.A. and Black, A.P. "Defluoridation of Water with Activated Alumina".

 Journal AWWA. January, 1958.
- Sociedad Mexicana de Salud Pública y la Organización Panamericana de la Salud. "Informe del curso sobre Remoción de Flúor y Arsénico". Cd. de Aguascalientes, Ags., del 26 al 30 de mayo de 1985.
- Sposito Garrison. "The Environmental Chemistry of Aluminum". Second Edition. CRC Press, Boca Raton. Florida, 1996.
- Stewart, J.C. "Drinking Water Hazards: How to know if there are toxic chemicals in your water and what to do if there are". Hiram, Ohio, 1990.
- Tebutt, T.H.V. "Fundamentos de Control de la Calidad del Agua". Ed. Limusa, 3ª edición.

Versión española. México, 1990.

- The Merck Index. "An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals". Published by Merck & Co., Inc. RAHWAY. Eleventh edition. N. Y. USA, 1989.
- Thompson J. and Mc Garvey, F.X. "Ion-Exchange Treatment of Water Supplies". *Journal AWWA*. February, 1953.
- Trelles, R.A.; Larghi Américo y Paéz, J.P. "El Problema Sanitario de las Aguas Destinadas a la Bebida Humana con Contenidos Elevados de Arsénico, Vanadio y Flúor". Universidad de Buenos Aires, Argentina. Instituto de Ingeniería Sanitaria, 1970.
- Universidad Autónoma de Puebla. "Curso sobre Fluoruración de los Abastecimientos de Agua Potable". Lab. de Ingeniería Sanitaria, 1976.
- Wu Yeun C. and Nitya Anan. "Water Defluoridation with Activated Alumina". Journal of the Environmental Enginneering Division. 357-367. April, 1979.

ANEXO I
Valores Promedio De Los Resultados Obtenidos

A. 1 EFECTO DEL pH Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS

Tiempo de			pl	Н		
contacto (min)	3	4	5	6	7	8
0	4	4	4	4	4	4
10	3.49	3.37	3.48	3.37	3.60	3.54
20	2.90	3.21	3.72	3.43	3.54	3.72
30	2.88	2.91	3.21	3.32	3.38	3.05
40	2.64	2.86	3.42	3.44	3.31	3.54
50	2.54	2.77	2.92	3.27	2.86	2.94
60	2.26	2.90	2.95	3.15	3.31	3.26
90	1.99	2.61	3.06	2.86	3.05	2.85
120	1.85	2.47	3.10	2.85	3.29	2.72

Técnica: Alúmina Activada. Dosis: 3000 mg/L.

A. 2 EFECTO DEL pH Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS

Tiempo de		рН							
contacto (min)	3	4	5	6	7	8			
0	0	0	0	0	0	0			
10	12.75	15.73	12.9	11.47	9.88	11.47			
20	27.58	19.65	6.9	14.22	11.47	6.88			
30	28.0	27.15	19.72	16.97	15.47	23.65			
40	33.92	28.48	14.40	14.07	17.13	11.38			
50	36.42	30.82	27.07	18.28	28.57	26.47			
60	43.42	27.53	26.15	21.23	17.15	18.47			
90	50.17	34.67	23.57	28.53	23.73	28.65			
120	53.75	38.32	22.45	28.65	17.73	31.92			

Técnica: Alúmina Activada. Dosis: 3000 mg/L

A. 3 EFECTO DE LA DOSIS Y EL TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS

Tiempo de			Dosis (g/L)		
contacto (min)	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0
0	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
10	3.85	3.55	3.26	3.31	2.84
20	3.62	3.79	3.10	3.15	2.72
30	3.85	3.55	3.11	2.90	2.96
40	3.84	3.10	3.00	2.90	2.91
50	3.79	3.31	3.16	2.25	2.22
60	3.55	3.26	2.95	2.85	2.27
90	3.85	3.54	3.05	2.74	2.06
120	3.79	3.20	2.62	1.89	1.41

Técnica: Alúmina Activada. pH = 5.5

A. 4 EFECTO DE LA DOSIS Y EL TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS.

Tiempo de		Dosis (mg/L)							
contacto (min)	500	1000	3000	5000	7000				
0	0	0	0	0	0				
10	3.7	11.10	18.43	17.10	28.93				
20	9.53	5.27	22.50	21.17	32.00				
30	3.7	11.27	22.23	27.43	25.93				
40	4.03	22.43	25.00	27.50	27.20				
50	5.28	17.10	20.93	43.77	44.50				
60	11.10	18.43	26.17	28.67	43.13				
90	3.7	11.33	23.80	31.53	48.43				
120	5.27	20.00	34.4	52.63	64.83				

Técnica: Alúmina Activada. pH = 5.5

A. 5 EFECTO DE LA DOSIS Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. A pH DE 3 Y TIEMPO DE CONTACTO DE 90 MINUTOS

Fluoruro		Dosis (mg/L)						
Inicial (mg/L)	0	500	1000	3000	5000	7000		
2	2.00	1.97	1.67	1.51	1.51	1.48		
3	3.00	2.45	2.33	1.88	1.49	1.55		
4	4.00	3.65	3.06	1.96	1.45	1.33		

Técnica: Alúmina Acivada.

A. 6 EFECTO DE LA DOSIS Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. A pH DE 3 Y TIEMPO DE CONTACTO DE 90 MINUTOS

Fluoruro		.)			
Inicial (mg/L)	500	1000	3000	5000	7000
2	1.5	16.5	24.5	24.5	26.0
3	18.3	22.3	37.3	50.3	48.3
4	8.75	23.5	51.0	63.75	66.75

Técnica: Alúmina Activada.

A. 7 EFECTO DEL pH Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS

Tiempo de			pН			
contacto (min)	3	4	5	6	7	8
0	4	4	4	4	4	4
10	0.78	1.25	1.54	1.60	1.76	1.79
20	0.44	1.84	1.47	1.58	2.47	1.86
30	0.44	1.63	1.76	1.93	1.62	1.69
40	0.40	1.33	1.34	1.52	2.16	2.00
50	0.30	0.98	1.28	1.84	1.37	1.29
60	0.38	0.88	1.41	1.32	1.42	1.55
90	0.27	0.84	1.65	1.34	1.21	1.42
120	0.34	0.81	0.88	1.24	1.25	1.09

Técnica: Carbón Animal. Dosis = 3000 mg/L

A. 8 EFECTO DEL pH Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN

Tiempo de			pl	Н		
contacto (min)	3	4	5	6	7	8
0	0	0	0	0	0	0
10	80.33	68.70	61.47	60.63	56.07	55.30
20	88.93	54.03	63.27	60.53	38.17	53.57
30	88.90	59.33	56.07	57.83	59.50	57.77
40	90.13	61.20	66.37	61.87	45.97	49.93
50	92.33	75.57	67.93	53.87	65.73	67.67
60	90.43	77.93	64.80	67.47	64.5	61.27
90	93.10	79.13	58.80	66.53	69.70	64.57
120	91.5	79.73	78.00	68.87	68.73	72.70

Técnica: Carbón Animal. Dosis = 3000 mg/L

A. 9 EFECTO DE LA DOSIS Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS

Tiempo de			Dosis (g/L))	
contacto (min)	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0
0	4	4	4	4	4
10	3.54	2.87	2.04	1.43	0.74
20	3.60	3.11	1.52	0.93	1.32
30	3.33	3.08	1.36	0.76	0.48
40	3.84	2.90	1.41	0.71	0.59
50	3.43	2.80	1.16	0.51	0.34
60	3.49	2.90	1.56	0.54	0.31
90	3.26	2.55	1.33	0.55	0.27
120	3.49	2.52	1.19	0.77	0.42

Técnica: Carbón Animal. pH = 5.5

A. 10 EFECTO DE LA DOSIS Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS

Tiempo de		E	osis (mg/L)	
contacto (min)	500	1000	3000	5000	7000
0	0	0	0	0	0
10	11.47	28.33	48.93	64.13	81.57
20	9.90	22.23	61.87	76.80	67.10
30	16.70	23.00	66.00	81.00	87.87
40	4.03	27.52	64.60	82.23	85.30
50	14.17	29.87	71.00	87.17	91.87
60	12.61	27.47	61.03	86.30	92.13
90	18.55	36.57	66.80	86.07	93.13
120	12.67	36.90	70.27	80.70	89.6

Técnica: Carbón Animal. pH = 5.5

A. 11 EFECTO DE LA DOSIS Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. A pH DE 3 Y TIEMPO DE CONTACTO DE 20 MINUTOS.

Fluoruro			Dosis ((mg/L)		
Inicial (mg/L)	0	500	1000	3000	5000	7000
2	2.00	1.79	1.67	0.99	0.87	0.93
3	3.00	2.87	2.61	1.67	0.64	0.72
4	4.00	3.37	2.83	1.35	0.58	0.47

Técnica: Carbón Animal

A. 12 EFECTO DE LA DOSIS Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. A pH DE 3 Y TIEMPO DE CONTACTO DE 20 MINUTOS.

Fluoruro	Dosis (mg/L)							
Inicial (mg/L)	500	1000	3000	5000	7000			
2	19.83	32.33	38.83	58.33	63.83			
3	29.77	59.30	61.20	75.33	66.97			
4	41.17	64.03	76.87	82.93	82.33			

Técnica: Carbón Animal.

A. 13 EFECTO DE LA DOSIS DE Al₂(SO₄)₃ Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 200 mg CaCO₃/L.

Fluoruro	Dosis (mg/L)									
Inicial (mg/L)	0	395	415	435	455	475	495			
2	2	1.54	1.90	1.16	1.87	1.63	1.16			
3	3	0.97	1.70	1.42	0.97	1.20	1.37			
4	4	1.57	1.54	1.83	2.06	1.96	1.70			

Técnica: Nalconda. pH = 11.5

A. 14 EFECTO DE LA DOSIS DE $Al_2(SO_4)_3$ Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 200 mg CaCO $_3$ /L.

Fluoruro		Dosis (mg/L)									
Inicial.	0	395	415	435	455	475	495				
2	0.00	23.0	10.3	42.5	9.8	18.0	42.5				
3	0.00	67.8	43.3	52.8	67.8	59.8	54.1				
4	0.00	60.7	61.8	54.0	48.5	51.2	57.2				

Técnica: Nalconda. pH = 11.5

A. 15 EFECTO DE LA DOSIS DE $Al_2(SO_4)_3$ Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 300 mg CaCO $_3$ /L.

Fluoruro	Dosis (mg/L)								
Inicial (mg/L)	0	595	625	655	685	715	745		
2	2	0.97	0.83	0.80	0.89	0.93	0.80		
3	3	1.13	0.66	0.78	0.69	1.70	0.89		
4	4	0.92	0.92	0.93	0.95	1.30	0.84		

Técnica: Nalconda. pH = 11.6

A. 16 EFECTO DE LA DOSIS DE Al₂(SO₄)₃ Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 300 mg CaCO₃/L.

Fluoruro	Dosis (mg/L)								
Inicial (mg/L)	595	625	655	685	715	745			
2	51.50	61.17	60.00	55.33	55.17	60.17			
3	62.47	78.00	74.00	77.00	76.67	70.30			
4	77.17	76.93	76.70	76.07	67.57	78.83			

Técnica: Nalconda. pH = 11.6

A. 17 EFECTO DE LA DOSIS DE Al₂(SO₄)₃ Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 400 mg CaCO₃/L.

Fluoruro	Dosis (mg/L)									
Inicial (mg/L)	0	790	830	870	910	950	990			
2	2	0.95	1.20	1.05	1.34	1.28	1.07			
3	3	1.44	1.10	0.84	1.12	0.97	1.14			
4	4	1.06	1.21	0.95	1.07	0.93	0.89			

Técnica: Nalconda. pH = 11.9

A.18 EFECTO DE LA DOSIS DE $Al_2(SO_4)_3$ Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 400 mg $CaCO_3/L$.

Fluoruro		Dosis (mg/L)								
Inicial (mg/L)	790	830	870	910	950	990				
2	52.67	39.83	47.50	33.00	35.83	46.67				
3	51.97	63.30	72.00	62.53	67.53	61.87				
4	73.47	69.63	76.13	73.17	76.67	77.67				

Técnica: Nalconda pH = 11.9

A. 19 EFECTO DE LA DOSIS DE $Al_2(SO_4)_3$ Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 500 mg $CaCO_3/L$.

Fluoruro	Dosis (mg/L)									
Inicial (mg/L)	0	990	1040	1090	1140	1190	1240			
2	2	1.11	1.10	1.08	1.16	1.06	0.89			
3	3	1.02	1.11	0.90	0.98	1.09	0.91			
4	4	1.09	0.93	0.92	1.04	0.89	1.01			

Técnica: Nalconda. pH = 12.1

A. 20 EFECTO DE LA DOSIS DE Al₂(SO₄)₃ Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 500 mg CaCO₃/L.

Fluoruro		Dosis (mg/L)							
Inicial (mg/L)	990	1040	1090	1140	1190	1240			
2	44.66	45.00	46.16	42.00	48.33	55.33			
3	65.86	62.86	70.00	67.43	63.76	69.76			
4	72.70	76.76	77.06	73.83	77.80	74.63			

Técnica: Nalconda. pH = 12.1

A. 21 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 200 mg CaCO $_3$ /L.

Fluoruro	рН							
Inicial (mg/L)	2	4	6	8	10	12		
2	1.83	1.88	1.64	1.94	2.0	1.74		
3	1.76	1.83	2.35	2.08	2.64	1.91		
4	1.55	2.40	2.79	2.42	2.44	2.01		

Técnica: Nalconda. Dosis = 395 mg/L de Al₂(SO₄)₃

A. 22 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 200 mg CaCO₃/L.

Fluoruro		pН							
Inicial (mg/L)	2	4	6	8	10	12			
2	8.50	6.00	18.00	3.00	0.00	13.00			
3	41.20	36.53	21.76	30.53	12.10	36.43			
4	61.30	39.93	30.16	39.36	38.83	49.80			

Técnica: Nalconda. Dosis = 395 mg/L de Al₂(SO₄)₃

A. 23 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 300 mg CaCO₃/L.

Fluoruro	рН							
Inicial (mg/L)	2	4	6	8	10	12		
2	1.97	1.83	1.77	1.83	1.88	2.0		
3	1.57	2.64	2.18	2.45	2.20	2.53		
4	1.75	1.99	2.67	2.51	2.55	1.93		

Técnica: Nalconda. Dosis = 595 mg/L de Al₂(SO₄)₃

A. 24 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 300 mg CaCO₃/L.

Fluoruro	рН						
Inicial (mg/L)	2	4	6	8	10	12	
2	1.50	8.50	11.50	8.50	6.00	0.00	
3	47.77	12.10	27.30	18.20	41.53	15.67	
4	56.20	50.37	33.30	37.20	36.13	51.73	

Técnica: Nalconda. Dosis = 595 mg/L de Al₂(SO₄)₃

A. 25 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 400 mg $CaCO_3/L$.

Fluoruro	рН					
Inicial (mg/L)	2	4	6	8	10	12
2	0.83	1.97	1.97	1.91	1.79	2.00
3	1.08	1.83	2.17	1.82	2.26	2.82
4	1.14	1.37	1.69	1.63	2.01	2.53

Técnica: Nalconda. Dosis = 790 mg/L de Al₂(SO₄)₃

A. 26 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 400 mg CaCO $_3$ /L.

Fluoruro			p	Н		
Inicial (mg/L)	2	4	6	8	10	12
2	58.50	1.50	1.50	4.50	10.33	0.00
3	64.10	39.10	27.53	39.43	24.77	6.10
4	71.53	65.73	57.63	59.23	49.80	36.70

Técnica: Nalconda. Dosis = 790 mg/L de Al₂(SO₄)₃

A. 27 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 500 mg $CaCO_3/L$.

Fluoruro	рН						
Inicial (mg/L)	2	4	6	8	10	12	
2	0.67	1.15	1.31	1.24	1.21	1.55	
3	0.65	1.24	1.14	1.45	1.22	1.82	
4	0.65	1.32	1.28	1.23	1.29	1.93	

Técnica: Nalconda. Dosis = 990 mg/L de Al₂(SO₄)₃

A. 28 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD DE 500 mg CaCO $_3$ /L.

Fluoruro	рН						
Inicial (mg/L)	2	4	6	8	10	12	
2	66.33	42.50	34.33	38.00	39.33	22.50	
3	78.43	58.67	61.87	52.43	59.20	39.20	
4	83.70	67.03	68.07	69.23	67.83	51.83	

Técnica: Nalconda. Dosis = 990 mg/L de Al₂(SO₄)₃

A. 29 EFECTO DE LA ALCALINIDAD Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS

Fluoruro	Alcalinidad (mgCaCO ₃ /L)					
Inicial (mg/L)	200	300	400	500		
2	1.91	1.29	0.98	1.10		
3	1.68	1.14	1.01	0.87		
4	2.06	1.47	1.06	1.05		

Técnica: Nalconda. A pH y dosis de alumbre óptimos

A. 30 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS

Fluoruro Inicial (mg/L)	Tiempo de Contacto (min)					
	30	60	90	120		
2	1.50	1.49	1.48	1.52		
3	1.58	1.37	1.51	1.44		
4	1.48	1.47	1.53	1.48		

Técnica: Nalconda. A pH y dosis de alumbre óptimos

A. 31 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS

Fluoruro		Tiempo de Contacto (min)						
Inicial (mg/L)	0	30	60	90	120			
2	0	25.0	25.5	26.0	24.0			
3	0	47.3	54.3	49.7	52.0			
4	0	63.0	63.25	61.75	63.0			

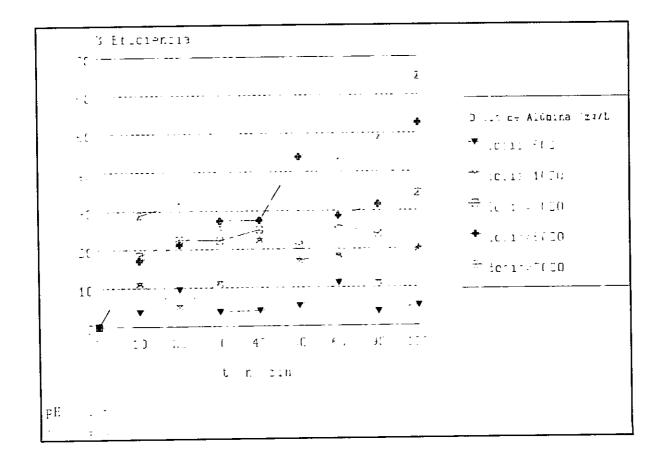
Técnica: Nalconda. Alcalinidad = 300 mg/L de CaCO₃. pH y dosis de alumbre óptimos.

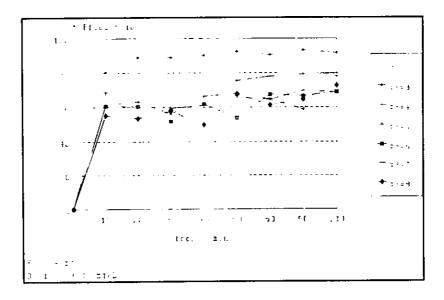
A. 32 EFECTO DE LA TÉCNICA EN SUS MEJORES CONDICIONES Y EL TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS

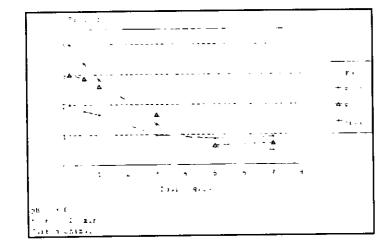
Tiempo de	Técnica				
contacto (min)	Alúmina	Carbón Animal	Técnica de la Nalconda		
0	4	4	4		
10	3.20	1.73	1.77		
20	2.68	1.20	1.62		
30	2.11	1.17	1.46		
40	1.53	0.98	1.56		
50	1.43	0.92	1.39		
60	1.34	0.80	1.31		
75	1.07	0.79	1.44		
90	1.05	0.69	1.49		

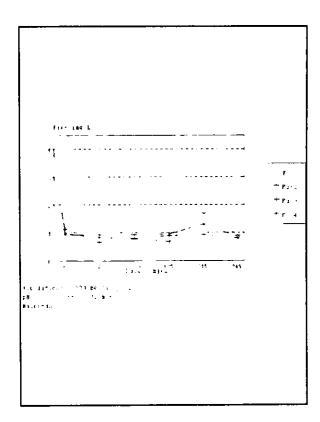
ANEXO II Gráficos de los resultados obtenidos

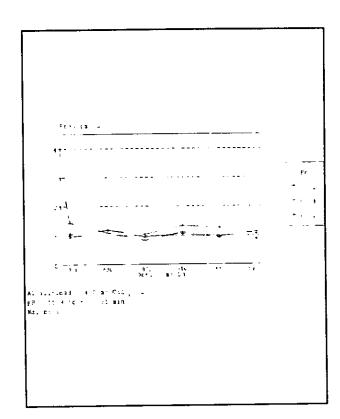
Free (I4.1)	
Andrew Communication and the second s	
	Ft
▼	Fc
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	₹ Fc · :
·	* -+- Fc - 4
1	
1 3 4 5	
Devise of the	
j;; 3 1	
promote 9d min To mina de la al III, a fivada	

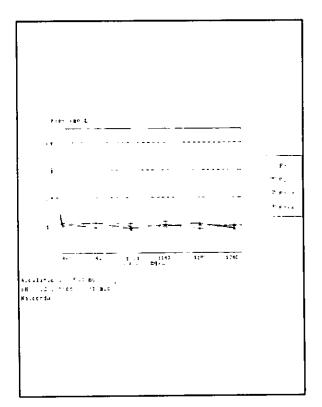






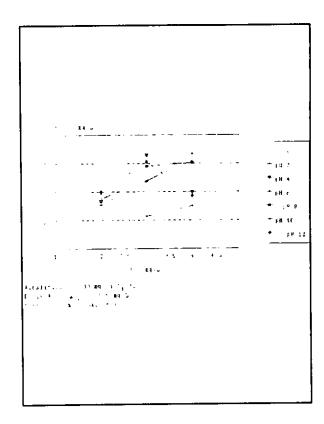


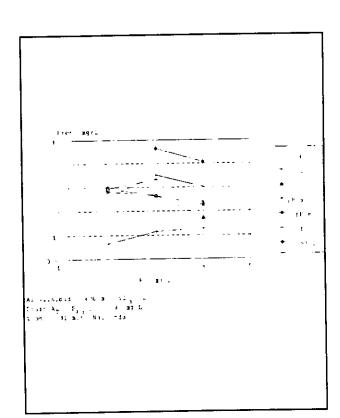


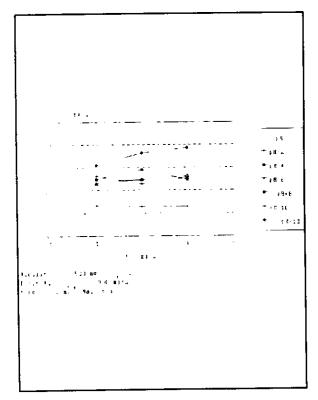


:

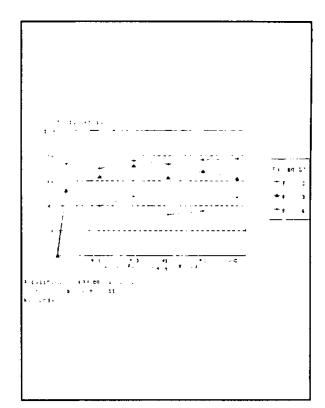
.

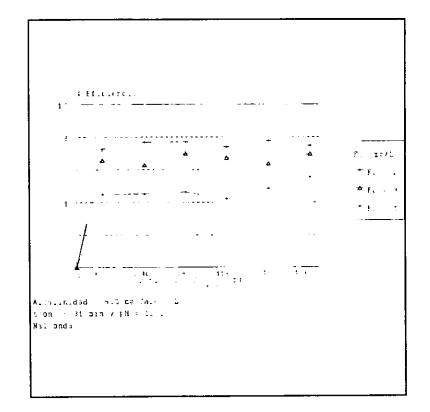




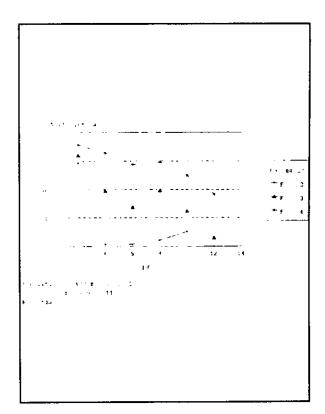


ſ





2



Authorized d = m Titt lauty Living 3t aim x FM = 1.

Pres (mg 1	
<u> </u>	Fo
	* For I
A	♣ Fo=s
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	interpretation of the second
) 10 700 ±00 400 900 900	
Alcalinias is led	
A mer r s hiveles se pE 2 d sis tron = fi min Noticula	

;

:

Ries my Di			_	
 •				
				<u>-</u>
				Fc I
				— Fc - 3
*************************************		<u> </u>		-+- Fc - +
		1.0	15	
	ton min			
A me of livel de pH v dus Al alfinidad o PDI mg CaCC Nalocods				

ANEXO III

Análisis de Varianza de los Datos Obtenidos

C.1 EFECTO DE LA DOSIS Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Tiempo de Contacto	2612.4922	7	373.432	2.75	2.06
Dosis	100153.302	4	25038.325	184.70	2.49
Interaccion	2159.8073	28	77.1360	0.57	1.60
Егтог	10844.7056	80	135.5588		
Total	115770.307	119			

Técnica: Carbón Animal.

C.2 EFECTO DE LA DOSIS Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. " ANOVA ".

BE TEOGRAMO.						
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla	
Fo	2.1244	2	1.0622	54.39	3.32	
Dosis	30.8738	4	7.7184	395.21	2.69	
Interaccion	5.2400	8	0.655	33.54	2.27	
Егтог	0.5859	30	0.01953			
Total	38.8241	44				

Técnica: Carbón Animal.

C. 3 EFECTO DE LA DOSIS Y EL TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tablas
Tiempo de contacto	4.1783	7	0.5969	2.78	2.15
Dosis	160.3022	4	40.0755	186.48	2.50
Interaccion	3.4774	28	0.1242	0.58	1.63
Error	17.1898	80	0.2149		
Total	185.1477	119			

Técnica: Carbón Animal.

C. 4 EFECTO DEL pH Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. " ANOVA ".

					
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tablas
Tiempo de contacto	123.3037	8	15.4130	102.68	2.02
pH	22.7780	5	4.5556	30.35	2.29
Interacción	8.591	40	0.2148	1.43	1.55
Error	16.2139	108	0.1501		
Total	170.8866	161			

Técnica: Carbón Animal.

C. 5 EFECTO DEL pH Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS. " ANOVA ".

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrados	Fo	F _{0.05} (tablas)
tcon.	6926.6436	7	989.52	13.5	2.13
pН	6078.8477	5	1215.77	16.6	2.33
Interacción	2477.6409	35	70.79	0.97	1.59
Error	7035.2317	96	73.28		
Total	22518.3639	143			

Técnica: Alúmina Activada.

C. 6 EFECTO DE LA DOSIS Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Fo	4.9817	2	2.4908	26.302	3.32
Dosis	7.5724	4	1.8931	19.99	2.69
Interacción	6.3061	8	0.7883	8.32	2.27
Еггог	2.8403	30	0.0947		
Total	21.7005	44			

Técnica: Alúmina Activada.

C. 7 EFECTO DE LA DOSIS Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tablas
Tiempo de contacto	17.9666	8	2.2458	91.66	2.06
Dosis	23.9705	4	5.9926	244.59	2.49
Interacción	9.20868	32	0.2878	11.75	1.60
Error	2.2041	90	0.0245		
Total	48.9416	134			

Técnica: Alúmina Activada.

C. 8 EFECTO DEL pH Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tablas	
Tiempo de contacto	31.2611	8	3.4734	31.8953	2.04	
pН	38.3598	5	7.6720	70.4499	2.31	
Interacción	10.7478	40	0.2687	2.4674	1.56	
Error	11.7632	108	0.1089			
Total	92.1319	161				

Técnica: Alúmina Activada.

C. 9 EFECTO DE LA ALCALINIDAD Y CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Fo	4900.5017	2	2450.2508	8.25	3.4
Alcalinidad	7167.5253	3	2384.1751	8.05	3.01
Interaccion	1834.5472	6	305.7579	1.03	2.51
Error	7126.2533	24	296.9272		
Total	21028.8275	35			

Técnica: Nalconda.

C. 10 EFECTO DE LA ALCALINIDAD Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. " ANOVA ".

					1
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Fo	0.22335	2	0.1117	0.4339	3.40
Alcalinidad	6.0502	3	2.0167	7.8349	3.01
Interacción	1.2243	6	0.20405	0.7927	2.51
Error	6.177	24	0.2574		
Total	13.6749	35			

C. 11 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Fo	13151.420	2	6575.71	26.37	3.28
рН	1178.6017	5	235.72	0.94	2.48
Interacción	3744.5522	10	374.45	1.50	2.3
Error	8975.76	36	249.33		
Total	27050.335	53			

Técnica: Nalconda, Alcalinidad 300 mg CaCO₃/L.

C. 12 EFECTO DE LA DOSIS Y CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Fo	3558.2292	2	1779.11	13.13	3.28
Dosis	405.172	5	81.03	0.60	2.48
Interacción	575.1264	10	57.51	0.42	2.3
Error	4878.8733	36	135.52		
Total	9417.4009	53			

Técnica: Nalconda, Alcalinidad 300 mg CaCO₃/L .

C. 13 EFECTO DE LA DOSIS Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Fo	12498.01	2	6249.005	45.61	3.28
Dosis	1288.4889	5	257.70	1.88	2.48
Interacción	2837.0544	10	283.7054	2.07	2.13
Error	4932.644	36	137.0179		
Total	21556.1933	53			

Técnica: Nalconda, Alcalinidad 200 mg CaCO₃/L .

C. 14 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Fo	1.5496	2	0.7748	5.57	3.40
Tiempo de contacto	0.1685	3	0.05617	0.4	3.01
Interacción	0.6731	6	0.1122	0.81	2.51
Error	3.3399	24	0.1392		
Total	5.7311	35			

C. 15 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD 500 mg CaCO₃/L."ANOVA".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Fo	0.0808	2	0.0404	0.1652	3.275
рН	5.5873	5	1.1175	4.5705	2.49
Interacción	0.3465	10	0.0346	0.1415	2.2
Error	8.8022	36	0.2445		
Total	14.8168	53			

Técnica: Nalconda.

C. 16 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD 400 mg CaCO₃/L."ANOVA".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Fo	0.802137	2	0.4011	2.32	3.275
pН	9.994787	5	1.9989	11.56	2.49
Interacción	1.77153	10	0.1771	1.02	2.2
Error	6.22414	36	0.1729		
Total	18.79259	53			

C. 17 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD 300 mg CaCO₃/L."ANOVA".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Fo	1.6230	2	0.8115	3.27	3.275
pН	1.49796	5	0.2996	1.21	2.49
Interacción	3.10898	10	0.3109	1.26	2.12
Error	8.9087	36	0.2475		
Total	15.13874	53			

Técnica: Nalconda.

C. 18 EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD 200 mg CaCO₃/L."ANOVA".

					1
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Fo	1.6924	2	0.8462	2.44	3.275
pН	2.5951	5	0.51902	1.49	2.49
Interacción	2.1807	10	0.21807	0.63	2.12
Error	12.5028	36	0.3473		
Total	18.971	53			

C. 19 EFECTO DE LA DOSIS Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD 500 mg CaCO₃/L. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tablas
Fo	0.4789	2	0.23945	9.655	3.23
Dosis.	30.4917	6	5.08195	204.91	2.34
Interacción	5.8013	12	0.4834	19.49	2.00
Error	1.0413	42	0.0248		
Total	37.8132	62			

Técnica: Nalconda.

C. 20 EFECTO DE LA DOSIS Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD 400 mg CaCO $_3$ /L. " ANOVA ".

REMOCION DE PLOOKOKOS. ALCAEMADAD 100 mg 000 3								
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tablas			
Fo	0.3329	2	0.1664	2.81	3.23			
Dosis	28.4903	6	4.7484	80.67	2.34			
Interacción	6.5950	12	0.5496	9.27	2.00			
Error	2.4918	42	0.0593					
Total	37.91	62						

C. 21 EFECTO DE LA DOSIS Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD 300 mg CaCO $_3$ /L. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tablas
Fo	1.6384	2	0.8192	0.7313	3.23
Dosis	34.8232	6	5.8039	5.1811	2.34
Interacción	5.2515	12	0.4376	0.3906	2.00
Error	47.0496	42	1.1202		
Total	88.7627	62			

Técnica: Nalconda.

C. 22 EFECTO DE LA DOSIS Y CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. ALCALINIDAD 200 mg CaCO₃/L. " ANOVA ".

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tablas
Fo	2.2867	2	1.1433	7.23	3.29
Dosis	0.7022	5	0.1404	0.888	2.48
Interacción	2.5170	10	0.2517	1.59	2.13
Error	4.7431	36	0.1581		
Total	10.2490	53			

C. 23 EFECTO DE LA TÉCNICA Y TIEMPO DE CONTACTO SOBRE LA REMOCIÓN DE FLUORUROS. " ANOVA ".

	-				
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Media cuadrados	Fo	Fo tabla
Técnica	7.1832	2	3.5916	110.51	3.2
Tiempo de contacto	10.6242	7	1.5177	46.70	2.22
Interacción	5.2117	14	0.3723	11.45	1.89
Error	1.5597	48	0.0325		
Total	24.5788	71			

Técnica: Técnica más eficiente.

EJEMPLO DE APLICACIÓN DEL MÉTODO DE "DUNCAN".

Como ejemplo de la aplicación del método de comparaciones múltiples de Duncan, a continuación se presenta el método aplicado a el nivel de tiempo de contacto de 90 minutos en el caso de la alúmina activada al observar el efecto del pH y tiempo de contacto sobre la eficiencia de remoción de fluoruros. Las observaciones a este tiempo de contacto en orden ascendente son:

$$\hat{y}_{73} = 23.57 (pH=5)$$

$$\hat{y}_{75} = 23.73 \text{ (pH} = 7)$$

$$\hat{y}_{74} = 28.53 \text{ (pH=6)}$$

$$\hat{y}_{76} = 28.65 \text{ (pH} = 8)$$

$$\hat{y}_{72} = 34.67 (pH=4)$$

$$\hat{y}_{71} = 50.17 (pH=3)$$

El error estándar de estos promedios o medias de tratamiento es:

$$S_{4j} = \sqrt{\frac{73.28}{3}} = 4.9423$$

y ya que cada promedio se calcula mediante n = 3 observaciones, de tablas (Montgomery, 1991) se obtienen los valores de r (intervalos significativos), con un nivel de significación del 95 %:

$$r_{0.05}(2,96) \simeq 2.80$$

$$r_{0.05}(3,96) \simeq 2.95$$

$$r_{0.05}(4,96) \approx 3.05$$

$$r_{0.05}(5,96) \simeq 3.12$$

$$r_{0.05}(6,96) \approx 3.18$$

y por lo tanto, los intervalos mínimos significativos son:

$$R_2 = 13.84$$

$$R_3 = 14.58$$

$$R_4=15.07$$

$$R_5 = 15.42$$

$$R_6 = 15.72$$

Finalmente, las comparaciones resultantes son las siguientes:

$$1 \text{ vs } 3 = 50.17 - 23.57 = 26.6 > R_6$$

$$1 \text{ vs } 5 = 50.17 - 23.73 = 26.44 > R_5$$

$$1 \text{ vs } 4 = 50.17 - 28.53 = 21.64 > R_4$$

$$1 \text{ vs } 6 = 50.17 - 28.65 = 21.52 > R_3$$

1 vs 2 = $50.17 - 34.67 = 15.5 > R_2$ 2 vs 3 = $34.67 - 23.57 = 11.1 < R_5$ 2 vs 5 = $34.67 - 23.73 = 10.94 < R_4$ 2 vs 4 = $34.67 - 28.53 = 6.14 < R_3$ 2 vs 6 = $34.67 - 28.65 = 6.02 < R_2$ 6 vs 3 = $28.65 - 23.57 = 5.08 < R_4$ 6 vs 5 = $28.65 - 23.73 = 4.92 < R_3$ 6 vs 4 = $28.65 - 28.53 = 0.12 < R_2$ 4 vs 3 = $28.53 - 23.57 = 4.96 < R_3$ 4 vs 5 = $28.53 - 23.73 = 4.80 < R_2$ 5 vs 3 = $23.73 - 23.57 = 0.16 < R_2$

donde 1, 2, 3, 4, 5,6 corresponden a los pH de 3, 4, 5, 6, 7 y 8; respectivamente. Al ser mayor el valor calculado que la R correspondiente, nos indica que las parejas de medias en comparación son diferentes. Para el caso tratado se encontró que las parejas de medias 1,5; 1,4; 1,3; 1,6 y 1,2 son significativamente diferentes. Entonces, al comparar el valor del pH de 3 con los valores de los otros pH se obtuvo que son diferentes; y por lo tanto, al pH de 3 se obtienen las mayores eficiencias de reducción de la concentración de fluoruro del agua. Por otro lado, las comparaciones al ser menores que los intervalos mínimos significativos (R) indican que no hay diferencias significativas entre las medias; y entonces, entre todos los demás pH diferentes a 3, no hay diferencia significativa entre las medias de la eficiencia de reducción de la concentración de fluoruro del agua.

ANEXO IV
Isotermas de adsorción

TABLA D. 1 DATOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA ISOTERMA DE ALÚMINA

Peso de alúmina (mg)	Volumen de agua (mL)	Fluoruro final, C (mg/L)	Peso adsorbido de F (mg)	(x/m) (mg F/mg alúmina)	1/(x/m)	1/C
1000	1000	3.20	0.80	8.0*10-4	1250.00	0.3125
3000	1000	2.62	1.38	4.6*10-4	2173.91	0.3817
5000	1000	1.89	2.11	4.2*10-4	2369.67	0.5291
7000	1000	1.41	2.59	3.7*10⁴	2702.70	0.7092

TABLA D. 2 DATOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA ISOTERMA DE CARBÓN

Peso de carbón (mg)	Volumen de agua (mL)	Fluoruro final, C (mg/L)	Peso adsorbido de F (mg)	(x/m) (mg F/mg carbón)	1/(x/m)	1/C
500	1000	3.49	0.51	1.02*10 ⁻³	980.39	0.2865
1000	1000	2.52	1.48	1.48*10 ⁻³	675.68	0.3968
3000	1000	1.19	2.81	0.94*10 ⁻³	1067.24	0.8403
5000	1000	0.77	3.23	0.65*10 ⁻³	1547.99	1.3000
7000	1000	0.42	3.58	0.51*10-3	1956.95	2.3800

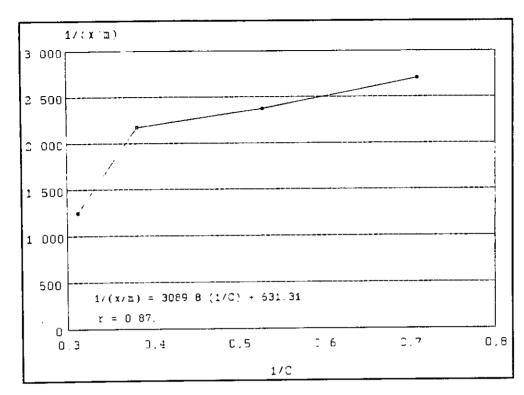


Fig. D. 1 Isoterma de Adsorción (Langmuir) para la alúmina activada.

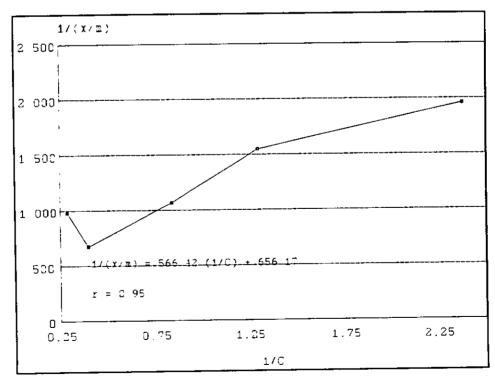


Fig. D. 2 Isoterma de Adsorción (Langmuir) para el carbón animal.

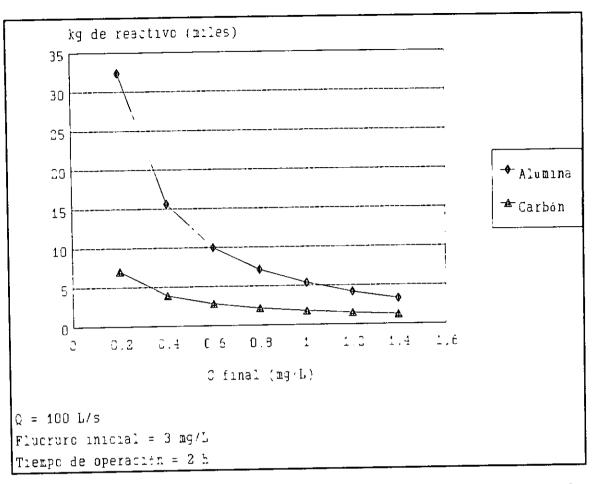


Fig. D. 3 Necesidades de material adsorbente en función de la concentración de fluoruros en el efluente.

ANEXO V
Curva de calibración del electrodo de ión específico

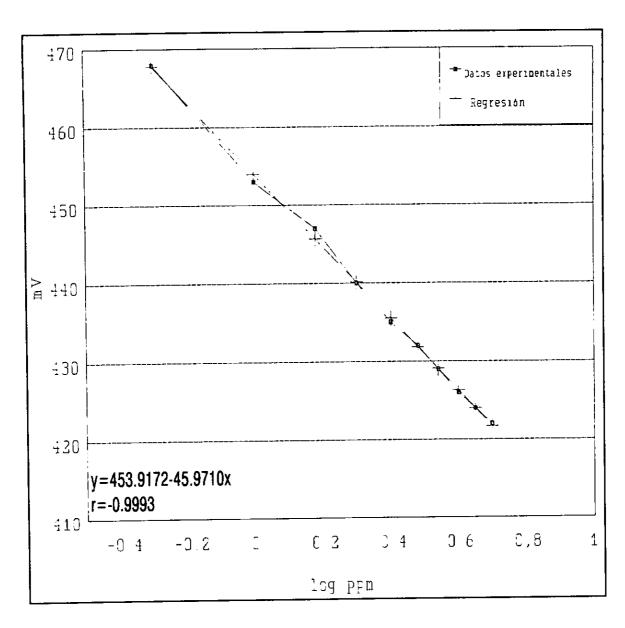


Fig. E. 1 Curva de calibración del electrodo de ión específico de fluoruros.