

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA

Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

Maestría en Ciencias de la Ingeniería
Mención en Ambiente

Remoción de flúor en agua mediante adsorción en suelos residuales

Lic. Rodrigo L. Ruiz
Autor

Dr. Ing. Franco Matías Francisca
Director

Córdoba, Marzo de 2017



Remoción de flúor en agua mediante adsorción en suelos residuales

Por
Lic. Rodrigo L. Ruiz

Dr. Ing. Franco M. Francisca
Director

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de obtención del grado académico de Magíster en Ciencias de la Ingeniería. Córdoba, Argentina Marzo de 2017.

*Remoción de flúor en agua mediante adsorción en suelos residuales
aprobado por:*

Dra. María Gabriela García

Dr. Ing. Gonzalo Aiassa Martínez

Dra. Miriam Palomeque

Fecha de aprobación:

Remoción de flúor en agua mediante adsorción en suelos residuales

Resumen

La presencia natural de Flúor y otros elementos perjudiciales para la salud humana en el agua para consumo, es un problema actual que afecta amplias regiones de nuestro país. Esta situación es de fundamental importancia en zonas rurales y donde existen precarios sistemas de aprovisionamiento de agua. Entre las diversas tecnologías disponibles para la remoción de Flúor se encuentra la adsorción, la cual se basa en la atracción y retención de los aniones fluoruros (F^-) en medios sólidos con carga eléctrica opuesta. En el presente trabajo, se llevaron a cabo ensayos experimentales de adsorción, con el objetivo de cuantificar la capacidad de los suelos residuales del Noreste de Argentina para remover fluoruros en agua. El fenómeno de adsorción se analizó a escala de laboratorio mediante ensayos *batch*. Para ello, se construyeron isotermas de adsorción que permitieron conocer las características adsorbentes del material ensayado. Para evaluar la respuesta de los suelos residuales en su interacción con los fluoruros, se investigó la influencia de la concentración inicial de contaminante, el pH de la solución y el tiempo de contacto. A partir de estos resultados, se simuló numéricamente diferentes escenarios posibles para la remoción de fluoruros mediante sistemas de filtros reactivos permeables. Los resultados obtenidos permitieron generar la información necesaria para predecir el comportamiento de filtros adsorbentes, utilizando suelos residuales para la remoción de fluoruros del agua para consumo humano.

Removal of fluoride from water by means of residual soils

Abstract

The natural occurrence of fluoride and other chemical substances are harmful to human health and may restrict the use of water from reservoirs and aquifers for drinking. This phenomenon affects very extensive areas in Argentina. This situation is critical in rural zones with precarious water supply systems. There are many alternatives for the removal of fluoride. Among them, adsorption gives the possibility of retain fluoride anions (F^-) on solid media with opposite electric charge due to Coulombian attraction between electrical charges with different sign. In this paper, different adsorption tests were carried out to evaluate the ability of residual soils from the North of Argentina to remove fluoride from water. Adsorption capacity was evaluated by performing laboratory scale *batch* tests that were calibrated with adsorption isotherms reported in literature. Diverse tests were performed to evaluate the influence of initial fluoride concentration, pH of the solution and contact time on the removal efficiency. These results were used to predict the behavior of permeable reactive filters for removal of fluoride from water. Obtained results allowed generating needed data for the simulation and design of adsorptive filters using residual soils to remove fluoride from drinking water.

Agradecimientos:

En un plano personal y afectivo quiero agradecer en primer lugar a mi familia, esa pequeña comunidad que me contiene en este mundo y no solo no me deja bajarme, sino que me da ganas de seguir estando. Su apoyo no tiene precio, aunque trato de no perder nunca de vista su valor.

A todos aquellos que acompañaron mi camaleónico devenir en estos años que concluyen con la entrega de este trabajo. Fundamentalmente a la persona de Franco Francisca, quien me demostró que las personas capaces, eficientes y profesionalmente exitosas pueden ser mucho más que eso. A Magalí Carro Perez, mi confidente y amiga, te adoro. A Daniel Glatstein por haberme enseñado disciplina a la hora de hacer ciencia. A Carolina Boaglio Toniolo por estar antes, durante y ahora. A Marcos Montoro, por ser tan especial. A Pablo Mendez, cuyo genio excede ampliamente las fronteras académicas. A mis hermanos de la vida, tengo el agrado de saber que son muchos. A la Flor más bella. A los buenos docentes, con o sin cargo. A los que convidaron un saludo, un consejo o una sonrisa en instantes que de tan cotidianos olvidamos su trascendencia...

Al Laboratorio de Geotecnia de la Universidad Nacional de Córdoba.

Al Instituto Superior de Estudios Ambientales de la Universidad Nacional de Córdoba.

A los profesores y personal administrativo que integran la Maestría en Ciencias de la Ingeniería mención en Medio Ambiente.

A la universidad Nacional de Córdoba por la formación de estos años.

A la comisión evaluadora de este trabajo, Dra. María Gabriela García, Dra Miriam Edid Palomeque y al Dr. Gonzalo Aiassa por sus observaciones y aportes.

Contenidos

1. CAPITULO I. INTRODUCCION	1
1.1. Planteo del problema.....	1
1.2. Efectos del Flúor en la salud	3
1.3. Objetivos y alcance del trabajo.....	8
1.4. Organización del trabajo.....	9
2. CAPITULO II FUNDAMENTOS DE LA INTERACCION SUELO-FLUIDOS-CONTAMINANTE: ESTADO ACTUAL DE CONOCIMIENTOS	11
2.1. Introducción.....	11
2.2. Flúor	11
2.3. Interacción fluido partícula.....	13
2.3.1. Fuerzas de atracción y repulsión. Teoría de la doble capa	14
2.3.2. Punto de carga cero.....	19
2.4. Fundamentos del proceso de adsorción.....	19
2.4.1. Isotermas de adsorción	22
2.4.2. Cinética de la reacción.....	27
2.5. Transporte de contaminantes en medios porosos.....	28
2.5.1. Transporte por Difusión; Dispersión mecánica y dispersión hidrodinámica. 29	
2.5.2. Transporte por advección.....	31
2.5.3. Procesos de transformación, atenuación y retardo de solutos.	32
2.6. Filtros reactivos.....	34
2.7. Métodos de remediación.....	38
2.7.1. Métodos basados en procesos de precipitación-floculación.....	38
2.7.2. Métodos basados en el uso de membranas.....	39
2.7.3. Métodos basados en fenómenos de adsorción	40
2.8. Síntesis y conclusiones.....	43
3. CAPITULO III. MATERIALES Y MÉTODOS	45
3.1. Introducción.....	45
3.2. Materiales utilizados.....	45
3.2.1. Materiales adsorbentes.....	45
3.2.2. Soluciones.....	53
3.3. Procedimiento experimental	53
3.3.1. Determinación de pH- Eh-temperatura	53

3.3.2.	Determinación del potencial Zeta	54
3.3.3.	Determinación de concentración de fluoruros	55
3.3.3.1.	Técnica de detección de fluoruros.....	56
3.3.4.	Ensayos de adsorción tipo batch.....	58
3.4.	Análisis numérico.....	61
3.5.	Síntesis y conclusiones.....	62
4.	CAPITULO IV. REMOCIÓN DE FLUORUROS POR MECANISMOS DE ADSORCIÓN	63
4.1.	Introducción.....	63
4.2.	Resultados y análisis	64
4.2.1.	Adsorción de fluoruros en ensayos batch	64
4.2.2.	Calibración de isothermas.....	68
4.2.3.	Influencia del pH en la adsorción de fluoruros.....	70
4.2.4.	Influencia de la adsorción de fluoruros en el potencial Zeta	73
4.3.	Discusión de resultados	74
4.4.	Conclusiones	76
5.	CAPITULO V. MODELACIÓN NUMÉRICA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS EN COLUMNAS REACTIVAS	78
5.1.	Introducción.....	78
5.2.	Resultados numéricos del comportamiento de filtros permeables	79
5.2.1.	Influencia de la variabilidad en coeficiente de adsorción (Kd).....	86
5.2.2.	Influencia de la variabilidad en la densidad seca (Bd).....	87
5.2.3.	Influencia de la variabilidad en la porosidad (<i>n</i>).....	88
5.3.	Discusión de resultados	89
5.4.	Conclusiones	92
6.	CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	93
6.1.	Conclusiones	93
6.2.	Recomendaciones.....	95
	REFERENCIAS	97

1. CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. *Planteo del problema*

El agua ha hecho posible la vida en nuestro planeta tal cual la conocemos. Las particulares características físico-químicas de las moléculas de agua en su estado gaseoso, líquido o sólido, permiten renovar constantemente la vida en la tierra. Si bien el agua cubre el 71% de la superficie terrestre, menos del 0,7 % del total es dulce, de este porcentaje menos del 0,01% es agua superficial. A la escasez normal del recurso por condiciones demográficas, climáticas o geográficas se le suma las consecuencias de malas prácticas en su uso y conservación, que limitan la disponibilidad de agua de calidad para consumo humano.

El agua puede, naturalmente, contener elementos y compuestos que la hagan nociva para consumo humano. En nuestro país existen zonas donde el agua subterránea, que es ampliamente utilizada para consumo, excede los valores permitidos de flúor. Estas zonas son: Sur, este y centro de la provincia de Córdoba; sur y oeste de la provincia de Santa Fe; oeste, sur y centro de la Provincia de Buenos Aires; norte de La Pampa, La Rioja y Catamarca (Smedley *et al.* 2002, 2005; Ryczel 2006, Francisca y Carro Pérez 2009).

Además existen en la provincia de Córdoba, aguas superficiales con elevadas concentraciones de Flúor (García 2012, Borgnino 2013). La Figura 1.1 presenta un mapa de la Argentina, donde puede observarse la zona con mayores concentraciones de flúor en el agua subterránea.

La presencia de Flúor en las aguas de la provincia de Córdoba, está relacionada con la composición mineralógica de los suelos de la llanura Chaco-Pampeana y por la presencia de minerales con contenidos de Flúor en rocas cristalinas del cordón serrano-pampeano.

La llanura Chaco-Pampeana está constituida por formaciones sedimentarias loessicas cuaternarias, con alto contenido de vidrio volcánico (Teruggi 1957,

Zarate 2003, Rocca *et al.* 2006). Estos depósitos sedimentarios cubren un área de más de 600,000 km² del centro del país. El grosor de estos depósitos usualmente puede variar desde los pocos metros de profundidad, hasta más de 60 (Teruggi 1957).

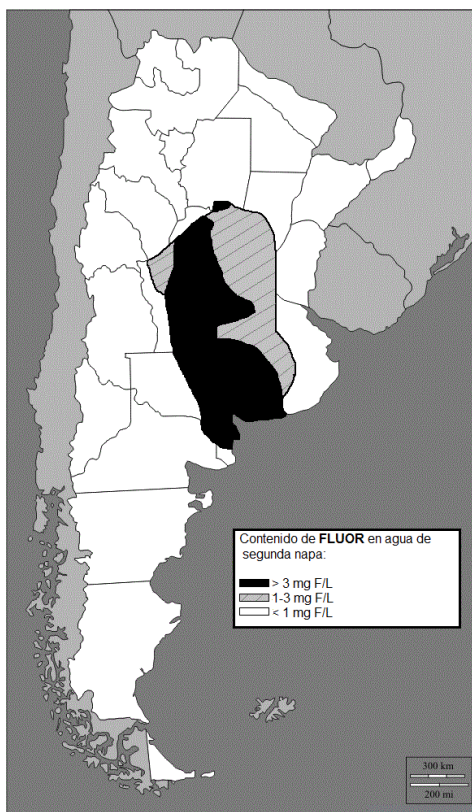


Figura 1.1. Concentración de fluoruros en agua de segunda napa en la Argentina (modificado de Trelles, 1972).

Esta fracción del suelo produce lixiviados con altos contenidos de Arsénico, Flúor, Vanadio y otros elementos químicos producto de su meteorización (Smedley *et al.* 2005, Francisca y Carro Perez 2009, Gomez *et al.* 2009). Se estima que a nivel nacional, en la llanura Chaco-Pampeana, alrededor de 1,2 millones de habitantes están expuestos al consumo de agua subterránea con excesivas concentraciones de Flúor (Puche y Rigalli 2007). En la provincia de Córdoba el agua subterránea es una fuente común de agua para consumo humano, especialmente en ambientes rurales.

Recientemente, Borgnino *et al.* 2013 y García *et al.* 2012, describieron la presencia de altas concentraciones de Flúor en agua superficiales y subterráneas en las sierras pampeanas, ubicadas en el oeste de la provincia de Córdoba.

El flúor presente en las aguas subterráneas y superficiales del cordón serrano-pampeano, de esta parte de la provincia, también es de origen natural y está asociado a los minerales que constituyen las formaciones rocosas por las que fluye el agua. Minerales como la apatita, criolita, topacio, moscovita, hornblenda, fluorapatita, y principalmente la fluorita y la biotita, liberan flúor desde las rocas hacia el agua que discurre entre ellas (Baldo *et al.* 1996, Deer *et al.* 1996, Pasquini *et al.* 2002,). Sin embargo, el origen de elevadas concentraciones de flúor en los ríos de las sierras de Córdoba parece estar asociado principalmente a la alteración de biotita (García *et al.* 2012)

La provincia de Córdoba es una zona afectada endémicamente por la presencia natural de flúor en concentraciones elevadas en las fuentes de provisión de agua para consumo, por esto es necesario el estudio y desarrollo de alternativas de remoción, que resulten efectivas y económicas. Esto resulta aún más importante cuando se busca una solución para población rural dispersa, que puede no tener otra fuente de agua para bebida.

1.2. Efectos del Flúor en la salud

La especie activa del Flúor es el anión fluoruro (F^-), proveniente del ácido fluorhídrico o de las sales que dicho ácido forma. Los elementos halógenos producen ácidos, por lo que las “sales de flúor” no existen. Siendo más apropiado hablar de “sales con flúor”.

El Flúor está presente en los seres humanos producto de la ingestión de bebidas y alimentos. Es considerado desde las primeras décadas del siglo pasado como un oligoelemento fundamental para la formación de huesos y dientes.

El agua de consumo aporta típicamente un 80 % del flúor ingerido por los seres humanos. Los alimentos como la harina, leche, sal de cocina y los productos

derivados de estos, varían sus concentraciones entre 0,01 y 1 ppm. Para los alimentos elaborados, la presencia de flúor estará relacionada con la dosis presente en el agua que se ha utilizado para procesarlos. Un caso particular, por su alto contenido de Flúor, son los mariscos (concentraciones entre 6 y 27 ppm) y el té (hasta 400 ppm). Las pastas dentífricas tienen una concentración de 1450 ppm de Flúor y se considera que se ingieren entre 0.5 y 1 mg de Flúor en cada higienización bucal. Por último, la leche materna contiene concentraciones de 0,01 ppm, esta concentración no varía al incrementarse la cantidad consumida por las madres (Puche *et al.* 2007).

Tradicionalmente se considera que, dependiendo de la concentración de fluoruros, la cantidad de agua consumida y el tiempo de exposición, el consumo de agua fluorada puede resultar beneficioso o perjudicial para la salud de los seres humanos (Tabla 1.1). Se sostiene que en concentraciones bajas presenta beneficios en la prevención de caries, pero sus efectos negativos van desde perjuicios estéticos hasta afecciones crónicas graves. Se han registrado casos de fluorosis dental en seres humanos, por consumo de agua, con valores de fluoruros superiores a los 1,5 mg/L, pudiéndose producir fluorosis ósea por consumos mayores a 3 mg/L y fluorosis invalente cuando la concentración a la que el individuo está expuesto supera los 10 mg/L (OMS 1984).

Tabla 1.1. Efecto del consumo prolongado de agua en la salud, según la concentración de fluoruros (Dissanayake, 1991).

Concentración de F- (mg/L)	Efectos en la salud
<0.5	Caries dentales
0.5 – 1.5	Nivel óptimo para la salud
1.5 – 4.0	Fluorosis dental
4.0 – 10	Fluorosis dental y esquelética
>10.0	Fluorosis invalente

El uso tópico de compuestos con altas concentraciones de flúor, para la prevención de la caries dental, está fuertemente extendido alrededor del mundo. Actualmente se considera que sólo su uso tópico (aplicación sobre la superficie del

esmalte) conlleva beneficios para la salud. Aunque históricamente se ha considerado beneficioso su uso sistémico (ingestión) en la actualidad existe un importante debate sobre sus beneficios, siendo desaconsejado por diversos autores de variadas disciplinas (Carton 2006, Ryczel 2006, Puche y Rigalli 2007).

La principal vía de incorporación del flúor en el organismo humano es la digestiva, el flúor se difunde y es rápidamente absorbido en la mucosa del intestino delgado y del estómago. Presente en el agua es absorbido casi totalmente (95-97%), es menor su absorción cuando está presente en alimentos. Una vez incorporado el flúor en el organismo pasa a la sangre y se difunde a los tejidos, fijándose específicamente en los tejidos calcificados con los que presenta gran afinidad, como son los huesos y los dientes. Se excreta fundamentalmente por la orina (Montaña Sala 2008).

Presente como anión fluoruro, comienza a precipitar el calcio disminuyendo la concentración sérica de este elemento. El flúor ingerido transforma la hidroxiapatita (mineral que representa el 99% del calcio corporal) en fluoropatita, tanto en huesos como en dientes. Dando paso a las dos afecciones más comunes por intoxicación crónica de flúor; la fluorosis dental y la fluorosis ósea o esquelética. Por otro lado, el flúor también aumenta la capacidad proliferativa de los osteoblastos y forma cristales de fluoropatita resistentes a la reabsorción osteoclástica (Rivas Gutiérrez y Huerta Vega 2005). Las intoxicaciones agudas con flúor son sumamente excepcionales y están relacionadas a accidentes laborales.

La fluorosis dental se manifiesta clínicamente como una hipoplasia del esmalte, con hipo-calcificación, cuya intensidad depende de las concentraciones de flúor ingerido y del tiempo de exposición. Las lesiones que se manifiestan pueden ser ligeras, como son las manchas opacas y blanquecinas de distribución irregular sobre la superficie dental, hasta manchas intensas de color marrón acompañadas de irregularidades en el espesor y dureza del esmalte, con fisuras y lesiones semejantes a las abrasiones (Ryczel 2006).

La fluorosis dental es una afección irreversible, producto de la ingesta excesiva de flúor durante el periodo de la formación de los dientes. Desde que se nace hasta que se recambian los dientes, al terminar la niñez, produciendo una hipomineralización del esmalte dental por el aumento de la porosidad. Niveles demasiado altos de flúor pueden perturbar el buen funcionamiento de las células que forman el esmalte y, por lo tanto, impiden que el esmalte madure de forma normal (Montaña Sala 2008). La porosidad del diente afectado aumenta dependiendo del grado de fluorosis y, a su vez, el grado de fluorosis se relaciona directamente con el tiempo que tarda en erupcionar los dientes en los niños. Mientras más fluoruros se ingiere mayor tiempo se demora el diente para hacer erupción, mientras más se demora en aflorar la dentadura más severa es la fluorosis (Hidalgo-Gato Fuentes *et al.* 2007).

La fluorosis esquelética es una condición que resulta de la acumulación excesiva de flúor en los huesos, lo que provoca cambios en su estructura, tornándolos más densos a la vez que extremadamente frágiles y quebradizos. Las primeras etapas de la fluorosis esquelética están caracterizadas por un aumento de la masa ósea que se puede detectar con rayos X. Si se siguen ingiriendo grandes cantidades de fluoruros durante varios años los cambios en el esqueleto provocan gran rigidez y dolor en las articulaciones. Entre los síntomas se encuentran: Rigidez de las articulaciones; osteoesclerosis de pelvis y columna vertebral; dolor articular crónico. La forma más aguda de fluorosis esquelética se denomina "fluorosis invalidante", cuyos síntomas son la calcificación de los ligamentos, inmovilidad, pérdida de masa muscular y problemas neurológicos debidos a la compresión de la médula espinal (Buchancová *et al.* 2008).

Además de sus efectos más conocidos sobre huesos y dientes, Luke (2001) demostró que el Flúor tiende a acumularse en la glándula pineal, con mayor riesgo en niños. También se ha demostrado que facilita la absorción de aluminio (elemento neurotóxico) en el cerebro de ratas, aumentando la mortalidad de los individuos expuestos a ambos elementos, además de haber producido una fuerte disminución en el pelaje y un descoloramiento de la piel subyacente en los

animales expuestos (Varner 1998). Se ha demostrado que puede disminuir el coeficiente intelectual infantil (Lu *et al.* 2000, Saxena *et al.* 2012). Además existe el fuerte debate sobre la peligrosidad de los flúorsilicatos, compuesto utilizado para la fluoración de las aguas.

Actualmente continua la discusión entre la conveniencia de fluorar el agua y otros alimentos de consumo (sal de mesa, leche) o si esta práctica debería ser totalmente desalentada o incluso prohibida. Algunos países como Suiza o Suecia ya han discontinuado sus programas de fluoración de agua para consumo.

En nuestro país a partir de la sanción de la Ley Nacional 21172 en 1975, se establece la provisión de las sales fluoradas, por parte del Estado Nacional, para que las provincias, que cuentan con plantas potabilizadoras, agreguen dicho elemento al agua de consumo, a modo de política sanitaria de prevención de problemas dentarios.

El Código alimentario argentino (CAA) establece valores en rangos variables según la temperatura media de la zona, con valores mínimos y máximos de entre 0,6 mg/L y 1,7 mg/L de F⁻. La normativa estadounidense establecida por la USEPA, habla de un valor límite máximo obligatorio de 4 mg/L y un valor límite aconsejable no obligatorio de 2 mg/L de fluoruros en agua para consumo humano. Por otra parte la OMS recomienda valores máximos de concentración de 1,5 mg/L, siendo este el valor de referencia aceptado mundialmente como límite máximo para la concentración de flúor en agua para consumo humano. La misma organización estimaba, en el año 2004, que 200 millones de personas en el mundo consumían agua con concentraciones mayores al valor máximo recomendado.

En el año 2006 un estudio de *The National Academies* de los Estados Unidos, concluyó que los estándares manejados por la USEPA son demasiados altos, ya que existe evidencia que las personas expuestas al consumo de agua con 4 mg/L de F⁻ probablemente vean aumentado el riesgo de sufrir fracturas óseas. A partir de la revisión de ese estudio, Carton (2006) propone que el límite máximo de

concentración de flúor en agua debe de ser 0. Este autor sostiene que un individuo “tipo” cubre la ingesta de Flúor a la cual se comienzan a observar problemas en el sistema endócrino (0,7 mg/día de flúor), a través de la ingesta de los alimentos de su dieta diaria, sin incluir el Flúor que ingresa al organismo por el consumo de agua.

El Flúor utilizado en plantas potabilizadoras, que no es consumida por seres humanos (agua grises domiciliarias), vuelve al medio ambiente, ya que ninguno de los procesos utilizados para el tratamiento de aguas residuales tiene como objetivo la remoción de Flúor. Esto podría tener consecuencias toxicas sobre la fauna y flora acuática todavía no descritos en profundidad (Camargo 2003).

1.3. *Objetivos y alcance del trabajo*

En este trabajo se pretende determinar la capacidad de un suelo residual, proveniente de la provincia de Misiones, como material adsorbente de fluoruros en agua. Para esto se realizan ensayos de laboratorio y ensayos numéricos. A partir de estos datos se busca evaluar el comportamiento de filtros granulares o columnas reactivas, con el objeto de valorar la influencia de los factores que controlan el fenómeno. En este aspecto resulta de interés, no sólo la remediación, sino también la cantidad de agua remediada disponible, de manera que los datos adquiridos estén orientados a la futura construcción de unidades de remediación domiciliarias.

Se plantea caracterizar el suelo residual a partir de sus cualidades como material local, de bajo costo, con capacidad para retener fluoruros mediante fenómenos de adsorción. Se busca determinar eficiencias y parámetros de adsorción, a través de la identificación de los modelos de isotermas de adsorción correspondientes.

Se propone analizar los fenómenos de interacción fluido-partícula que controlan los fenómenos de adsorción reproducidos en los ensayos *batch*, determinar la influencia de las distintas variables que controlan este fenómeno y la eficiencia de la remoción de fluoruros.

Por último, se plantea el uso de un modelo de transporte de contaminantes en columnas reactivas, compuestas por el suelo residual caracterizado en laboratorio. El objeto de los ensayos numéricos es determinar y analizar la sensibilidad de las variables más relevantes del modelo y obtener parámetros para el diseño de filtros permeables reactivos.

1.4. Organización del trabajo

El presente trabajo está organizado de la siguiente manera:

En el Capítulo II, se presenta una revisión, y estado del arte, en relación a los mecanismos de interacción fluido-partícula relevantes para la remoción de fluoruros. Se presenta una recopilación de las principales características del flúor en solución, su origen, particularidades y comportamiento. Luego, se analizan los fenómenos de adsorción de especies químicas, las fuerzas intervinientes y las propiedades de las partículas que favorecen estos comportamientos. Finalmente, se presentan los fundamentos del transporte de masa y la relación entre este fenómeno y la remediación de aguas fluoradas.

En el capítulo III se presentan las características geotécnicas, químicas y mineralógicas, relevantes del material adsorbente ensayado. Se describen los fluidos empleados en los ensayos. Se detallan los métodos utilizados para la determinación de fluoruros en solución y su calibración. Se describen los procedimientos de los ensayos experimentales realizados, para conocer la influencia de la variación de algunas condiciones iniciales, en la capacidad adsorbente de los suelos utilizados.

En el Capítulo IV, se muestran los resultados experimentales obtenidos de los ensayos de remoción de fluoruros, mediante el uso de suelo residual. Se presentan resultados de ensayos *batch* e isotermas de adsorción para conocer las características adsorbentes del material ensayado. Se investigó la influencia de las condiciones iniciales como la concentración inicial de contaminante, el pH de la solución y el tiempo de contacto para evaluar la respuesta de los suelos residuales en su interacción con los fluoruros.

En el capítulo V y a partir de los resultados obtenidos en los ensayos *batch*, se implementó un modelo unidimensional de transporte de contaminantes, con el objetivo de simular el comportamiento de los fluoruros en una columna reactiva. Se variaron la concentración de contaminante, parámetros constructivos del filtro y parámetros relacionados con algunas propiedades del material adsorbente y se evaluó la influencia de estas variables en la vida útil de un filtro.

Finalmente, en el capítulo VI se resumen las principales observaciones y conclusiones de esta Tesis, como así también se presentan recomendaciones para futuros trabajos.

2. CAPITULO II. FUNDAMENTOS DE LA INTERACCION SUELO-FLUIDOS-CONTAMINANTE: ESTADO ACTUAL DE CONOCIMIENTOS

2.1. Introducción

En este Capítulo se presenta una revisión del estado del arte, en relación a los mecanismos de interacción fluido-partícula, relevantes para la remediación de aguas con fluoruros. Se muestra una recopilación de las principales características del flúor en solución, su origen, particularidades y comportamiento. Luego se analizan los fenómenos de adsorción de especies químicas, las fuerzas intervinientes y las propiedades de las partículas que favorecen estos comportamientos. Finalmente, se presentan los fundamentos del transporte de masa y la relación entre este fenómeno con la remediación de aguas con presencia de flúor.

2.2. Flúor

El flúor es el elemento más electronegativo y el elemento, no metálico, químicamente más energético (Banks 2000). Se estima que se encuentra presente en su estado natural en un 0,065% de la corteza terrestre, es el halógeno más abundante, casi tan abundante como el carbono, el nitrógeno o el cloro. Su número atómico es 9, siendo el halógeno con el número y peso atómico más bajos. Aunque sólo el isótopo con peso atómico 19 es estable, se han alcanzado de manera artificial isótopos radiactivos con pesos atómicos 17 y 22.

El Flúor elemental es un gas de color amarillo pálido. En condiciones de presión y temperaturas normales es altamente peligroso, pudiendo causar graves quemaduras químicas al contacto con la piel. La reactividad del elemento es tan grande que reacciona con facilidad a temperatura ambiente, también lo hace con muchas otras sustancias elementales, incluyendo la mayor parte de los metales. Desplaza otros elementos no metálicos presentes en compuestos, especialmente aquellos muy cercanos en cuanto a actividad química. Desplaza al cloro del cloruro de sodio y el oxígeno del sílice, vidrio y de algunos materiales cerámicos.

El flúor reacciona violentamente con la mayor parte de los compuestos que contienen hidrógeno, como el agua, el amoníaco y todas las sustancias orgánicas, sean líquidos, sólidos o gases. La reacción del flúor con el agua es compleja y produce principalmente fluoruro de hidrógeno y oxígeno, así como cantidades menores de peróxido de hidrógeno, difluoruro de oxígeno y ozono. En disolución acuosa, el flúor se presenta normalmente como ion fluoruro (F^-). Los fluoruros son las sales del ácido fluorhídrico (HF), y tienen como anión el fluoruro. En la Figura 2.1 se muestran las posibles especies de flúor en solución en función del pH y el Eh.

Dada su reactividad, el flúor es muy difícil de encontrar en forma elemental en la naturaleza, generalmente aparece en su forma iónica o formando compuestos orgánicos e inorgánicos. En la naturaleza es común encontrarlo en compuestos como el fluoruro de calcio y la criolita.

Muchos minerales contienen cantidades pequeñas de Flúor y es posible encontrarlos tanto en rocas ígneas, como en rocas sedimentarias. Los minerales más importantes en los que está presente son la fluorita (CaF_2), el fluorapatito $Ca_5(PO_4)_3F$ y la criolita ($NaAlF_6$).

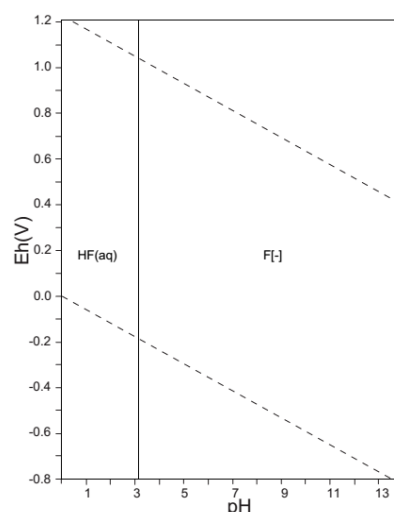


Figura 2.1. Diagrama de Pourbaix para el Flúor, a condiciones de presión y temperatura normales (Takeno 2005).

El aporte antrópico de flúor al medio ambiente proviene principalmente de la descarga de efluentes de industrias; como la del vidrio; cerámica; producción de semiconductores; galvanoplastia; centrales eléctricas de carbón; plantas de extracción de berilio; obras de ladrillo y hierro; fundiciones de aluminio (Bhatnagar *et al.* 2011). El aporte de flúor a suelos por el uso de agroquímicos es considerado un problema incipiente (Suthar *et al.* 2009, Lupo *et al.* 2012). Por otro lado, el flúor se emplea en algunos procesos puntuales de gran importancia, como es la síntesis del hexafluoruro de uranio o en la fabricación de politetrafluoretileno (teflón). En la mayoría de los países se emplean productos fluorantes (generalmente NaF) para aumentar la concentración de fluoruros en el agua potable y en pastas dentales. Los países que proveen de agua artificialmente fluorada a más del 50% de su población son: Estados Unidos, Australia, Nueva Zelanda, Irlanda, Colombia y Singapur (Puche 2007).

2.3. Interacción fluido partícula

Las partículas del suelo, el agua y los iones disueltos en solución, forman un sistema en donde interactúan de manera compleja. Estas interacciones son causadas por campos de fuerzas desbalanceadas en la interface entre las partículas del suelo y el agua (Fetter 1993).

Existen diferentes mecanismos de interacción entre superficies sólidas y electrolitos. Entre los más importantes se destacan: a) enlace tipo puente hidrógeno, b) hidratación de iones de intercambio, c) atracción por ósmosis, d) atracción entre superficies cargadas y dipolos, e) atracción por fuerzas de London (Mitchell y Soga 2005).

El comportamiento de las especies químicas presentes en las proximidades de superficies minerales, es controlado por los mecanismos de interacción fluido partícula. Esta interacción, de origen eléctrico, sólo tiene relevancia en el caso de partículas con tamaños inferiores a 10 μm (Santamarina *et al.* 2001) donde las fuerzas eléctricas, o de superficie, prevalecen sobre las másicas. Las partículas de arcilla son particularmente afectadas por estas fuerzas, debido a su pequeño

tamaño y sus formas laminares. El efecto de las fuerzas superficiales de las partículas produce fuerzas de atracción y repulsión que actúan conjugadas.

El proceso por el cual la superficie de un mineral atrae y retiene iones, de la solución con la que está en contacto, se denomina adsorción. La capacidad de intercambio de iones de las partículas en solución, depende fundamentalmente de las características mineralógicas de las partículas y del pH de la solución. En las soluciones con un pH ácido, se produce un fenómeno de protonación en donde, los protones (H^+) son atraídos por la superficie mineral, permitiendo que a cierta distancia del borde de la superficie de la partícula, se forme una nueva superficie con carga eléctrica positiva, conocido como inversión de carga (Greberg y Kjellander 1998). Por el contrario, a valores de pH alcalinos ocurrirá la desprotonación y un aumento en las cargas negativa por la presencia de los oxidrilos (OH^-).

2.3.1. Fuerzas de atracción y repulsión. Teoría de la doble capa

La partícula y su atmósfera cargada, producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Su valor es máximo en la superficie de la partícula y disminuye gradualmente con la distancia, como se observa en la Figura 2.2. La influencia de la distancia en la caída del potencial, es un indicador de las fuerzas de atracción y repulsión que entran en juego.

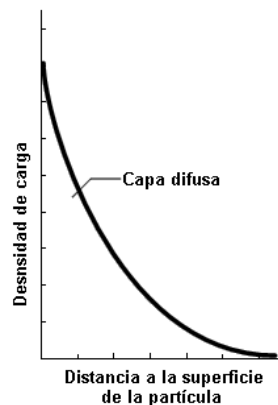


Figura 2.2. Variación de la densidad de cargas presentes en la capa difusa en función de la distancia a la superficie cargada (Moreno *et al.* 1987).

En los suelos, las cargas negativas de las arcillas junto con las sustancias húmicas y la capa de cationes que las rodean, producen una variación de la carga neta representada análogamente como una *doble capa*, también denominada *doble capa eléctrica*. Actualmente se utiliza el modelo de Gouy-Chapman-Stern para su explicación, tal como se muestra en la Figura 2.3.

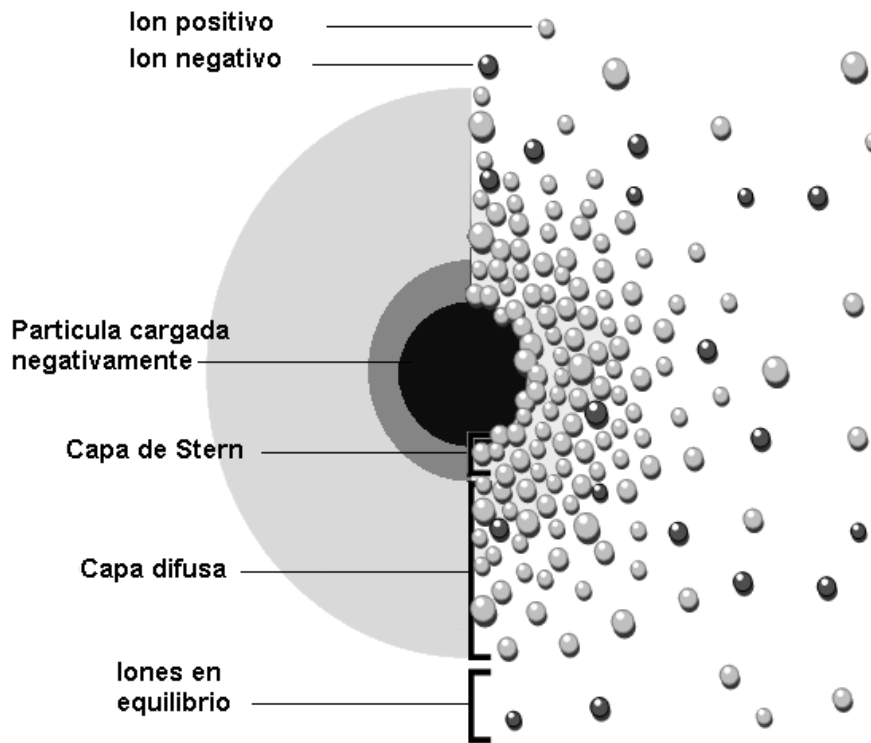


Figura 2.3. Representación de la doble capa eléctrica alrededor de una partícula cargada (modificado de Zeta-Meter Inc. 2014).

La doble capa describe la variación del potencial eléctrico próximo a la superficie de la partícula. Stern mejoró la teoría de la doble capa difusa de Gouy-Chapmann al suponer que algunos de los iones se encuentran fuertemente retenidos junto a la superficie del coloide, en una capa de cationes específicamente adsorbidos en la llamada capa de Stern y luego de ésta comienza la doble capa. Conformando un sistema de iones y contra-iones (con cargas opuestas) fijos y móviles, que se ordenan según la carga original. La Figura 2.4 muestra como varían las

concentraciones de cationes y aniones con la densidad de una partícula cargada inicialmente en forma negativa, como es el caso de las arcillas.

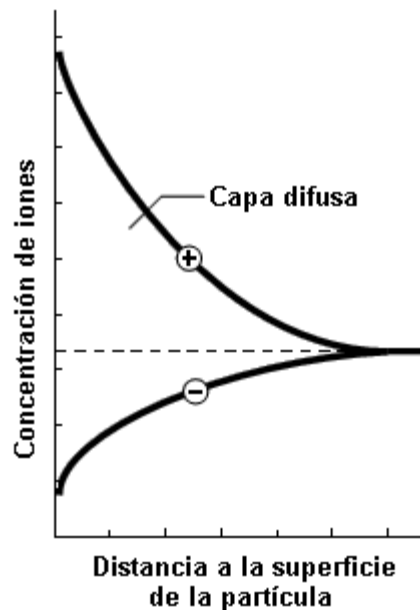


Figura 2.4. Variación de la concentración de iones presentes en la doble capa en función de la distancia a la superficie de una partícula cargada negativamente (Moreno *et al.* 1987).

Las cargas negativas de las arcillas, pueden ser balanceadas por los cationes intercambiables adsorbidos sobre su superficie. En suspensión, estos cationes tienden a difundir desde la arcilla hacia la solución externa por la diferencia de concentración entre esta y la *doble capa*. Los cationes que se encuentran en la capa de Stern, cercanos inmediatamente a la superficie de la partícula, no pueden moverse libremente por la gran fuerza de atracción de la carga negativa de la superficie que los retiene. Los iones fuera de la capa de Stern, que se encuentran a mayor distancia de la superficie de atracción a la superficie cargada menos retenidos y con más libertad para desplazarse, se encuentran en la capa difusa.

La doble capa tiene un espesor que varía de 50 a 300 Å. Cuando las partículas pequeñas con cargas de igual signo se aproximan unas a otras, se origina una fuerza de repulsión eléctrica que las mantiene en suspensión. La solución es

entonces considerada activa y las arcillas se mantienen en suspensión. Con la aproximación coloidal, los iones de la doble capa interfieren unos sobre otros, conduciendo a una reorganización en ambas partículas coloidales. El trabajo de este reacomodamiento es llamado energía de repulsión o potencial de repulsión. El rango y la efectividad de este potencial de repulsión dependen del espesor de la doble capa de los coloides, dado que el espesor puede aumentar o disminuir con la variación de la concentración de la solución, o la predominancia de cationes mono o bivalentes. A mayor espesor de la doble capa, mayor potencial de repulsión. Otro factor que influye en la repulsión es la distancia entre partículas: Entre dos partículas coloidales, la fuerza decrece exponencialmente con el aumento de la distancia.

Las partículas también están expuestas a fuerzas de atracción entre sí, estas fuerzas de atracción son llamadas de tipo Van der Waals. La atracción por estas fuerzas, es sólo efectiva a distancias muy pequeñas a la superficie de la partícula. Cuando las distancias interpartícula decrecen a valores menores de 20 Å, las fuerzas de Van der Waals comienzan a ser dominantes y las partículas floculan. A una distancia interpartícula mayor a 20 Å las fuerzas repulsivas son las dominantes y crean la dispersión coloidal.

Un punto de particular interés, es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como potencial Zeta. Conocer este potencial permite predecir el comportamiento de las partículas cargadas, ya que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre las partículas. El potencial Zeta no es igual al potencial de la superficie de la partícula, cuyo valor es muy difícil de medir directamente, pero se usa como parámetro representativo de lo que sucede a nivel superficial en la partícula. El potencial zeta puede ser medido de forma precisa y directa. Ghorbel-Abid *et al.* (2016) presentaron un análisis de la variación del potencial zeta, como evidencia de la adsorción de contaminantes iónicos en arcillas.

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) explica el comportamiento de los coloides en suspensión. Esta se basa en el equilibrio

entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo Van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran, mientras que otros no lo hacen.

La repulsión electrostática llega a ser importante, cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para superar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. En la Figura 2.5 se observa como la fuerzas de repulsión y atracción presentan un valor máximo cuando las partículas están muy próximas, disminuyendo a cero por fuera de la doble capa, para diferentes concentraciones iniciales (C_0).

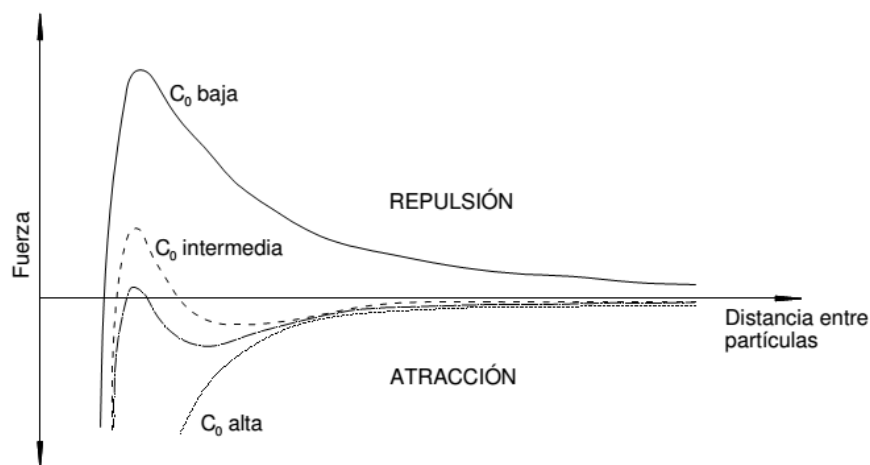


Figura 2.5. Variación de la fuerza de interacción entre partículas en función de la distancia (Adamson y Gast 1997).

Las fuerzas de atracción de Van der Waals entre los coloides, es el resultado de la suma de las fuerzas moleculares individuales de cada coloide. El efecto es aditivo, por lo que una molécula del primer coloide experimenta la atracción de Van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas.

Aumentando la concentración o por aumento de la valencia de los iones de la solución externa, disminuye el espesor de la doble capa. Esa retracción produce una disminución del potencial Zeta. Sin importar la concentración de electrolitos, las fuerzas, tanto de repulsión como de atracción, disminuyen con el incremento de la distancia entre las partículas, ya que ambas son inversamente proporcionales a la misma.

2.3.2. Punto de carga cero

Las partículas del suelo generalmente presentan cargas negativas y positivas de forma simultánea, dando valores netos positivo, negativo o igual a cero. Parte de esa carga es fija y parte de esa carga es pH dependiente, también denominadas cargas variables. La mayor presencia de oxidrilos OH^- , o protones H^+ , determinará el comportamiento de las cargas que varían según la acidez o alcalinidad del medio. Una partícula puede presentar a determinado pH un potencial positivo y a otro pH, un potencial negativo. También es posible encontrar un pH, en que el balance de cargas producidas por la sumatoria de las cargas fijas, más las cargas variables, sea igual a cero. A determinado pH la carga neta de superficie de los coloides es igual a cero por la igualdad entre las sumas de las cargas negativas y la suma de cargas positivas, este punto se denomina punto de carga cero (PCC). A valores de pH por encima del PCC, la partícula presentará carga neta negativa y a valores por debajo de este pH, el coloide presentará una carga neta positiva.

En el PCC la doble capa es muy delgada. En esa situación, las fuerzas de repulsión entre las partículas coloidales está minimizada, produciéndose la floculación de las partículas coloidales.

2.4. *Fundamentos del proceso de adsorción*

En las interfaces de un sistema, la concentración de sustancias líquidas o gaseosas en la superficie de las partículas es mayor que en el volumen total. Este fenómeno se denomina sorción. Se define como el fenómeno por el cual, un componente se mueve desde una fase del sistema hacia otra. Principalmente es en la fase sólida donde se acumula la materia. En esta asociación se le dice

adsorbato o soluto, al material que se adhiere sobre la superficie y material sorbente a los sólidos que con ellos interactúan. Los procesos englobados dentro de este fenómeno son: Adsorción y absorción, la distinción depende del tipo de interacción entre el material que es fijado y el material donde se fija. Cuando el soluto es atraído por la superficie del material, es un proceso de adsorción. Mientras que si el soluto ingresa al sorbente, se habla de absorción. El intercambio iónico es un fenómeno diferente, ya que se produce el desplazamiento de un ión que se encuentra dentro de la estructura del material adsorbente, por otro ión presente en la solución como se observa en la Figura 2.6.

La adsorción es la asociación de la materia a la superficie de los sólidos, dicha asociación puede deberse a fuerzas de enlace físicas como fuerzas de London, van der Waals o de enlace por puentes de hidrógeno; o bien fuerzas de enlace entre átomos como el enlace iónico o el covalente (Porta *et al.* 2003).

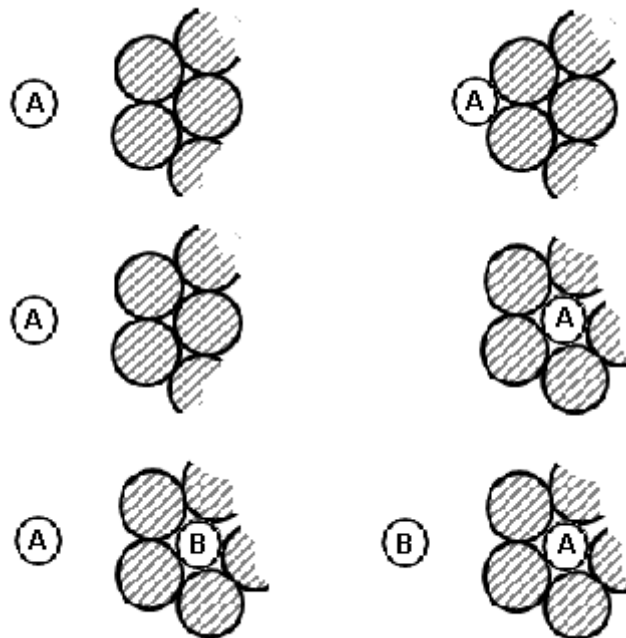


Figura 2.6. Fenómenos de interacción soluto-sólido: Adsorción; Absorción; Intercambio iónico (Adamson y Gast 1997).

La adsorción depende de las características intrínsecas de cada compuesto y materia que interacciona. Son muy influyentes las concentraciones de los diferentes compuestos en solución, y la temperatura a la cual ocurre este fenómeno.

La fuerza iónica de la solución determina la intensidad de la adsorción, dado que la adsorción relativa es proporcionalmente más intensa en soluciones diluidas que en soluciones con mayor concentración. La temperatura influye en la medida que las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas y por tanto, el grado de adsorción será presumiblemente mayor, al disminuir la temperatura (Espósito 2011). En los compuestos químicos es determinante su estado de oxidación; mientras que en solución la presencia de otros iones, pH y Eh son variables factores influyentes. La capacidad de adsorción es muy dependiente del pH de la solución, ya que la concentración de protones afecta las características de la superficie, el tipo de especies químicas del soluto que se encuentran en solución y las interacciones con la superficie del material adsorbente.

Los procesos de sorción son de vital importancia en hidrogeoquímica, ya que gobiernan el transporte de contaminantes químicos en suelos y aguas superficiales y subterráneas (Fetter 1993).

Los procesos de adsorción se pueden clasificar de la siguiente manera, según la naturaleza de las fuerzas que actúan en el proceso:

- Adsorción física: Actúan las fuerzas Van del Waals. En estos casos la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie del material adsorbente, sino que se encuentra libre para trasladarse dentro de la interface. Esta adsorción predomina a temperaturas bajas.
- Adsorción química quimisorción: El soluto sufre una interacción química con el adsorbente, también conocida como adsorción activa; las energías de adsorción en este caso son elevadas, del orden de las de un enlace químico. El adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros

activos del material adsorbente, este tipo de adsorción suele estar favorecida por temperaturas elevadas.

La intensidad de los enlaces que retienen los iones depende de su valencia, tamaño real y radio hidratado. Los iones de igual carga son adsorbidos con igual fuerza sobre la superficie del adsorbente. El radio hidratado es la variable preponderante a la hora de determinar la fuerza de adsorción para iones con iguales cargas; siendo retenidos más fuertemente los de menor radio hidratado. La hidratación es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional al radio iónico. Los iones multivalentes se concentran sobre la superficie adsorbente de forma preferente por sobre los monovalente.

La reacción de intercambio binario entre dos cationes monovalentes A^+ y B^+ (intercambio monovalente), donde R representa la partícula sólida adsorbente, puede ser descrito de la siguiente manera (Merkel *et al.* 2008):



Alcanzándose el equilibrio cuando:

$$\frac{KA}{B} = \frac{[B^+](A)}{[A^+](B)} \quad (2.2)$$

Donde $[A^+]$ y $[B^+]$ representan la actividad de los iones en solución, (A) y (B) representan la fracción molar de los iones adsorbidos por la fase sólida. KA/B es el coeficiente de selectividad de esos cationes frente al adsorbato.

2.4.1. Isotermas de adsorción

La capacidad de adsorción de un material varía dependiendo de la concentración de los solutos en solución con los que interactúa. Una forma gráfica de expresar esto es mediante isotermas. Las isotermas grafican la variación en la cantidad de

soluto adsorbido, en el material adsorbente, al variar la concentración en equilibrio de soluto en el medio, a temperatura constante. Entre los modelos mas utilizados se encuentran: Modelo de isoterma lineal; isoterma de Freundlich; isoterma de Langmuir; isoterma de Temkin; isoterma de Dubinin-Radushkevich; entre otros (Atkins *et al.* 2006). La Figura 2.7 muestra su expresión gráfica.

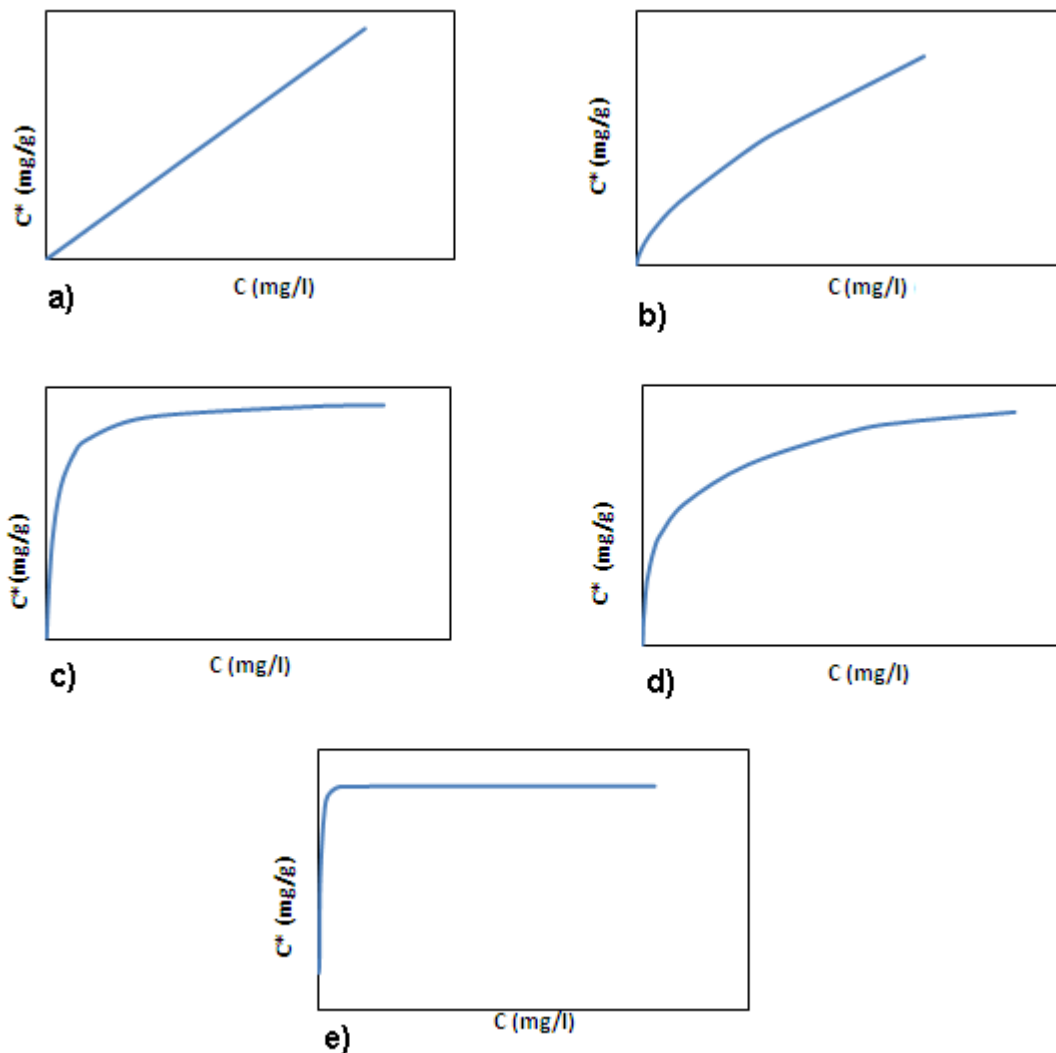


Figura 2.7. Representación gráfica no lineal de los diferentes modelos de isotermas: a) Lineal; b) Freundlich; c) Langmuir; d) Temkin; e) Dubinin-Radushkevich (Fetter 1993).

2.4.1.1. Isotherma Lineal

La isoterma lineal describe una relación directa entre la cantidad de soluto adsorbido en el material adsorbente C^* , y la concentración de soluto en equilibrio C . Gráficamente obtenemos una recta, producto de la relación lineal que establece dicho modelo, descrita por la siguiente ecuación:

$$C^* = K_d C \quad (2.3)$$

Donde C^* = masa de soluto sorbida por unidad de peso del sólido (mg/kg), C = concentración del soluto en solución en equilibrio con la masa de soluto de soluto sorbida en el sólido (mg/L) y K_d = coeficiente de distribución, es igual a la pendiente de la isoterma de adsorción (L/kg).

2.4.1.2. Isotherma de Freundlich

La isoterma de Freundlich, describe una relación no lineal de la siguiente manera:

$$C^* = K C^N \quad (2.4)$$

Donde C^* = masa de soluto sorbida por unidad de peso del sólido (mg/kg), C = concentración del soluto en solución en equilibrio, con la masa de soluto de soluto sorbida en el sólido (mg/L). Mientras que K y N son constantes del modelo que se utilizan como parámetros de ajuste.

Esta isoterma inicialmente se grafica como una curva, para transformar la curva en una línea recta, se debe utilizar la ecuación:

$$\log C^* = \log K + N \log C \quad (2.5)$$

Si se grafica $\log C$ vs $\log C^*$ en un gráfico, el resultado es una línea recta, donde N será la pendiente y $\log K$ la intersección de la recta con el eje $\log C$ (Fetter 1993).

La isoterma de Freundlich, al igual que la isoterma lineal, modela considerando que la capacidad de adsorción de los materiales puede ser infinita. Es necesario tener en cuenta esto para no extrapolar los resultados de dichos modelos más allá de los resultados experimentales obtenidos (Fetter 1993).

2.4.1.3. Isoterma de Temkin

El modelo de isoterma de Temkin asume que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las fuerzas de enlace, hasta llegar a una energía de enlace máxima. Esta isoterma es útil para representar un gran intervalo de concentraciones, y a diferencia de otros modelos, incorpora un factor que tiene en cuenta las interacciones entre el adsorbato y las especie químicas que se adsorben (Bulut *et al.* 2008). La isoterma de Temkin se expresa de la siguiente manera:

$$C^* = \frac{R \times T}{b} \ln(A \times C) \quad (2.6)$$

Siendo:

$$B = \frac{R \times T}{b} \quad (2.7)$$

La representación lineal de C^* frente a C se describe de la siguiente forma:

$$C^* = B \times \ln(A) + B \times \ln(C) \quad (2.8)$$

Dónde A = constante empírica de enlace de equilibrio correspondiente a la energía de enlace máxima [l/mg], b = constante de la isoterma de Temkin [J/mo], B =

constante empírica, R = constante de los gases [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] y T = temperatura absoluta [K].

La formulación lineal nos permite calcular A de la pendiente de la recta y B de la ordenada en el origen.

2.4.1.4. Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir fue desarrollada bajo el supuesto que la superficie del material adsorbente tiene finitos sitios de adsorción. Plantea que cuando todos los puntos se saturan el sistema llegara a un equilibrio tal, que la superficie del material no podrá adsorber más solutos de la solución (Fetter 1993). La ecuación considera que todos los potenciales sitios de adsorción de la partícula son equivalentes; la superficie del material adsorbente es uniforme y que la capacidad de una molécula para adsorber solutos, en un punto determinado, es independiente de la ocupación de los sitios vecinos, es decir, no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas (Atkins *et al.* 2006).

La isoterma de Langmuir se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{C}{\beta} \quad (2.9)$$

Dónde α = constante de adsorción relacionada con la energía de vinculación [m/mg], β = cantidad máxima de soluto que puede ser adsorbida por el sólido [mg/kg].

Este modelo es el que mejor representa el fenómeno de adsorción como ocurre en realidad, ya que plantea que el material adsorbente tiene una capacidad finita de adsorción. Al graficar el modelo obtenemos una curva que se hace asintótica en el tiempo Figura. 2.7 y define una cantidad máxima de soluto adsorbido, lo cual corresponde con el comportamiento real de cualquier material adsorbente.

2.4.1.5. Isoterma de Dubinin-Radushkevich

El modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich asume que la cantidad retenida de soluto es una función gaussiana del potencial Polanyi. Desarrollada para la estimación de capacidades de adsorción de gases y vapores orgánicos en el carbón activado (Martinez 1990), es utilizada principalmente para el análisis de isotermas con un alto grado de rectangularidad. La ecuación es la siguiente:

$$\ln C^* = \ln q_m - kx\varepsilon^2 \quad (2.10)$$

Siendo:

$$\varepsilon = R_x T_x \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right) \quad (2.11)$$

Donde ε es el potencial de Polanyi, k = constante relacionada con la energía de adsorción, R = constante de los gases [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] y T = temperatura absoluta [K].

2.4.2. Cinética de la reacción

Un parámetro fundamental a determinar para el uso práctico de un material adsorbente, es la variación de la concentración de solutos en solución, con respecto al tiempo de contacto entre estos y el material adsorbente. Se busca conocer el tiempo de residencia necesario, para la finalización de la reacción de adsorción (tiempo de equilibrio) y el establecimiento del equilibrio en el sistema.

Este equilibrio del sistema compuesto por los solutos, el material adsorbente y diversos compuestos de la interfaz, se alcanza cuando la concentración del adsorbato en el material adsorbente, está en un equilibrio dinámico con la concentración de la interfaz. El punto de equilibrio depende de las características del sistema y de sus componentes. Los parámetros que afectan el sistema son la viscosidad, polaridad, solubilidad, hidrofobicidad del soluto; viscosidad, composición fisicoquímica, característica de la superficie, tamaño de partícula y de

poro del material adsorbente; pH, temperatura, concentración del soluto; presencia de otros iones y fuerza iónica de la solución (Sarkar *et al.* 2006).

2.5. Transporte de contaminantes en medios porosos

La ecuación de Laplace es central en el estudio del transporte de contaminantes en medios porosos. Es necesario considerar las ecuaciones de los diferentes fenómenos de transporte y los fenómenos de transferencia y transformación (Fetter, 1993). Suponiendo que el medio poroso es homogéneo, isotrópico y además se encuentra en condiciones de saturación. El proceso de transporte de masa transferida ocurre en direcciones x , y , z , como se muestra en la Figura 2.8. Se supone que ocurre en superficies paralelas, de áreas unitarias y perpendiculares a cada una de las direcciones, separadas una distancia dx , dy , dz .

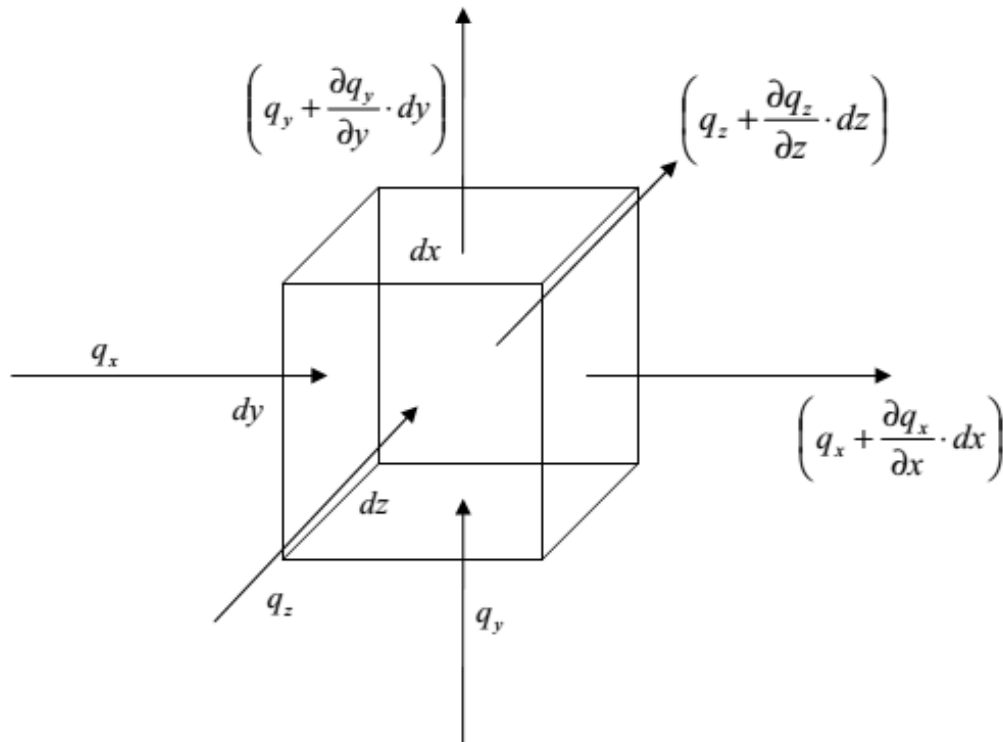


Figura 2.8. Volumen de control para analizar el flujo de masa (Fetter 1993).

Considerando este volumen de control elemental, la variación de flujo de masa puede ser expresada de la siguiente manera:

$$-\left[\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z}\right] \pm r = \frac{d(nC)}{dt} \quad (2.12)$$

Donde q es el flujo de masa del soluto por unidad de la sección transversal en la dirección indicada (x, y, z); r considera fuentes o sumideros dado por el modelo de cinética de reacción; n la porosidad y C la concentración de soluto expresada por unidad de volumen de solución.

2.5.1. Transporte por difusión; dispersión mecánica y dispersión hidrodinámica.

Uno de los fenómenos que explica el movimiento de solutos en medios porosos es el de Difusión. Descrito, en movimientos en una dimensión, mediante la primera Ley de Fick, donde el flujo de masa difundido es proporcional al gradiente de concentración.

$$q_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.13)$$

Siendo q = flujo másico del soluto por unidad de área por unidad de tiempo en la dirección x ; D = coeficiente de difusión (cm^2/s); C = concentración del soluto (gr/cm^3) y $\partial C/\partial x$ = gradiente de concentración ($\text{gr}/\text{cm}^3/\text{cm}$). El signo negativo indica que el movimiento será desde el punto de mayor concentración, hacia el de menor concentración.

En sistemas donde el soluto es no conservativo (su concentración varía con respecto al tiempo), se aplica la segunda ley de Fick. En una dimensión se formula de la siguiente manera:

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 \frac{C}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

Donde $\partial C / \partial t$ ($\text{gr/cm}^3/\text{cm}$) representa el cambio de la concentración de soluto con respecto al tiempo.

En el caso de los suelos estos fenómenos son ligeramente diferentes, debido a la presencia de partículas. Para entender el flujo en medios porosos, debemos considerar los obstáculos que representan los intersticios que forman las partículas del suelo. El coeficiente de difusión efectiva D^* , que tiene en cuenta la tortuosidad del medio ω , como sigue:

$$D^* = \omega D \quad (2.15)$$

El agua que atraviesa el medio poroso, a una escala de partículas, se mueve a diferentes velocidades a medida que el flujo atraviesa los diferentes conductos porosos formados por el ordenamiento aleatorio de las partículas. Este movimiento del flujo produce una mezcla entre el flujo que transporta el contaminante y el agua que es desplazada en los poros. Este fenómeno se llama dispersión mecánica, y consiste en la dilución, y la disminución de la concentración de soluto en el frente de flujo. Esta dispersión se produce tanto longitudinal, como transversalmente a la dirección del flujo.

El proceso de difusión es inseparable del fenómeno de dispersión mecánica. Por lo cual, se calcula un coeficiente de dispersión hidrodinámica D , que combina ambos procesos:

$$D_L = \alpha_L V_i + D^* \quad (2.16)$$

$$D_T = \alpha_T V_i + D^* \quad (2.17)$$

Donde D_L representa el coeficiente de dispersión hidrodinámica longitudinal; D_T el coeficiente de dispersión hidrodinámica perpendicular a la dirección principal del flujo (transversal); v_i es la velocidad lineal promedio en la dirección i , α_L , α_T representan la dispersividad dinámica en sentido longitudinal y transversal, respectivamente.

2.5.2. Transporte por advección

El transporte por advección consiste en el movimiento de solutos presentes en el agua por el movimiento propio del flujo de agua. La cantidad de contaminante transportado será función de la concentración del mismo en el flujo y del caudal de flujo de agua.

La ecuación que describe el transporte por advección unidimensional es la siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.18)$$

La solución de esta ecuación arroja la formación de un frente de avance del flujo, a través del medio poroso en función del tiempo. La diferencia de concentración de solutos entre el frente del flujo, que avanza desplazando agua del medio poroso, y el resto del flujo, producen la formación de una pluma de contaminante.

Si consideramos conjuntamente las formas de transporte de solutos descritas, logramos la ecuación de advección-dispersión en una dimensión, expresada de la siguiente manera (Fetter 1993):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.19)$$

2.5.3. Procesos de transformación, atenuación y retardo de solutos.

Los contaminantes presentes en el agua, pueden sufrir una serie de alteraciones al interactuar con un medio reactivo como los suelos. Diferentes componentes presentes en los suelo pueden sorber los solutos, evitando o retardando su desplazamiento. Producto de la sorción algunos solutos se desplazaran más lento que el agua que los transporta, produciéndose un retardo. Además pueden presentarse situaciones en las que los solutos precipiten, sufran biodegradación, participen en reacciones de óxido-reducción o su actividad decaiga (Fetter 1993).

La ecuación 2.19 puede ser modificada incluyendo los términos de sorción y reacción, de manera tal de describir fielmente el transporte de contaminantes en medios porosos, de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{B_d}{\theta} \frac{\partial C^*}{\partial t} + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{rxn} \quad (2.20)$$

Dónde C = concentración de soluto en fase acuosa [kg/m^3], t = tiempo [s], D_L = coeficiente de dispersión longitudinal [m^2/s], v_x = velocidad lineal promedio del flujo de agua [s], B_d = densidad aparente del medio poroso [kg/m^3], θ = humedad volumétrica [$\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}/\text{cm}^3\text{Suelo}$], C^* = cantidad de soluto sorbido por masa de sólido [kg/m^3], Rxn = indica algún tipo de reacción biológica o química, más allá de algún tipo de sorción.

La Figura 2.9 muestra la solución de la ecuación diferencial 2.21, la misma permite observar la variación en la relación entre la concentración de contaminante en equilibrio, y la concentración inicial del contaminante que se desplaza en un medio poroso.

El tiempo que demora en igualarse la concentración en equilibrio, con la concentración inicial de contaminante, depende de la interacción que puede ocurrir entre el contaminante y algún componente del medio poroso, por ejemplo que se produzca la adsorción del contaminante por algún mineral presente en el suelo. Este desplazamiento de la curva, por acción del tiempo implicado en el transporte del contaminante en el medio poroso, es conocido como retardo R , el cual puede calcularse a partir de la Figura 2.9 como:

$$R = t_2/t_1 \quad (2.21)$$

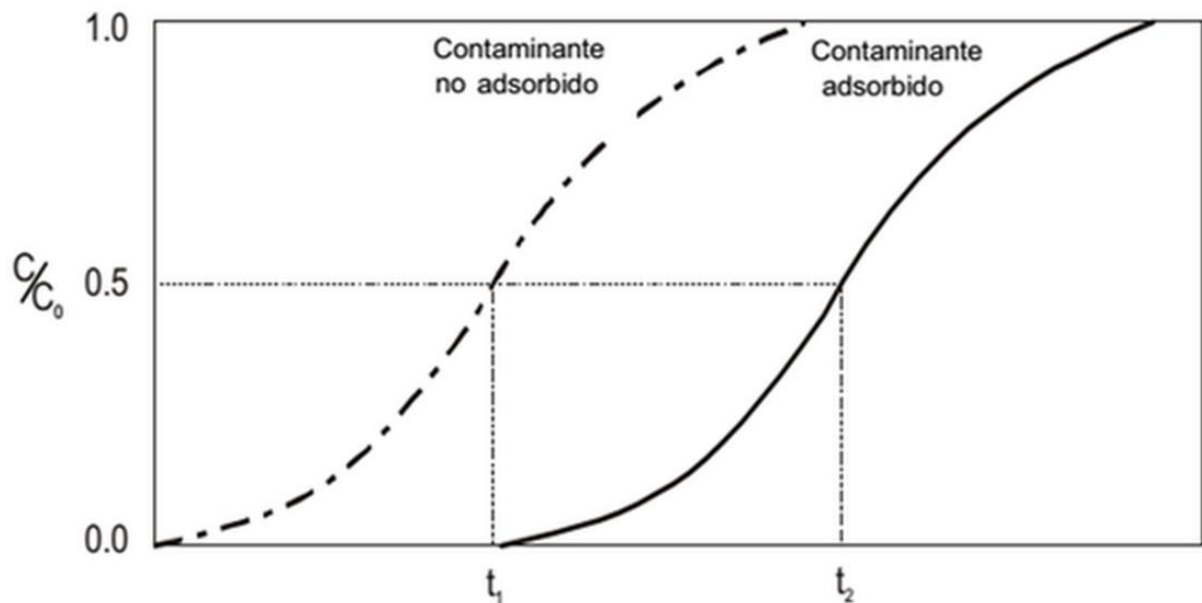


Figura 2.9. Transporte de contaminante en filtro. La línea sólida indica la demora en el transporte del contaminante por el efecto del retardo (Modificado de Sharma y Reddy, 2004).

En la Figura 2.10 se muestra de manera esquemática el efecto producido por los diferentes factores que integran la ecuación 2.20. Se observan las variaciones en la concentración de contaminante, para una inyección puntual y unidimensional, a la salida de una columna reactiva.

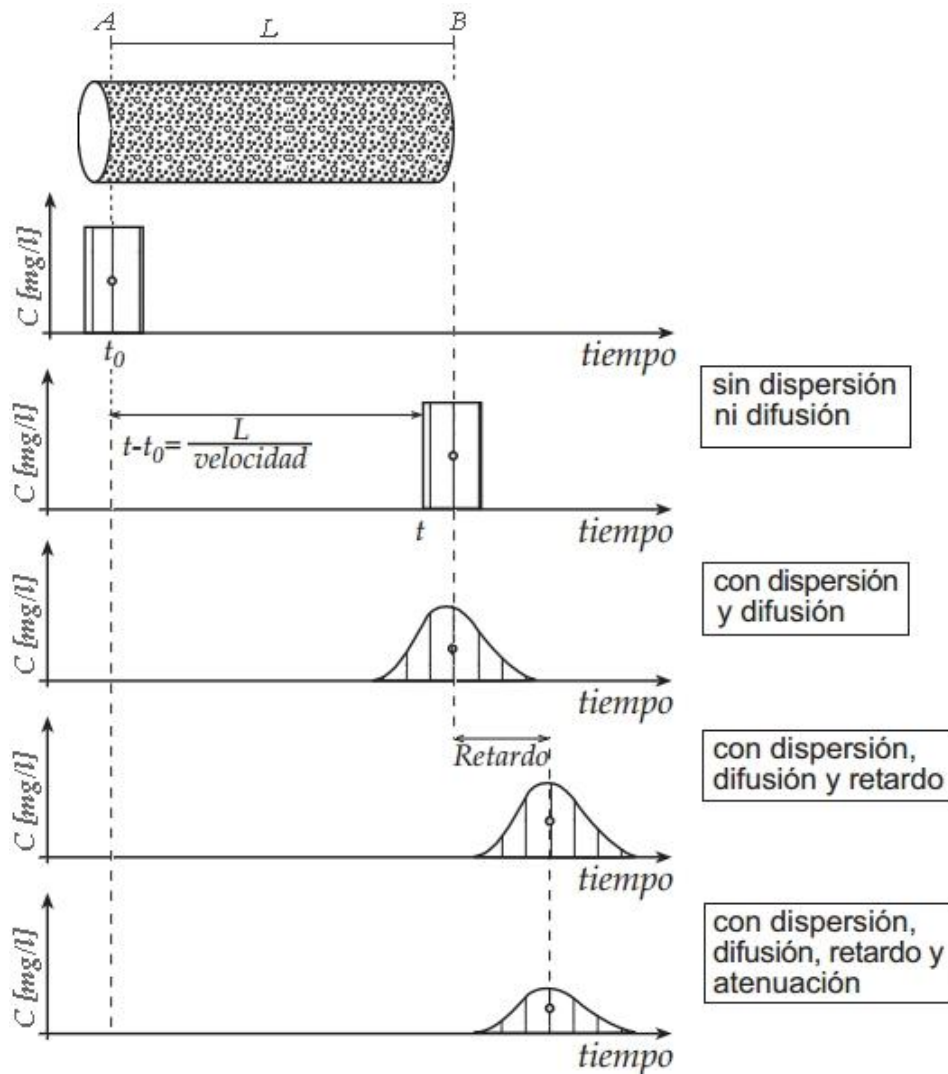


Figura 2.10. Transporte de contaminantes en medio reactivo (modificado de Merkel et al. 2008).

2.6. Filtros reactivos

Los filtros permeables reactivos son una variante de las barreras reactivas, los cuales se utilizan para aprovechar la capacidad de algún material filtrante para retener especies contaminantes. El objetivo es que el contaminante quede retenido sobre la superficie del material reactivo, en el lecho del filtro. La filtración depende de una combinación compleja de mecanismos físicos y químicos. En la Figura 2.11 se muestra un esquema del funcionamiento de un filtro experimental.

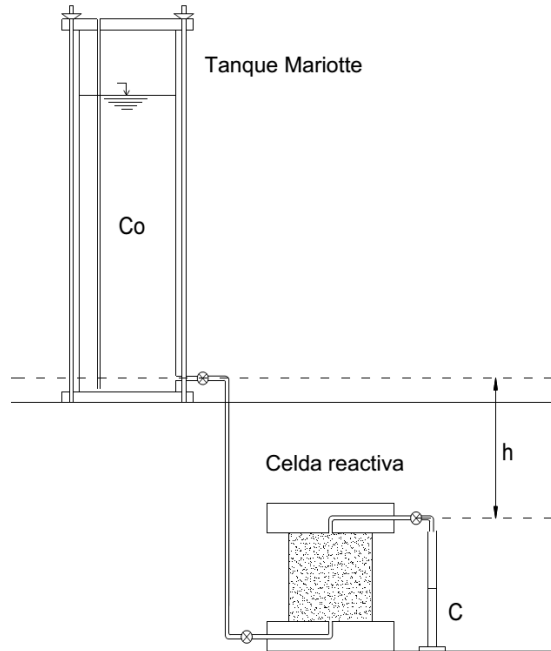


Figura 2.11. Representación esquemática de la columna reactiva (Modificado de Freeze y Cherry 1979).

Los filtros reactivos se pueden clasificar de acuerdo a la dirección del flujo, por el tipo de lecho filtrante, por la fuerza impulsora del flujo o por su tasa de filtración.

Existen también filtros que utilizan componentes biológicos como material adsorbente, para la remoción de diversos elementos o compuestos indeseables en el agua (Noris *et al.* 2011)

Un factor fundamental para evaluar un filtro, es la velocidad con la que podrá filtrar el flujo que la atraviese. La velocidad de filtrado dependerá de la caída de la presión desde la alimentación hasta el fondo del medio filtrante, el área de la superficie filtrante, la viscosidad del filtrado y la resistencia del medio filtrante.

Los ensayos de filtrado en laboratorio, se realizan mediante el uso de columnas rellenas del material reactivo a evaluar. Se hace circular por un extremo una solución que contiene un trazador no adsorbtivo y por otra parte una solución con el contaminante afín al material adsorbente. Se registran lecturas del caudal de flujo que atraviesa el filtro y se determina la concentración del trazador y del

contaminante. Entre las desventajas del método se pueden mencionar la lenta velocidad de filtración en columnas de granos finos, que requiere de tiempos prolongados para determinar los coeficientes de retardo y adsorción (Carro Perez. 2009).

El factor de retardo puede ser calculado a partir de los resultados obtenidos en ensayos *batch*, o medido directamente en ensayos de columna. El tiempo de retardo R , se puede definir como la relación de volumen o tiempo necesario, para que el frente de contaminante atraviese la columna rellena con el material reactivo, respecto del tiempo o el volumen requerido por el trazador para atravesarla (ecuación 2.21). Como se observa en la Figura 2.9, el factor de retardo cuantifica la demora que se producirá en el desplazamiento de un contaminante presente en un flujo al reaccionar con el material presente en el filtro, comparado con el tiempo que necesitaría un trazador no adsorptivo en atravesar la columna. Este método es válido para aquellos contaminantes con factor de retardo bajos (<10).

Por otro lado, el factor de retardo puede ser calculado a partir de resultados de ensayos de adsorción tipo *batch* de diferentes maneras, dependiendo el modelo de isothermas utilizado. A continuación se presentan las expresiones correspondientes a los modelos de isoterma lineal; Freundlich y Langmuir (Fetter 1993):

$$R = 1 + \frac{B_d}{\theta} K_d \quad (2.22)$$

$$R = 1 + \frac{B_d N C^{N-1}}{\theta} K \quad (2.23)$$

$$R = 1 + \frac{B_d}{\theta} \left(\frac{\alpha \beta}{(1 + \alpha C)^2} \right) \quad (2.24)$$

Siendo K y N contantes, C = concentración en equilibrio del soluto [kg/m^3], B_d = peso unitario seco [kg/m^3], n = porosidad del medio, θ = humedad volumétrica, α = constante de adsorción relacionada con la energía de vinculación

[L/mg], β = máxima cantidad del soluto que puede ser adsorbido por el sólido [mg/kg] y C = concentración en equilibrio del soluto [kg/m³].

El volumen poral de flujo U , es un coeficiente que otorga valores adimensionales. Se obtiene de la división entre el volumen total de líquido permeado en la muestra y el volumen de vacíos de la muestra (Sharma y Reddy 2004):

$$U = \frac{V}{V_v} = \frac{v \cdot n \cdot A \cdot t}{A \cdot L \cdot n} = \frac{v \cdot t}{L} = t_r \quad (2.25)$$

Donde V = es el volumen del flujo [m³], v = velocidad del flujo [m/s], U = volumen poral, t = tiempo [s]; t_r = tiempo adimensional, A = área [m²] y n = porosidad. Se genera de esta manera un flujo con un volumen y una velocidad constantes.

La ecuación 2.26 muestra la solución analítica de la ecuación 2.20 para inyección continua unidimensional. La cual nos permite conocer la variación en el tiempo de la concentración de un contaminante en un medio poroso.

$$C = \frac{C_0}{C} \operatorname{erfc} \left(\frac{L - vt}{\sqrt{D_L^* \cdot t}} \right) \quad (2.26)$$

v = velocidad promedio del agua [m/s]; L = longitud [m]; erfc = función error; D_L^* = coeficiente de dispersión longitudinal hidrodinámico [m²/s] y C_0 = concentración inicial del soluto [kg/m³]. A partir de la medición de la variación de las concentraciones relativas (C/C_0) en función del flujo de volumen poral se puede obtener de manera directa el factor de retardo R , como se observa en la Fig. 2.9.

Expresada adimensionalmente, reemplazando las medidas de tiempo volúmenes porales U , la ecuación queda expresada de la siguiente manera:

$$\frac{C_0}{C} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{L - U}{\sqrt{\frac{UD_L^*}{v} \cdot L}} \right) \quad (2.27)$$

2.7. Métodos de remediación

Existen diversos procedimientos para la remoción del flúor presente en el agua. Por otra parte, existen variaciones técnicas con respecto a la escala a la cual se aplique la remediación. Las técnicas pueden dividirse en métodos basados en el uso de membranas, métodos de precipitación floculación y técnicas basadas en fenómenos de adsorción. En cuanto a la escala de aplicación, la defluoración puede llevarse a cabo en una planta de tratamiento, así como en domicilios particulares.

La elección de la técnica más eficiente estará condicionada tanto por las características del contaminante, como por las del medio en donde se encuentre y por la factibilidad económica y tecnológica de la solución (Evanko y Dzombak, 1997).

2.7.1. Métodos basados en procesos de precipitación-floculación

El método más utilizado para la remoción de fluoruros en aguas de consumo, se basa en la coagulación-floculación de los fluoruros mediante el agregado de algún reactivo químico.

La remoción mediante el agregado de sales de calcio y aluminio, es la más utilizada en los países *subdesarrollados*. El método Nalgonda y sus variantes, basadas en la precipitación mediante la reacción con reactivos cálcicos, es la técnica en ambientes rurales donde no existen sistemas fiables de abastecimiento de agua para consumo humano. Este método desarrollado por el *National Environmental Engineering Research Institute* de India (NEERI) de amplia aplicación domiciliaria en ámbitos rurales, combina la remoción mediante el agregado de sales de calcio en primera instancia y posteriormente, una adecuación mediante el agregado de sulfato de aluminio para alcanzar una concentración que torne el agua apta para consumo humano. Existen problemas relacionados con este método de remediación, ya que se debe de modificar el pH de las aguas a valores extremos para su tratamiento y el agua que es tratada resulta con altas concentraciones de aluminio residual. Además, la generación de

lodos contaminados con altas concentraciones de aluminio y flúor es una consecuencia directa de este tratamiento (Bhatnagar *et al.* 2011).

El aluminio no sólo es neurotóxico por ingestión (pudiendo producir encefalopatías de diálisis en seres humanos expuestos de forma crónica), sino que a finales de los años noventa, se determinó la existencia de un efecto sinérgico, debido a la presencia de fluoruro y aluminio, en la dieta relacionado con la formación de compuestos aluminio-fluorados. Estos compuestos como análogos del fosfato y su efecto clínico, se han relacionado con un desorden neurológico similar al de la enfermedad de Alzheimer, por lo que la utilización de sales de aluminio en potabilización debería quedar restringida a instalaciones industriales, con un control riguroso de la dosificación de reactivos (Carton, 2006).

Ayoob, (2008) revisó las tecnologías de remoción de fluoruros existentes, concluyendo que los métodos de coagulación son efectivos en lograr concentraciones de flúor deseadas para el agua de consumo, pero que las desventajas que acarrear son significativas.

2.7.2. Métodos basados en el uso de membranas

Dentro de esta categoría se engloban las técnicas de osmosis inversa, nano filtración, diálisis y electrodiálisis.

Los métodos basados en el uso de membranas han experimentado un gran avance en su desarrollo, a partir de la ampliación en el campo de uso de los nanomateriales. La nano filtración y la osmosis inversa se basan en el mismo fenómeno, la diferencia reside en que las membranas usadas para la nanofiltración, tienen poros ligeramente más grandes que ofrecen menor resistencia al movimiento de los solventes y los solutos a través de la membrana. Como consecuencia se requieren menores presiones, menor requerimiento energético y el flujo es más veloz (Mohapatra *et al.* 2006). La mayor selectividad de las nano-membranas han producido un constante avance en su investigación (Ndiaye *et al.* 2005), particularmente para la remoción de fluoruros en agua, dada la gran densidad y el pequeño tamaño de estos iones. Estas características

permite que sean más fuertemente retenidos en las membranas de nano filtración, que otros aniones monovalentes con los que puede llegar a competir, como los cloruros y los nitratos (Lhassani *et al.* 2001).

Los sistemas de membranas han demostrado ser efectivos y tienen la ventaja, con respecto a otros métodos de remoción de fluoruros, de no necesitar aditivos. En cambio su costo de instalación y mantenimiento son considerables y la membrana debe ser cambiada periódicamente, ya que es susceptible de degradarse con el tiempo. El mismo problema de costos presentan las técnicas electroquímicas (Ayoob *et al.* 2008).

2.7.3. Métodos basados en fenómenos de adsorción

De los métodos de defluoración de agua existentes, la adsorción es una de las técnicas más extendidas y ventajosas en términos de costo, efectividad de remoción, simplicidad de diseño y operación (Bhatnagar *et al.* 2011).

La remoción por adsorción es un proceso por el cual, los iones presentes en el agua son adsorbidos por la superficie de un sólido, quedando atrapados por fuerzas de origen químico, eléctrico o físico. Generalmente en los procesos de adsorción una conjunción de fuerzas de diferentes tipos son las responsables de mantener el soluto adherido al material sorbente (Fetter 1993). Evaluar un material adsorbente para fines prácticos, requiere la obtención de información sobre su capacidad de adsorción en equilibrio, variación de su capacidad adsorbente a medida que varía el pH de la solución, tiempo de contacto necesario, estabilidad del adsorbente, regeneración, comportamiento en presencia de otros iones y costos generales (Mohapatra *et al.* 2009).

Fan *et al.* (2003), propusieron un modelo que explica cómo se produce la adsorción de fluoruros, en partículas sólidas

- Difusión y transporte de los iones fluoruros, hacia la superficie externa de las partículas del material adsorbente. Este fenómeno es llamado transferencia de masa externa.

- Fijación de los iones en la superficie de la partícula. Adsorción propiamente dicha
- Los fluoruros adsorbidos pueden ser intercambiados con elementos estructurales, presentes dentro de las partículas del material adsorbente o ser transferidos hacia la superficie interna de los poros del material, dependiendo de la química del material adsorbente

Existen numerosos antecedentes de diversos materiales usados para la remoción de fluoruros, mientras que solo algunos han sido efectivos para lograr concentraciones por debajo del límite máximo de 1,5 mg/L, establecido por la OMS. Dentro de los materiales utilizados para la remoción de fluoruros, los compuestos de aluminio como el hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y el óxido de aluminio (Al_2O_3) han sido extensamente investigados (Hao *et al.* 1986, Farrah *et al.* 1987, Ku y Chiou 2002). En soluciones con presencia de fluoruros estos materiales forman complejos Al-F. Como norma general, la formación de complejos de aluminio que retienen flúor, aumenta según decae el pH y al aumentar la concentración inicial de fluoruros.

Una alternativa para mejorar la capacidad adsorbente de estos materiales es su activación por calor. Generalmente se parte de gibbsita alterada mediante pirolisis (Rozic *et al.* 2001). La capacidad de adsorción aumenta en los compuestos de aluminio térmicamente tratados (THA) expuestos hasta 200 °C, al seguir aumentando la temperatura la capacidad adsorbente tiende a disminuir (Shimelis Beneberu 2006). Los compuestos de aluminio retienen fluoruros en condiciones de pH acidas, lo que provoca la disolución de óxidos e hidróxidos de aluminio, liberando iones de aluminio (tóxicos) al medio (Turner *et al.* 2005).

Para mejorar la eficiencia de los THA diversos autores han trabajado en la modificación superficial de estos compuestos. Obteniendo, en general, mejores porcentajes de remoción que con los compuestos no alterados (Wasay *et al.* 1996, Maliyekkal *et al.* 2008, Tang *et al.* 2009, Thakre *et al.* 2010, Wu *et al.* 2013).

Sarkar *et al.* (2006 a, 2006 b, 2007) ha trabajado con suelos residuales como materiales adsorbentes para la remoción de fluoruros en agua. Gracias al contenido de hierro propio de estos suelos (como diversas cantidades de aluminio, cromo, cobalto, níquel y manganeso), se han obtenido resultados satisfactorios en la remoción de fluoruros.

Las arcillas han sido ampliamente usadas como material adsorbente (Moges *et al.* 1996, Srimurali 1998, Tor 2006). En general mientras mayores sean la carga en la superficie de las arcillas, mayor será la afinidad de estas para atraer iones con cargas opuestas. Este tipo de adsorción es fuertemente dependiente del pH de la solución. El pH será un condicionante de la capacidad tanto de los filosilicatos como de otros minerales con cargas variables como la gibbsita, hematita y geotita (Mohapatra *et al.* 2009). La carga neta de estas partículas suele ser positivas bajo condiciones ácidas y negativas en condiciones alcalinas. Moges *et al.* 1996 estudiaron el efecto de la cocción de las arcillas a diferentes temperaturas para remover fluoruros. Obteniendo mayores porcentajes de remoción con arcillas cocinadas a 600 °C. También se han evaluado la capacidad de arcillas previamente tratadas con compuestos químicos; como carbonato de sodio y ácido clorhídrico (Srimurali *et al.* 1998); soluciones con alta concentraciones de Al^{3+} o Fe^{3+} (Puka 2008). Tor 2006, estudio la capacidad de adsorber fluoruros de muestras de montmorillonita tratada con ácido clorhídrico. Bia *et al.* (2012) demostró los mecanismos de adsorción de flúor en arcilla montmorillonita modificadas.

De los tres alótropos del carbono (grafito, fullereno y diamante) los dos primeros han mostrado ser relevantes para la adsorción de fluoruros (Mohapatra *et al.* 2009). Ramos *et al.* (1997) lograron aumentar la capacidad de adsorción del carbón activado impregnando su superficie con iones de aluminio. Obteniendo valores de remoción entre 3 y 5 veces mayores que los resultados obtenidos con carbón activado original. También se han utilizados nanotubos de carbono, y nanotubos de carbono impregnados con aluminio. Los nanotubos son utilizados

para explotar al máximo la superficie de contacto entre el carbono y los fluoruros (Li *et al.* 2001, 2003a, 2003b).

2.8. Síntesis y conclusiones

El flúor es un elemento relativamente escaso, presente de forma natural en algunos minerales y elementos formadores de la corteza terrestre. Puede ser transferido, en forma de fluoruros, desde estos compuestos al agua, tanto superficial como subterránea.

Algunas partículas minerales, amorfas u orgánicas del suelo, presentan una carga neta superficial, por lo que son susceptibles de interactuar con elementos químicos en solución. Una de las formas de interacción es la adhesión de electrolitos sobre la superficie de las partículas, con el fin de compensar el exceso de carga positiva o negativa de las partículas. Se considera que la adsorción es un fenómeno de relevancia en partículas con gran superficie específica, que está controlado por las cargas eléctricas netas del sólido, pH de la solución, la presencia de otros iones, la temperatura y el tiempo de contacto.

Se han utilizado una gran cantidad de técnicas para la remoción de fluoruros en solución. Entre ellas las más comunes consisten en procesos de precipitación-floculación, en el uso de membranas y en la eliminación por adsorción. Entre estas últimas, se han empleado una gran variedad de materiales reactivos para la adsorción de fluoruros. Dentro de estos materiales los más populares son los de gran área específica y alto contenido de hierro y aluminio.

Las ecuaciones de transporte de masa en medios porosos son combinadas para obtener la ecuación de advección-dispersión en una dimensión, la cual describe el transporte de contaminantes en medios porosos. La solución analítica de esta ecuación permite conocer el valor del coeficiente de dispersión DL^* y del coeficiente de retardo R . A partir de estos parámetros obtenidos mediante los ajustes de diferentes isothermas de adsorción, es posible generar numéricamente, mediante la resolución analítica de la ecuación de advección-dispersión, el

comportamiento en una columna reactiva que contenga en su interior el material adsorbente en el que quede retenido el contaminante.

3. CAPITULO III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. *Introducción*

La interacción fluido-partícula en los procesos de adsorción está influenciada por las características del material adsorbente, las propiedades de las soluciones utilizadas y las condiciones del sistema que forman en conjunto.

En el presente trabajo se llevaron a cabo ensayos experimentales de adsorción con el objetivo de cuantificar la capacidad de los suelos residuales para remover fluoruros en agua. El fenómeno de adsorción se analizó a escala de laboratorio mediante ensayos *batch*, a partir de estos datos se simuló numéricamente diferentes escenarios posibles.

En este Capítulo se presentan las características geotécnicas, químicas y mineralógicas, relevantes de los materiales adsorbentes ensayados. Se describen los fluidos empleados en los ensayos; se detallan los métodos utilizados para la determinación de fluoruros en solución y su calibración; y se describen los procedimientos de los ensayos experimentales realizados.

3.2. *Materiales utilizados*

3.2.1. Materiales adsorbentes

En el presente trabajo se emplearon muestras de suelo residual como material adsorbente. Este material fue seleccionado por sus antecedentes en la remoción de otros contaminantes endémicos de las aguas subterráneas locales, como el arsénico (Carro Pérez 2009).

Los suelos residuales son propios de los ambientes húmedos, tropicales y subtropicales. En estos ambientes las constantes precipitaciones fomentan la rápida meteorización química de las rocas, así como la descomposición de los minerales. La capa superior del suelo resultante es de color rojizo, con una textura y con una granulometría que varía en profundidad a lo largo del perfil de meteorización (Tardy, 1997).

Las composiciones mineralógicas y químicas de un suelo dependen fundamentalmente de la roca madre que le da origen. Los suelos residuales están constituidos mineralógicamente por cuarzo, circón, óxidos de titanio, hierro, estaño, aluminio y manganeso, que permanecen en el perfil del suelo durante el curso de la meteorización (Tardy 1997). El suelo resultante se caracteriza por la presencia mayoritaria de óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio (Reinert 2007). El hierro se presenta principalmente en minerales como goethita, hematita, y como óxidos amorfos. El contenido de silicio es comparativamente bajo con respecto a otros suelos. En la Figura 3.1 se observa una muestra del suelo residual ensayado.



Figura 3.1. Muestra de suelo residual.

El suelo residual utilizado en este trabajo, proviene de una calicata realizada en la ciudad de Oberá, provincia de Misiones (Figura 3.2). Las coordenadas del punto de extracción son: Latitud Sur 27°30'14" Longitud Oeste 55°07'15". En la clasificación unificada corresponde al Tipo ML, un limo arcilloso de baja plasticidad. En la Tabla 3.1 se muestran las principales características de interés del suelo empleado determinadas en este trabajo, con la correspondiente norma de ensayo utilizada.

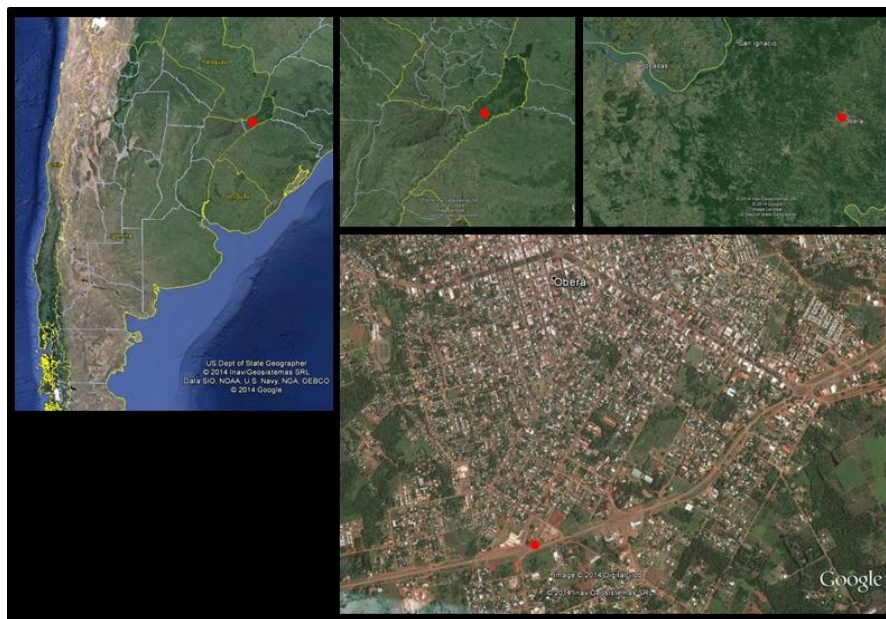


Figura 3.2. Localización del punto de extracción el suelo ensayado.

Tabla 3.1. Principales características geoquímicas del material adsorbente ensayado.

Propiedad	Valor	Método
Gravedad específica (gr/cm ³)	2,79*	ASTM D854-83
Tamaño medio de partícula (nm)	1382,3	Zeta-Meter
Tamaño efectivo de partículas D10 (nm)	726,1	Zeta-Meter
Potencial Zeta a pH 7	-14,869	Zeta-Meter
Partículas < 0,074 mm (%)	83,8	ASTM D422
Partículas < 0,002 mm (%)	35,01	ASTM D422
Limite líquido (%)	45,3*	ASTM D4318
Índice plástico (%)	18,6*	ASTM D4319
Actividad	0,25*	N/A
Superficie específica m ² /gr	55,9321	BET
Conductividad hidráulica (cm/s)		ASTM D-5084
Materia Orgánica (%)	7,89	ASTM D2974 – 00
Eh (mV)	162,9	USEPA 9045D
pH	4,09	USEPA 9045D
Clasificación unificada	ML	ASTM D2487-90

* Valores tomados de Carro Pérez, 2009.

Mediante ensayos de tamizado y de hidrómetro se obtuvo la curva granulométrica, como puede observarse en la Figura 3.3. Se emplearon muestras del suelo laterítico para la determinación del espectro presentado en la Figura 3.4, los resultados fueron obtenidos a partir del análisis de un área de $0,274 \text{ mm}^2$. El análisis EDS (Energy Dispersive System) fue realizado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (UNC-CONICET), tomándose 2cm^3 de muestra para el análisis. El espectrómetro dispersivo en energías consta de un detector de 10 mm^2 de área, con una resolución de 133eV (FWHM) para la línea $K\alpha$ del Mn. La muestra fue preparada por personal del Laboratorio, siendo recubierta con grafito y pulida a nivel metalográfico.

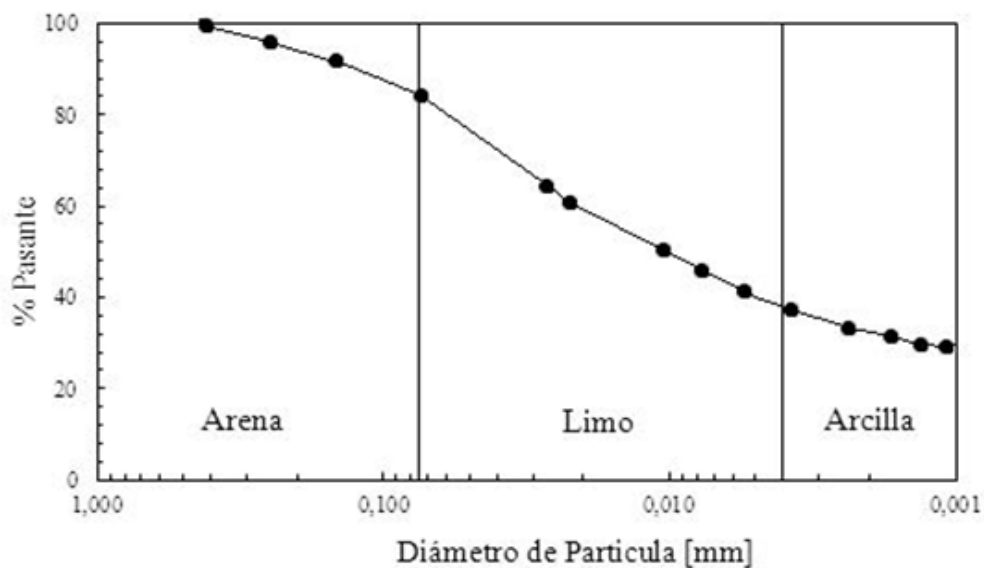


Figura 3.3. Curva granulométrica del suelo residual empleado en los ensayos.

En la Figura 3.5 se muestran imágenes del suelo residual obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. Estas imágenes fueron obtenidas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (UNC-CONICET).

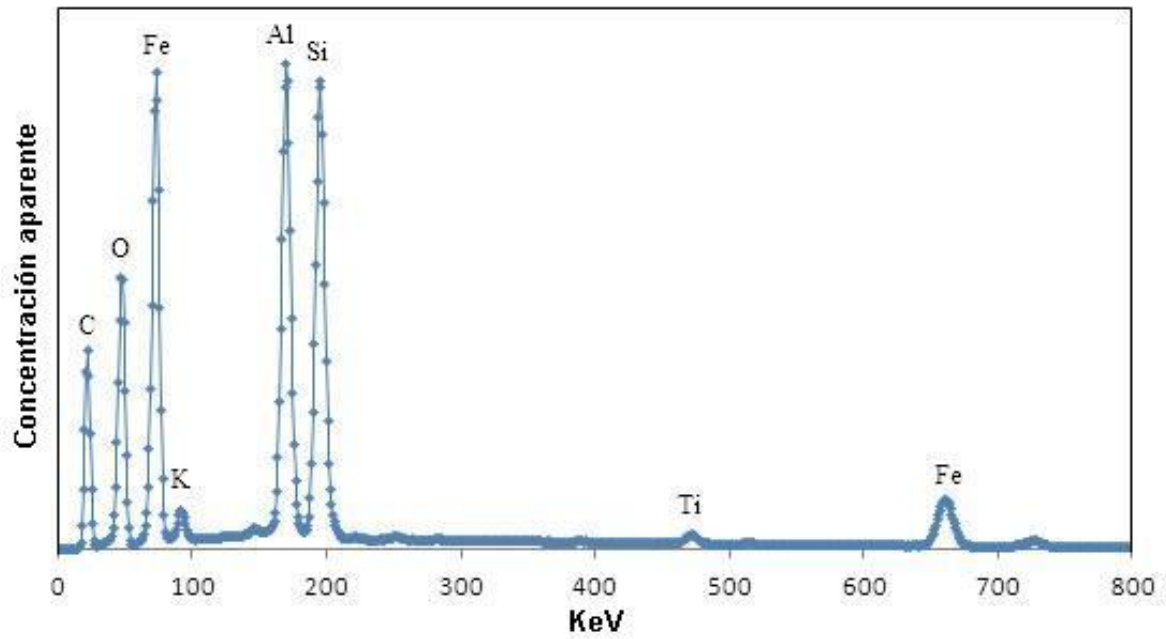


Figura 3.4. Componentes identificados en el suelo residual mediante microanálisis EDS.

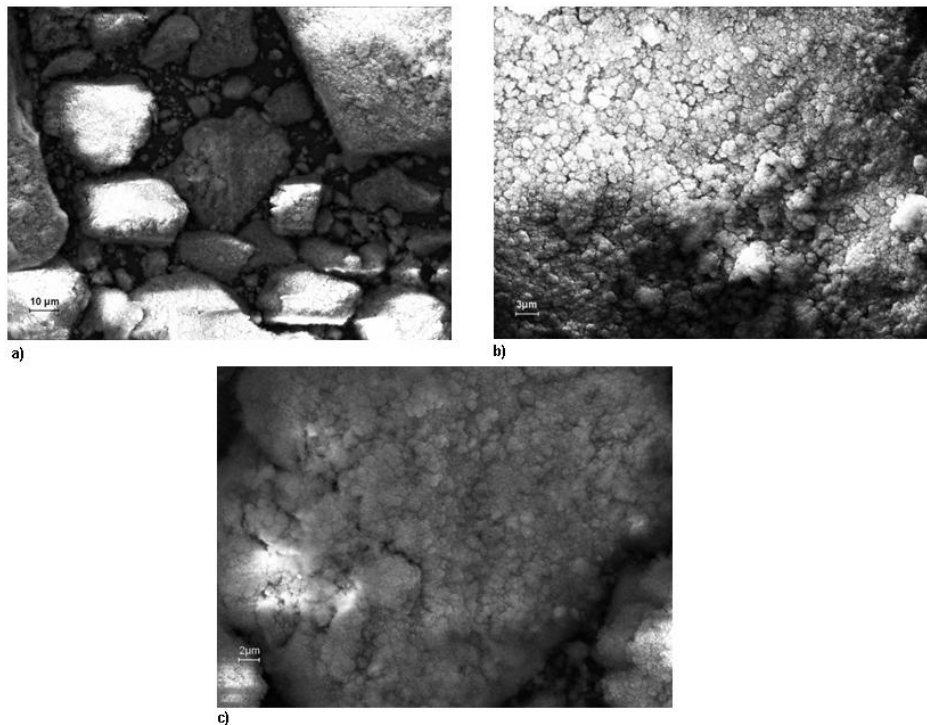


Figura 3.5. Suelo residual. Imágenes en escala de grises obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM). EHT= 15.00Kv (a) 2.01 K X (b) 5.00 K X (c) 8.00 K X.

En la Tabla 3.2 se muestran los elementos identificados mediante el análisis EDS y su presencia, en la muestra. Se observa presencia predominante de hierro y aluminio. Estos óxidos existen principalmente como formas inorgánicas amorfas y cristalinas. La gran cantidad de hierro se explica, en parte, por la intensa meteorización y el hecho de que los óxidos de hierro y aluminio liberados no son eliminados por complejos orgánicos en las aguas de drenaje. Los ácidos, óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro constituyen un grupo de coloides que son capaces de retener una amplia gama de solutos, según las condiciones en que la interacción ocurra. El carbono presente en la muestra corresponde al recubrimiento del suelo que se le realiza con este material para su análisis, por lo que hacer un análisis cuantitativo a partir de los datos que arroja este ensayo sería erróneo, sin embargo es útil para establecer una aproximación cuantitativa a la composición elemental del material.

Tabla 3.2. Composición elemental superficial de las partículas del suelo residual. Obtenido mediante EDS.

Elemento	Porcentaje en peso (%)
C	33.12
O	28.75
Si	12.97
Al	11.82
Fe	11.80
Ti	0.96
Mg	0.14
K	0.13
S	0.11
Ca	0.09
P	0.06
Cl	0.05
Total	100.00

La difracción de rayos X permite identificar fases cristalinas, además de permitir una aproximación cuantitativa, dado que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico. Esto se logra mediante la interacción de un haz de

rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina, el difractograma del suelo empleado en este trabajo puede observarse en la Figura 3.6. Donde Q; K; H corresponden a los picos de Cuarzo, Caolinita y Hematita presentes en la muestra. Las fases identificadas corresponden a Caolinita-Esmectita

En la Tabla 3.3 se muestran los valores porcentuales de los minerales que componen la muestra de suelo residual analizado.

Los difractogramas se realizaron en Goniómetro Philips 3020 con un controlador PW 3710, empleando radiación Cu-K α , filtro de Ni, 40 kV-20 mA. No se utilizó monocromador. El barrido fue realizado entre 5° y 80° con paso de 0.04° y 2 seg/paso. Los mismos fueron analizados con el programa FULLPROF de refinamiento estructural a través del método de Rietveld. El método de Rietveld de refinamiento estructural es un método matemático para ajustar un difractograma experimental con uno teórico realizado en base a un modelo cristalográfico y a parámetros experimentales. Se trata de lograr minimizar la diferencia matemática entre las intensidades observadas y las calculadas, punto a punto sobre todo el espectro.

Cabe aclarar que este resultado no tiene en cuenta la presencia de fases amorfas o no detectadas por DRX, pero se ha utilizado una aproximación, para estimar el contenido de componentes no cristalinos. El error estadístico del método analizado sobre patrones de muestras naturales, se ha establecido en (\pm 5% en peso).

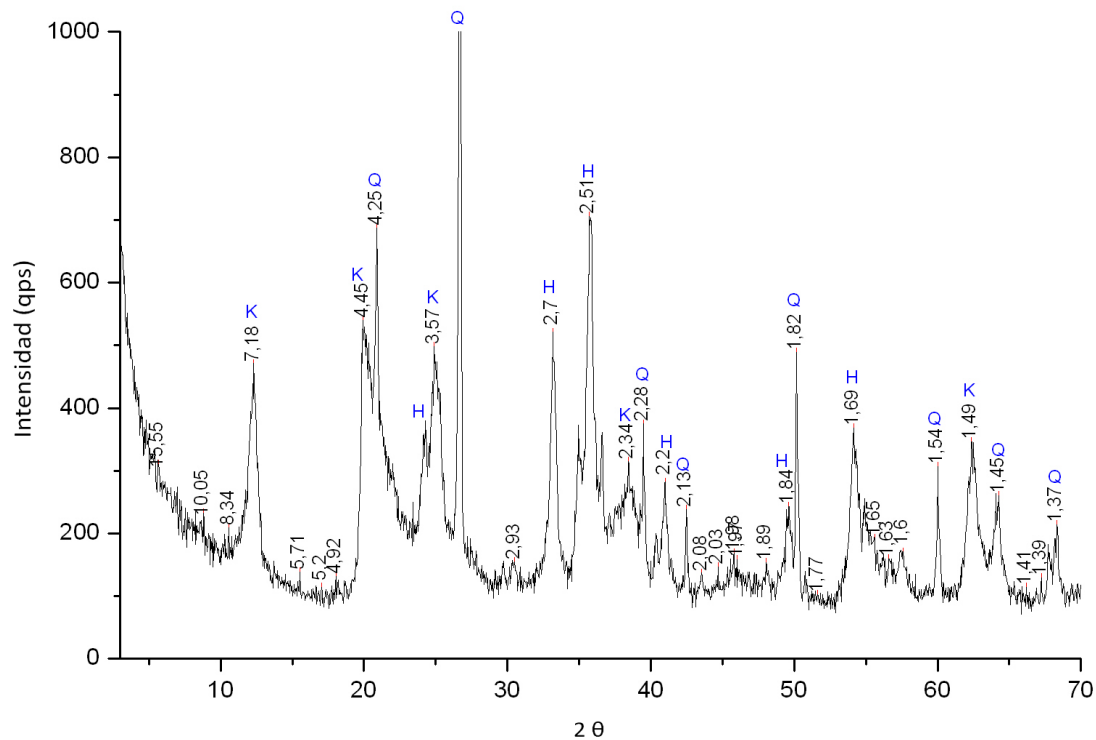


Figura 3.6. Difractograma del suelo residual empleado.

La cuantificación de las fases de hierro, debería corroborarse por otros métodos ya que es dificultosa por la baja cristalinidad de dichas fases y la fluorescencia generada con el tubo de rayos por la presencia del hierro. El ensayo de difracción de rayos fue realizado en el CETMIC (Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica dependiente del CONICET).

Tabla 3.3. Componentes minerales del suelo residual (%). Obtenidos por Difracción de Rayos X

Mineral	Porcentaje en la muestra
Esmectita	11
Cuarzo	15
Hematita	22
Caolinita	51

La composición mineralógica de los suelos residuales está dominada por minerales arcillosos del tipo 1:1, como la caolinita. Esta arcilla prevalece en los suelos de regiones tropicales y subtropicales. Este mineral presenta una baja

carga permanente de entre 3-10 cmol kg⁻¹. Los silicatos laminares del tipo 1:1, poseen superficies que también presentan un comportamiento anfótero y pueden desarrollar cargas dependientes del pH en las aristas de las caras donde se encuentran los grupos oxidrilos.

3.2.2. Soluciones

Se utilizaron soluciones a diferentes concentraciones de F⁻, variando entre 0.1 mg/L y 500 mg/L. Estos valores fueron adoptados con el objeto de ensayar soluciones con concentraciones inferiores y ampliamente superiores al límite máximo permitido de fluoruros en agua de bebida establecido por la OMS de 1,5 mg/L. Soluciones con concentraciones de: 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 40; 58; 70; 100; 200; 300; 400 y 500 mg/L de fluoruros fueron utilizadas en diferentes ensayos de laboratorio. Las soluciones con flúor se prepararon a partir de la disolución de fluoruro de sodio (NaF) en agua destilada.

Todas las soluciones preparadas para los ensayos de adsorción, potencial Zeta y los ensayos geotécnicos que lo requirieron, fueron preparadas con agua destilada.

Las soluciones acidas empleadas se prepararon a partir de ácido clorhídrico (HCl), en una concentración de 10 N, las soluciones alcalinas fueron preparadas a partir de hidróxido de sodio (NaOH) sólido, con una pureza del 98%.

3.3. Procedimiento experimental

3.3.1. Determinación de pH- Eh-temperatura

Los parámetros de pH, potencial redox (Eh) y temperatura se midieron conjuntamente con un equipo Hanna HI 8424 meter (Figura 3.7). Para las mediciones de pH y Eh se utilizó un electrodo Hanna modelo HI 98129 compatible con el equipo, con un rango de medición de pH de 0,00 a 14,00, con una resolución de 0,01 UpH. Las muestras se prepararon con una relación 1:10 de suelo y agua, en base a volúmenes. Al emplear soluciones acidas y alcalinas para modificar el pH de las muestras, se varió fuertemente la fuerza iónica de las soluciones.

Para las mediciones de temperatura se utilizó una sonda conectada al equipo, con un rango de temperatura de 0,0 a 60, 0°C y una resolución de 0,1 °C.



Figura 3.7. Equipo Hanna utilizado para la medición de pH, Eh y temperatura.

3.3.2. Determinación del potencial Zeta

Se realizaron mediciones del potencial Zeta de las partículas del suelo a diferentes condiciones. Se utilizaron muestras de suelo en solución con agua destilada. Se tomaron 0,15 g de suelo, en 350 ml de Agua destilada, para cada una de las muestras. Algunas fueron expuestas previamente al contacto con fluoruros en ensayos *batch* (del mismo modo que en los ensayos de adsorción) a diferentes concentraciones de fluoruros, variando entre 0,1 y 100 mg/L F⁻, a fuerza iónica constante. También se utilizaron muestras de suelo sin contaminar, para conocer el potencial Zeta natural del suelo. Las mediciones de potencial Zeta se realizaron con un equipo Zeta-Meter (Figura 3.8). Este equipo incluye un microscopio, un generador de voltaje, un medidor de potencial Zeta y una célula de electroforésis con electrodos de platino en sus extremos.



Figura 3.8. Equipo Zeta-Meter empleado para la medición del potencial zeta y tamaño de partículas.

3.3.3. Determinación de concentración de fluoruros

Entre los métodos existentes para la detección de fluoruros en agua, se encuentran la cromatografía de iones, método automatizado de la complexona, gravimetría, método del electrodo selectivo de iones y el método colorimétrico, siendo los últimos dos los más fiables y recomendables (Rice 2012).

El método colorimétrico, conocido también como método SPANDS, por el reactivo que se utiliza en dichas mediciones [Sal trisódica del ácido 1,8-dihidroxi-2-(4-sulfofenilazo) naftalen-3,6-disulfónico], presenta un rango de análisis comprendido entre 0 y 2,0 mg F⁻/L. El método colorimétrico se basa en la reacción entre los fluoruros presentes en solución y una laca coloreada de zirconio presente en la solución SPANDS. Al aplicar el reactivo a la muestra, inmediatamente el fluoruro reacciona con la laca coloreada, disociando una parte para dar un anión complejo incoloro (ZrF₆²⁻) y el colorante. El color desarrollado será de tonalidad violácea, que según su intensidad (al aumentar el contenido de fluoruro el color resultante se torna cada vez más claro y brillante) y mediante una comparación en escala colorimétrica patrón, o mediante el uso de un espectrofotómetro, permite cuantificar los fluoruros presentes en solución.

3.3.3.1. Técnica de detección de fluoruros

Para la determinación de concentración de fluoruros en solución, se utilizó el método colorimétrico. Se empleó un espectrofotómetro AquaMate™ Vis (Figura 3.9). Las concentraciones fueron determinadas a partir del seguimiento del Método 8029 de Hach™. En la Tabla 3.4 se muestran las interferencias a las que es susceptible el método de detección.



Figura 3.9. Espectrofotómetro AquaMate™ Vis, empleado en la determinación de fluoruros en solución.

Tabla 3.4. Concentración en la que interfieren diversos compuestos en la determinación de Fluoruros.

Compuesto	Concentración	Error
Alcalinidad (como CaCO ₃)	5000 mg/L	-0,1 mg/L F ⁻
Aluminio	0,1 mg/L	-0,1 mg/L F ⁻
Cloruro	7000 mg/L	+0,1 mg/L F ⁻
Hierro, férrico	10 mg/L	-0,1 mg/L F ⁻
Fosfato, orto	16 mg/L	+0,1 mg/L F ⁻
Hexametáfosfato de sodio	1,0 mg/L	+0,1 mg/L F ⁻
Sulfato	200 mg/L	+0,1 mg/L F ⁻

En el presente trabajo no se realizaron determinaciones de las especies listadas en la tabla 3.4 que puedan estar presentes en las soluciones suelo residual-agua interfiriendo en el método de detección. Siendo particularmente importante considerarlo debido al tipo de estudio que se está haciendo y la composición propia del material en estudio.

Con el objetivo de asegurar la certeza en las determinaciones de fluoruros realizadas, se contrataron análisis de fluoruros en agua para diferentes muestras obtenidas luego de la realización de ensayos de adsorción. Estas determinaciones de fluoruros fueron realizados por personal del Centro de Química Aplicada (UNC). Los resultados encargados, obtenidos mediante el método de electrodo selectivo de iones (SMEWW – APHA 4500 F C – ISE), convalidaron los resultados propios alcanzados por el método espectrofotométrico, eliminando la posibilidad de la ocurrencia de las interferencias descritas en la tabla 3.4.

Se realizó la curva de calibración del método. Para tal fin se prepararon diferentes soluciones con concentraciones conocidas, que luego fueron medidas como se describe en el apartado 3.3.3.1. Los resultados se muestran en la Figura 3.10.

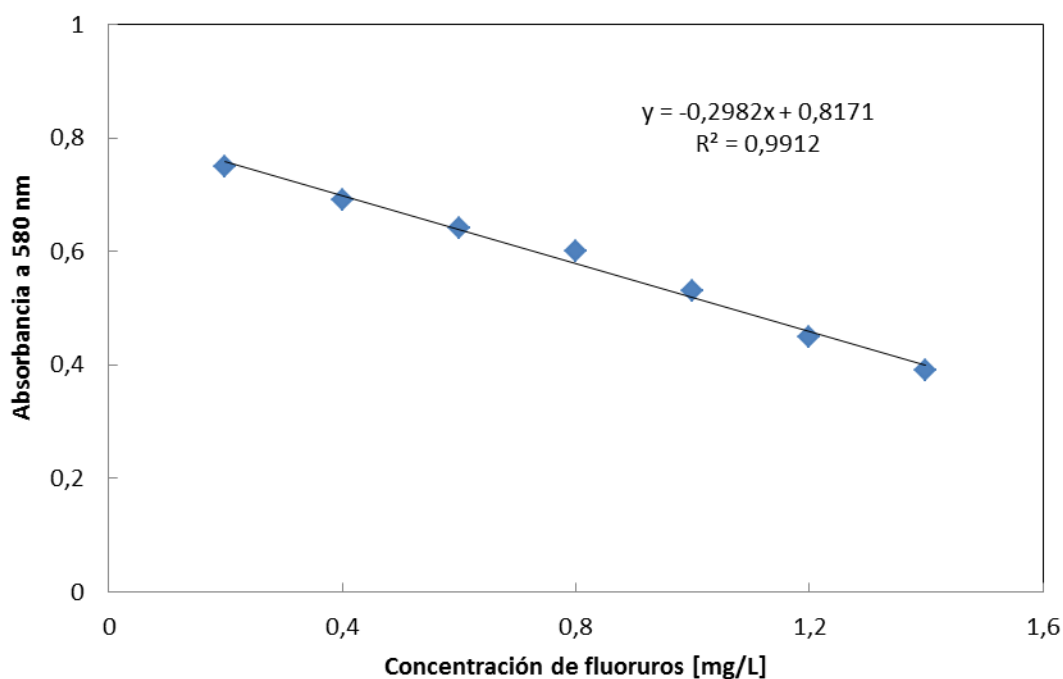


Figura 3.10. Curva de calibración del método de determinación de fluoruros.

Las mediciones de concentración de fluoruros se realizaron de la siguiente manera (Observar Figura 3.11).

- 1- Se colocan 10 ml de muestra en un recipiente de plástico acorde.
- 2- Un volumen de 10 ml de agua destilada es vertido en otro recipiente plástico acorde.
- 3- Se agregan 2 ml de solución SPANDS para cada uno de los dos recipientes y se agita manualmente unos segundos.
- 4- La reacción ocurre instantáneamente y en 5 minutos ha terminado totalmente.
- 5- Se vierten aproximadamente 5 ml de la solución de agua destilada y SPANDS en una celda de cuarzo y se establece el blanco.
- 6- Se llena otra celda con la solución a la cual queremos determinarle la concentración de fluoruros y se mide en el espectrofotómetro
- 7- Se determina la concentración a partir de la multiplicación del valor medido por el factor de corrección del método.

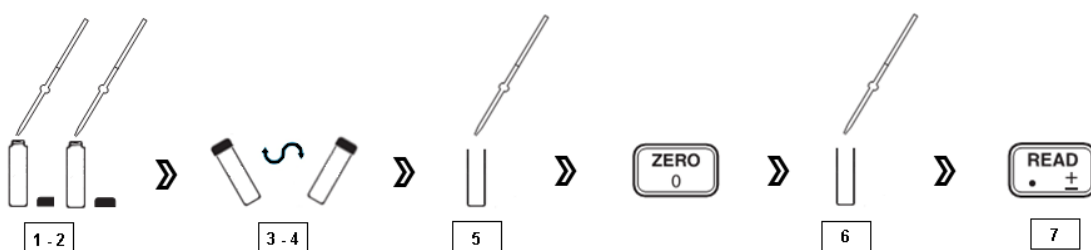


Figura 3.11. Esquema del procedimiento de determinación de fluoruros.

3.3.4. Ensayos de adsorción tipo batch

Para analizar la adsorción de un compuesto sobre un material determinado, se pueden emplear los ensayos tipo *batch* y los ensayos en columna.

Los resultados presentados en este informe fueron obtenidos mediante ensayos tipo *batch*, consistentes en la preparación de soluciones con concentraciones conocidas, a las cuales se les agrega el material adsorbente y se los agita a diferentes tiempos, para luego medir la concentración final de fluoruros en solución. Estos ensayos, si bien presentan condiciones alejadas a lo que podría suceder con este fenómeno a campo, nos permiten tener información concluyente sobre la afinidad entre el soluto y el material adsorbente.

Los ensayos *batch* fueron realizados colocando 50 ml de solución fluorada en tubos falcon, junto con 1 gr de suelo previamente secado 24 horas a 105 °C. Se utilizó NaCl para mantener la fuerza iónica (*I*) de las soluciones de forma constante, como se puede observar en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Concentraciones de NaF y NaCl empleadas para mantener la fuerza iónica constante para concentraciones soluciones fluoradas entre 0,5 y 500 mg/L.

NaF (mg/l)	Molaridad NaF	I_i	NaCl (mg/l)	Molaridad NaCl	I_f
1105,52	0,026	0,026329647	0	0	0,026329647
884,42	0,021	0,021063718	221,10	0,005	0,026329647
663,31	0,015	0,015797788	442,21	0,010	0,026329647
442,21	0,010	0,010531859	663,31	0,015	0,026329647
331,65	0,007	0,007898894	773,87	0,018	0,026329647
221,12	0,005	0,005266267	884,40	0,021	0,026329647
154,78	0,003	0,003686387	950,74	0,022	0,026329647
128,24	0,003	0,003054435	977,27	0,023	0,026329647
88,44	0,002	0,002106507	1017,08	0,024	0,026329647
44,22	0,001	0,001053253	1061,30	0,025	0,026329647
22,11	$0,005 \times 10^{-1}$	0,000526627	1083,41	0,025	0,026329647
2,21	$5,266 \times 10^{-1}$	$5,26627 \times 10^{-1}$	1103,31	0,026	0,026329647
1,10	$2,633 \times 10^{-1}$	$2,63313 \times 10^{-1}$	1104,42	0,026	0,026329647

En todo momento, se usaron materiales de plástico para manipular y almacenar las soluciones fluoradas ya que el flúor interacciona con el vidrio, disminuyendo rápidamente su presencia en solución. Se colocaron los recipientes a agitar durante 0.5; 1; 2; 4; 24; 48; y 72 hs en un agitador orbital marca Decalab® como se observa en la Figura 3.12. Los ensayos fueron realizados a una temperatura controlada de 22 °C.



Figura 3.12. Equipo agitador Giumelli® modelo Z-29.

Las concentraciones iniciales utilizadas fueron de 0,5; 1; 5; 10; 20; 40; 58; 70; 100; 200; 300; 400 y 500 mg/L de fluoruros en solución. Luego de la agitación el resultado es una solución turbia (Figura 3.13). Para poder separar la fase sólida de la líquida se colocaron las soluciones en una centrífuga Giumelli® modelo Z-29, con rango de centrifugación de 0 a 3.500 rpm. Las muestras se centrifugaron a máxima velocidad y el tiempo de centrifugación fue controlado por un reloj con

interruptor automático a 30 minutos. A la solución líquida sobrenadante, se le determinó la concentración de fluoruros mediante el procedimiento mostrado en la Figura 3.11.



Figura 3.13. Estado de la muestra luego de ser puesto en contacto el material adsorbente y la solución fluorada.

3.4. *Análisis numérico*

Se resolvió numéricamente la solución de la ecuación de transporte de contaminantes en medios porosos presentado en el Capítulo 2. Para ello se utilizó una planilla de cálculo que permitió obtener la solución para el transporte unidimensional de contaminantes en medios porosos reactivos. A partir de este modelo se hizo un análisis de sensibilidad para cada una de las variables que influyen en el fenómeno de transporte de contaminantes para el modelo de una columna reactiva. Las variables consideradas fueron la altura de carga (H_p), la longitud de la celda, barrera, filtro o columna reactiva (L), porosidad efectiva (n), la densidad aparente (B_d), la conductividad hidráulica (k), la concentración inicial de contaminante (C_0), el coeficiente de dispersión (D_L) y el coeficiente de adsorción (K_d).

Los valores medios de los parámetros utilizados para la simulación de los filtros reactivos en columnas, fueron tomados de Carro Perez 2009, para ensayos

experimentales de columnas realizados con el mismo suelo residual empleado en el presente trabajo.

Se monitorearon la influencia de la variación de estos parámetros a partir de los COV (coeficiente de variación) específicos recopilados de la literatura. Se asumió una función de distribución normal para cada uno de los parámetros de interés. A partir de valores medios determinados en ensayos y/o obtenidos empíricamente, se tomaron variaciones de $\pm 3 \sigma$ con respecto a la media, con el objetivo de describir el comportamiento de la barrera, en los escenarios estadísticamente más probables.

3.5. *Síntesis y conclusiones*

En este Capítulo se describieron las principales características del suelo residual utilizado, como así también las soluciones y equipos empleados durante el trabajo.

Para las determinaciones de las concentraciones de fluoruros se utilizó el método colorimétrico que permite determinar concentraciones desde 0 a 2 mg/L de fluoruros. Concentraciones mayores se determinan diluyendo la solución. Se expuso la metodología utilizada para llevar a cabo dichas mediciones y como se ajustó el método según valores de concentraciones conocidas.

Para medir la capacidad adsorbente del material se diseñaron ensayos *batch* en los cuales se varió tanto el tiempo de contacto, como la concentración inicial de fluoruros y el pH de las soluciones preparadas.

4. CAPITULO IV. REMOCIÓN DE FLUORUROS POR MECANISMOS DE ADSORCIÓN

4.1. *Introducción*

El fenómeno de adsorción ocurre por la interacción entre iones en solución y un material sólido que presente una afinidad tal, que logre que los solutos se adhieran a su superficie. La posibilidad de que esto ocurra depende de las características de ambos compuestos y de las condiciones del medio en donde interactúan. La naturaleza de este fenómeno puede ser química o física, según la naturaleza de las fuerzas preponderantes. La ocurrencia de ambas fuerzas actuando conjuntamente es algo habitual. El tipo y la intensidad de cargas superficiales presentes en el material adsorbente, y su superficie específica, son parámetros determinantes para entender las condiciones bajo las que ocurrirá esta interacción (Fetter 1993). El fenómeno de adsorción es ampliamente aprovechado a escala industrial y domiciliario para sustraer compuestos no deseados presentes en el agua.

En este Capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos de los ensayos de remoción de fluoruros mediante el uso de suelo residual. Se realizaron ensayos *batch* y se construyeron isotermas de adsorción para conocer las características adsorbentes del material ensayado. Se investigó la influencia de las condiciones iniciales, tales como la concentración inicial de contaminante, el pH de la solución y el tiempo de contacto, para evaluar la respuesta de los suelos residuales en su interacción con los fluoruros.

La aplicación de modelos de isotermas, sobre los resultados de los ensayos de adsorción, permiten la identificación de los parámetros de adsorción necesarios para generar filtros pilotos, que luego puedan conducir al diseño y la construcción de filtros eficientes para la remoción de fluoruros del agua para consumo humano.

4.2. Resultados y análisis

4.2.1. Adsorción de fluoruros en ensayos batch

Los ensayos *batch* son pruebas de reacción en donde se colocan en un recipiente el material reactivo junto a la solución con los solutos que se desean remover, se agita el recipiente en forma continua y uniforme por un tiempo determinado y finalmente se determina la concentración final en la solución, con el objetivo de medir la capacidad de adsorción de los materiales utilizados en los ensayos. Los ensayos tipo *batch* realizados en este trabajo se realizaron de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 3.3.4.

En la Figura 4.1 se muestra la influencia del tiempo de contacto entre el contaminante y el suelo sobre el porcentaje de remoción de fluoruros para diferentes concentraciones iniciales. El tiempo mínimo de contacto al cual estuvieron expuestos fue de 30 minutos, correspondientes al tiempo de centrifugado necesario para separar las partículas del suelo del sobrenadante. El pH de las muestras vario entre 6,7 y 6,8.

La adsorción muestra ser lo suficientemente rápida como para no denotar ninguna variación entre los resultados obtenidos en los tiempos mínimos y máximos de contacto. Similares resultados se obtuvieron en ensayos realizados a diferentes concentraciones iniciales de fluoruros.

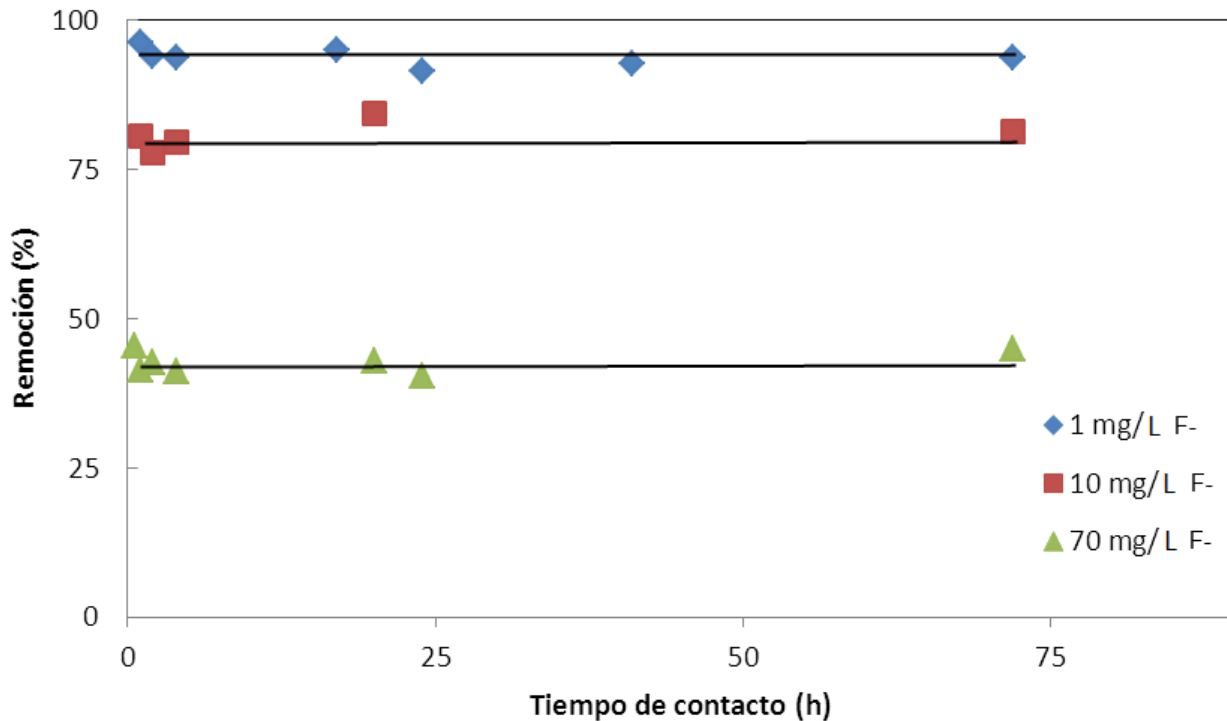


Figura 4.1. Curva de adsorción a diferentes tiempos de contacto.

Para realizar los ensayos *batch* se emplearon 50 mL de una solución de agua destilada y fluoruros a diferentes concentraciones en un rango de entre 0,1 y 500 mg/L, que fueron puestos en contacto con 1 g de suelo residual. La temperatura se mantuvo constante a 25 °C para todos los ensayos *batch* realizados en el presente trabajo.

La Figura 4.2 a) muestra la variación del porcentaje de fluoruros removidos a diferentes concentraciones iniciales de fluoruros. La remoción se calcula como $(C_i - C_f)/C_i$, siendo C_i = concentración inicial y C_f = concentración final. La figura 4.2 b) presenta el valor Γ vs Concentración inicial del adsorbato (M). Siendo $\Gamma = [(\text{mol F}^- \text{ inicial} - \text{mol F}^- \text{ final}) / \text{peso de material adsorbente en gramos}] / \text{superficie específica del suelo [m}^2/\text{g}]$.

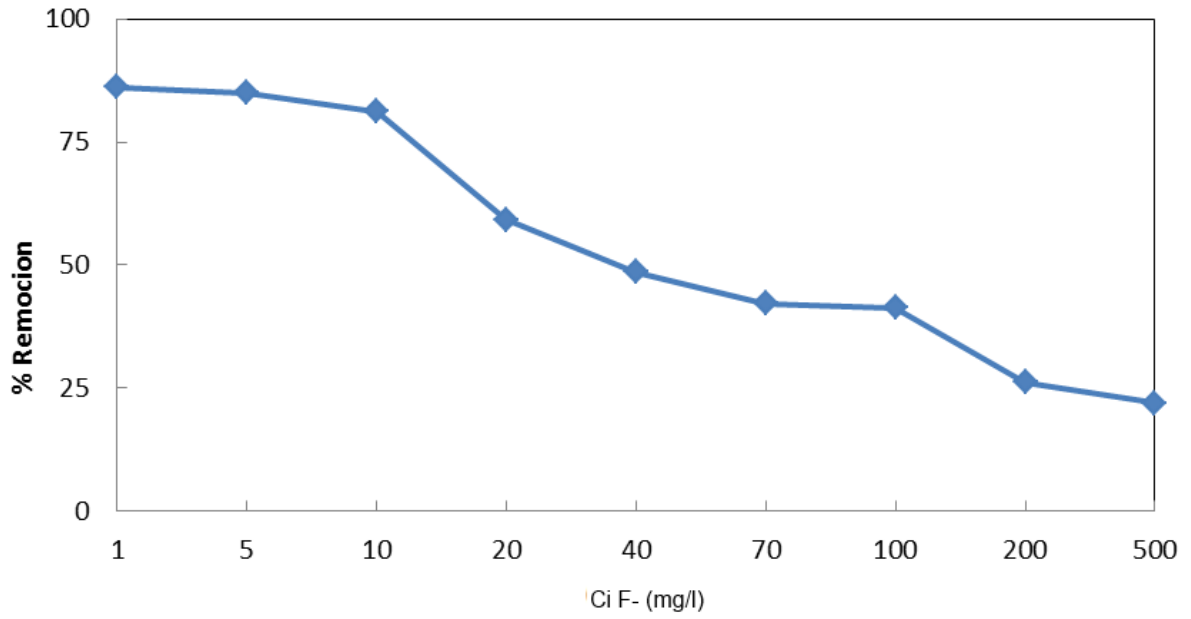


Figura 4.2 a) Influencia de la concentración inicial de fluoruros en el porcentaje de remoción.

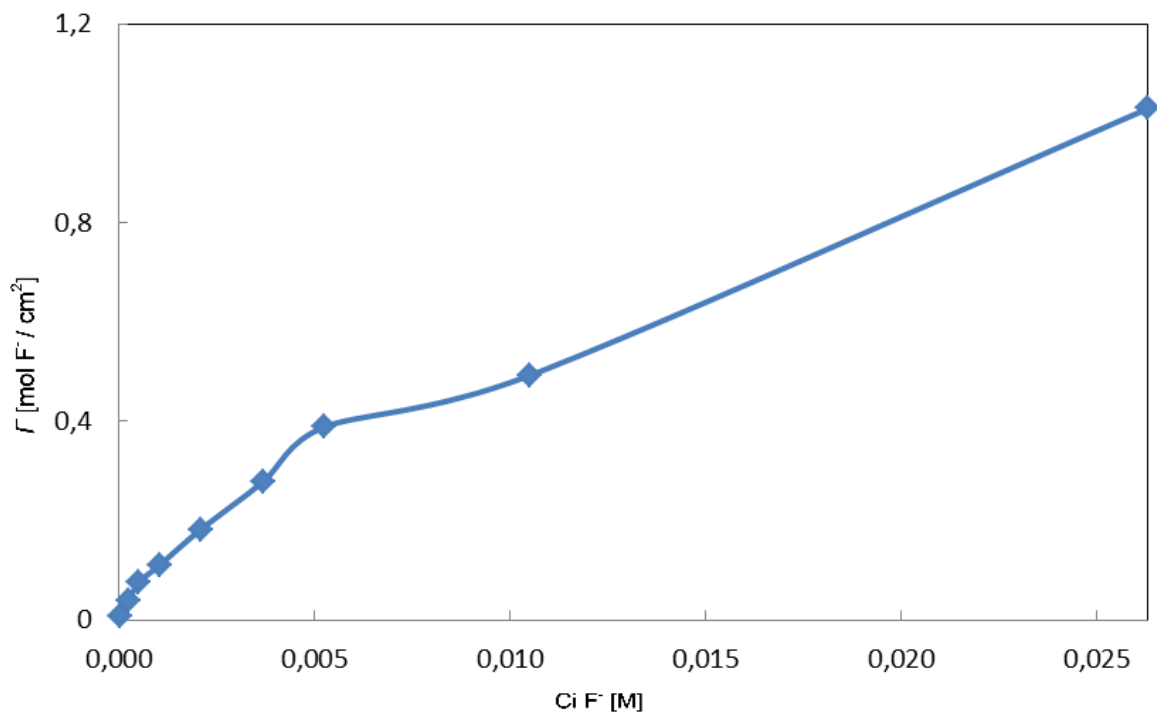


Figura 4.2 b) Variación de Γ para diferentes concentraciones iniciales de fluoruros.

El pH de las muestras en equilibrio varió entre 6,7 y 6,8. Al incrementar la concentración de contaminante en solución disminuyen los valores porcentuales de remoción, a su vez que aumenta la masa removida de soluto por masa de material adsorbente utilizado (C^*), como se observa en la Figura 4.3. Aparentemente el material sigue adsorbiendo mayores cantidades de fluoruros totales al aumentar la concentración de las soluciones. Al observar cuidadosamente los resultados, se observa una primera estabilización en la adsorción para las muestras ensayadas a valores de 150 y 200 mg/L F^- , aunque luego los ensayos de adsorción realizados a valores de concentraciones más elevados muestran un nuevo pico y posterior amesetamiento entre 400 y 500 mg/L F^- , pudiendo estar ocurriendo a fenómenos de precipitación, a dicha concentraciones, no detectados que enmascaren la verdadera capacidad adsorbente del material.

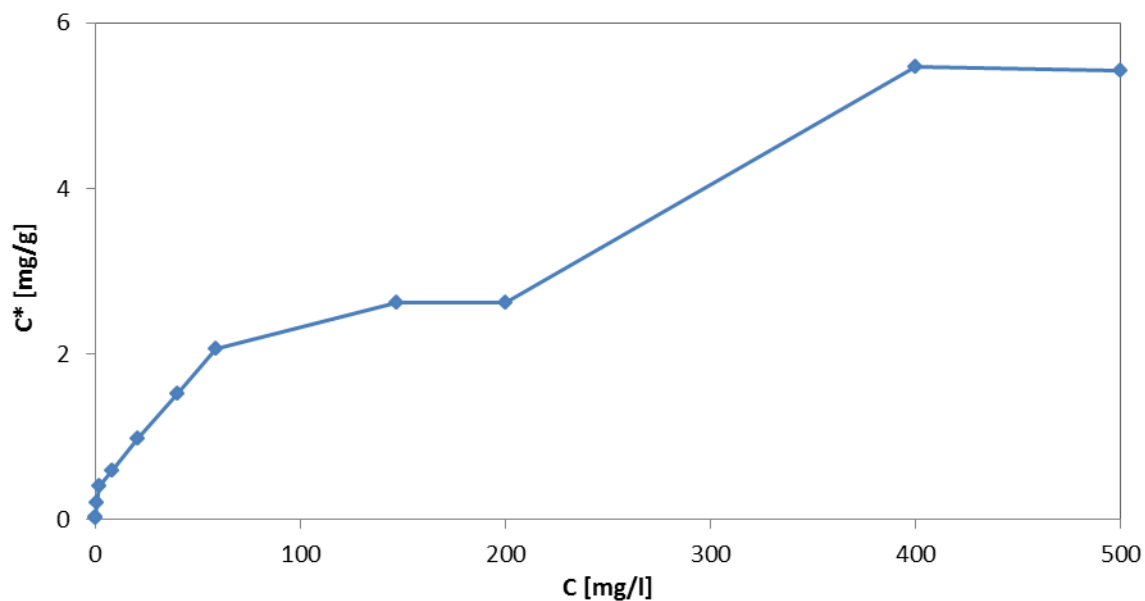


Figura 4.3. Masa de contaminante removido a diferentes concentraciones en equilibrio

Los resultados obtenidos en estos ensayos, permiten la aplicación de diferentes modelos de isothermas de adsorción y la determinación del modelo que mejor ajuste los resultados experimentales obtenidos. Para ello resulta necesario calibrar las isothermas de adsorción presentadas en el Capítulo 2.

4.2.2. Calibración de isotermas

El proceso de adsorción se puede describir matemáticamente mediante modelos. Los mismos vinculan la masa de soluto que es adsorbido sobre la superficie mineral (C^*), con la concentración en equilibrio de la solución que se pone en contacto con las partículas (C) (Sposito 2008).

En la Tabla 4.1 se muestran las ecuaciones de cada uno de los modelos de isotermas utilizados, los parámetros y los coeficientes de determinación obtenidos para un rango de concentración de fluoruros de hasta 400 mg/l.

Tabla 4.1. Modelo de isoterma, ecuación, ecuación particular y coeficientes de determinación.

Modelo	Ecuación general	Parámetros obtenidos	R ²
Lineal	$C^* = K_d \times C$	Kd [l/g] = 0,0133	0,94
Langmuir	$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{C}{\beta}$	α [m/mg] = 0,0846 β [mg/kg] = 5,6947	0,842
Freundlich	$C^* = K \times C^N$	K = 0,1493 N = 0,6285	0,954
Temkin	$C^* = A \times \ln(B \times C)$	A = 0,8479 B = -1,8195	0,608
Dubinin-Radushkevich	$\ln(C^*) = \ln(q_m) - K \times \varepsilon^2$	K = 0,1232 qm = 0,8461	0,872

En la Figura 4.4 se observan los diferentes modelos de isotermas, ajustados a los datos experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción tipo *batch*. Cada uno de los modelos linealizados (notar diferente escala vertical para cada modelo de isoterma) permite identificar cuál de ellos representa mejor los resultados medidos, para un rango de concentración de fluoruros de hasta 400 mg/l.

En la Figura 4.5 se observan los valores teóricos calculados para cada modelo de isotermas junto con los valores experimentales obtenidos. El ajuste que presentan

estos modelos con respecto a los datos experimentales obtenidos varían según los rangos de contaminante en equilibrio con los cuales se deseen trabajar. Como se observa en la figura, si se toman valores hasta los 58 mg/l de fluoruros (rango elegido arbitrariamente, que contiene las posibles concentraciones de fluoruros presentes en agua de forma natural), el modelo Lineal y de Freundlich son los que mejor ajustan los datos empíricos, presentando además un buen coeficiente de determinación, con un $R^2 = 0,9712$ y $R^2 = 0,9421$ respectivamente.

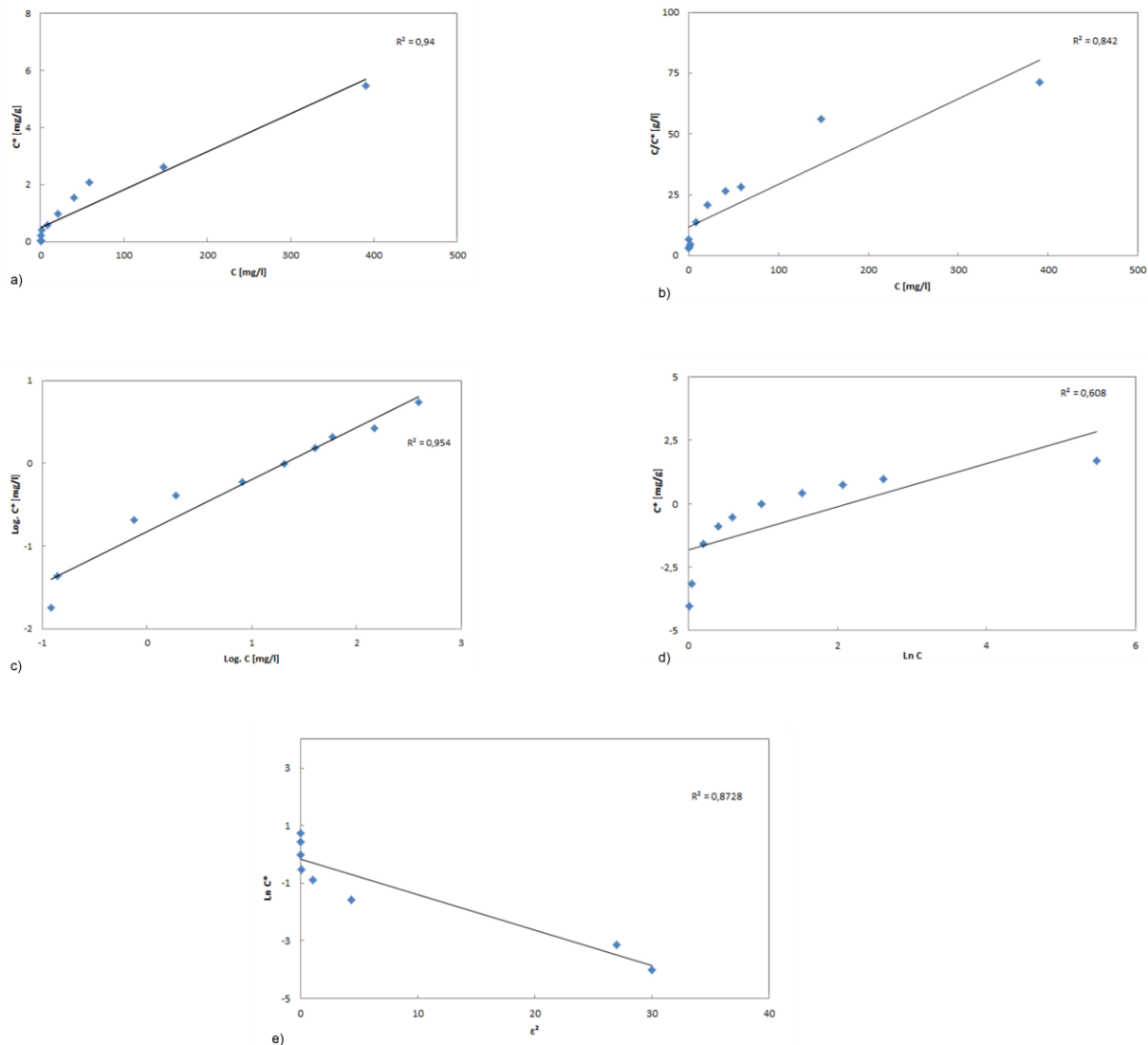


Figura 4.4. Isotermas de adsorción: a) Lineal, b) Langmuir, c) Freundlich, d) Temkin, e) Dubinin-Kadushkevich

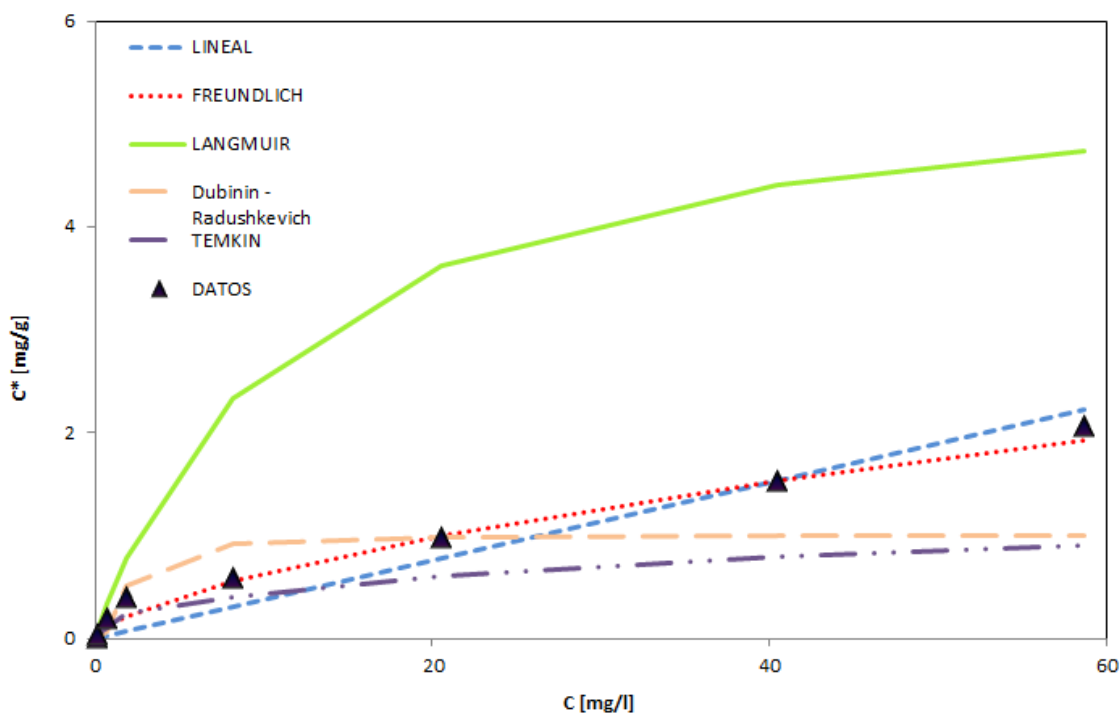


Figura 4.5. Isothermas de adsorción

Ajustar los resultados de las series de ensayos de adsorción a un modelo de isoterma permite identificar los parámetros de adsorción necesarios para generar filtros de remoción. Es indispensable conocer estas isothermas para evaluar la capacidad adsorbente del suelo y posteriormente desarrollar filtros eficientes en la remoción del contaminante que se desee extraer del agua.

4.2.3. Influencia del pH en la adsorción de fluoruros

La Figura 4.6 a) presenta la influencia del pH de las soluciones en la eficiencia del material adsorbente para retener fluoruros. Se emplearon concentraciones iniciales de 10 mg/L de fluoruros. La remoción obtenida es aproximadamente del 75 %, manteniéndose constante hasta $\text{pH} \approx 10,7$ a partir de este punto muestra un decaimiento con el incremento del pH, hasta alcanzar porcentajes de remoción nulos a valores de $\text{pH} \approx 12$. La Figura 4.6 b) muestra la variación de Γ para diferentes valores de pH.

Los suelos pueden presentar partículas con cargas permanentes o variables. Las cargas permanentes, corresponden en su mayoría a las arcillas del tipo 2:1 y 2:1:1 y son originadas por la sustitución isomórfica en la estructura cristalina de dichos minerales; aportan carga negativa. La carga resultante es permanente y no puede ser afectada por factores externos, como el pH del medio. Las arcillas 1:1, los óxidos de Fe, Al y Mn aportan carga variable, tanto negativa como positiva, mientras que el humus aporta carga variable, principalmente negativa. Estos compuestos poseen la propiedad de tener una carga superficial que varía tanto en magnitud como en signo ante los cambios en el pH, fuerza iónica y composición de la solución del suelo. La carga neta del suelo puede ser negativa, cero o positiva, dependiendo del comportamiento de estas partículas (Capítulo 2).

Típicamente, para los suelos tropicales y subtropicales, la carga neta superficial es fundamentalmente variable, ya que presentan caolinita como principal componente en la fracción arcillosa e importantes cantidades de óxidos de hierro y aluminio. Tanto la caolinita como los óxidos presentan un comportamiento anfótero y pueden desarrollar cargas dependientes del pH.

A medida que el pH de una solución acuosa se acidifica, la superficie de los sólidos se carga positivamente, debido al aumento en la concentración de protones en solución que son adsorbidos por las partículas del suelo. Esto debería producir un aumento en la afinidad entre los compuestos aniónicos, como lo son los fluoruros, y el suelo por presentar cargas opuestas

Al elevar el pH y aumentar la concentración de OH^- la carga superficial neta de las partículas presentan valores más negativa, produciendo un aumento en la fuerza de repulsión entre las partículas del material adsorbente cargadas ahora negativamente, y los iones con igual carga negativa como los fluoruros. Debido a este comportamiento es que se observa un marcado descenso en la capacidad de remoción del suelo a valores de pH fuertemente básicos (Figuras 4.6 a y b).

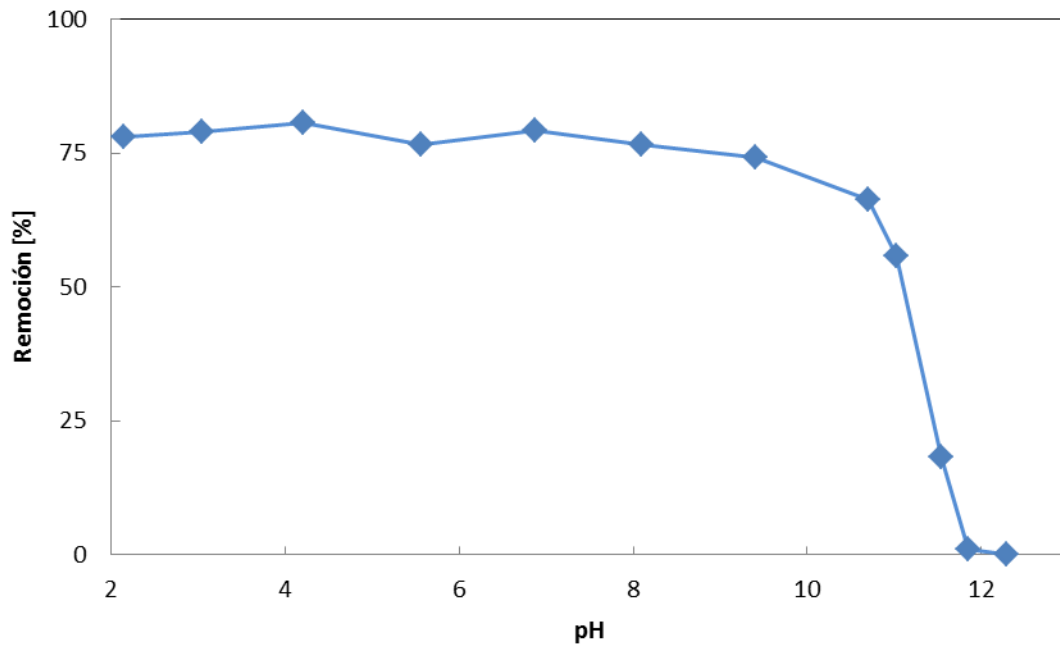


Figura 4.6 a) Influencia del pH en la remoción de fluoruros.

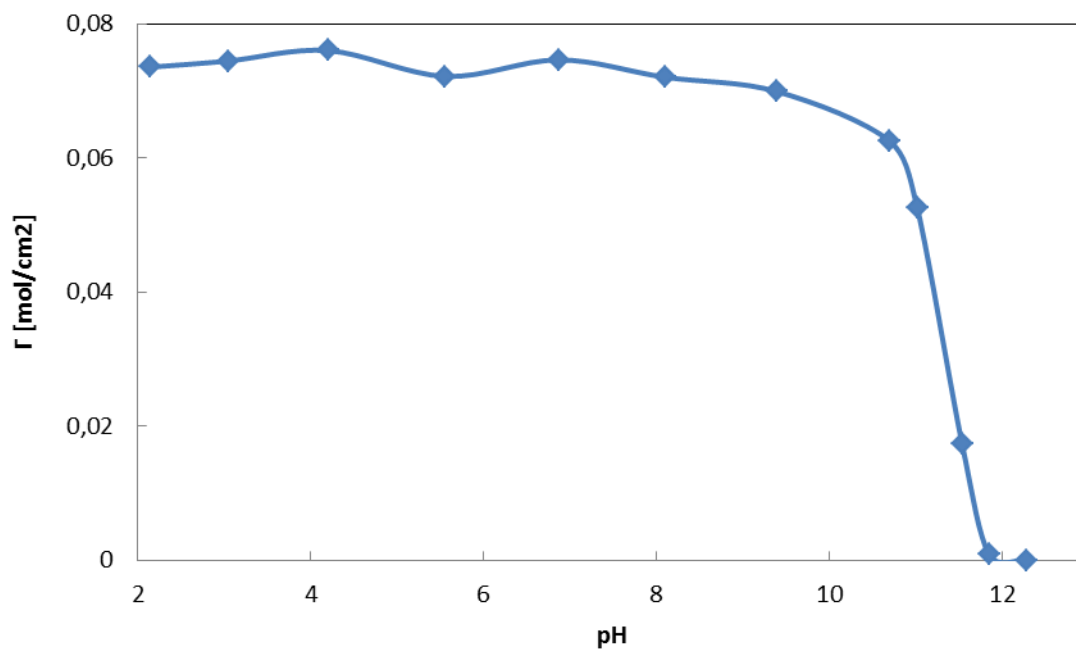


Figura 4.6 b) Variación de Γ ante diferentes valores de pH.

Es importante observar el fuerte decaimiento que existe en la remoción de fluoruros a partir de valores de pH mayores a 10. Dado que el PCC del suelo fue determinado a un valor de pH de 3,67 (PCC), se esperaría que la adsorción comience a disminuir a partir de ese punto, donde la superficie de las partículas pasan a tener carga negativa, sin embargo adsorción sigue siendo alta. Teniendo en cuenta la naturaleza de los suelos residuales, la adsorción de los fluoruros podría estar sucediendo específicamente en los óxidos de Fe y Al, esto materiales presentan un que el punto de carga cero a valores de pH entre 8 y 10 (Stumm *et al.* 1992). Es decir que la adsorción es máxima mientras estas superficies están cargadas positivamente y disminuye cuando estos sitios se deprotonan. El PCC de la muestra es 3,67 porque es un balance entre todas las cargas positivas y negativas presentes en el material, comprendiendo los óxidos antes mencionados y todas las demás partículas cargadas presentes en el suelo. Sarkar (2006) describió similares comportamientos para suelos residuales expuestos a fluoruros.

4.2.4. Influencia de la adsorción de fluoruros en el potencial Zeta

En la Figura 4.7. se presentan los resultados de las mediciones de potencial Zeta para diferentes muestras del suelo residual. El potencial Zeta presenta valores positivos a niveles de pH fuertemente ácidos. A partir del punto carga cero $\approx 3,67$ y a valores de pH normales en aguas naturales, el suelo presenta un potencial neto negativo. Sarkar (2006) determinó, para suelos residuales provenientes de la India, un valor de pH 3.98 como punto de carga cero. Los valores de potencial zeta son valores netos, que se obtienen de la consideración de las cargas negativas y positivas del suelo. Los ensayos fueron realizados a fuerza iónica constante .

El valor del potencial Zeta se utilizó para evaluar indirectamente la adsorción de los fluoruros en el material adsorbente. Como se observa en la Figura 4.8 el potencial Z fue medido en diferentes muestras de suelo, previamente puestas en contacto mediante ensayos *batch*, con soluciones de diferentes concentraciones de fluoruros. En todos los casos, el potencial Z muestra valores netos más negativos en las muestras expuestas previamente a mayores concentraciones de

fluoruros en los ensayos *batch*. Esto ocurre por la adsorción de los fluoruros en el material adsorbente, atraídos por las cargas positivas de los óxidos de hierro presentes en el suelo. Al ser compensadas las cargas positivas presentes en el suelo, se obtiene como resultado valores netos de potencial zeta más negativos a igual pH.

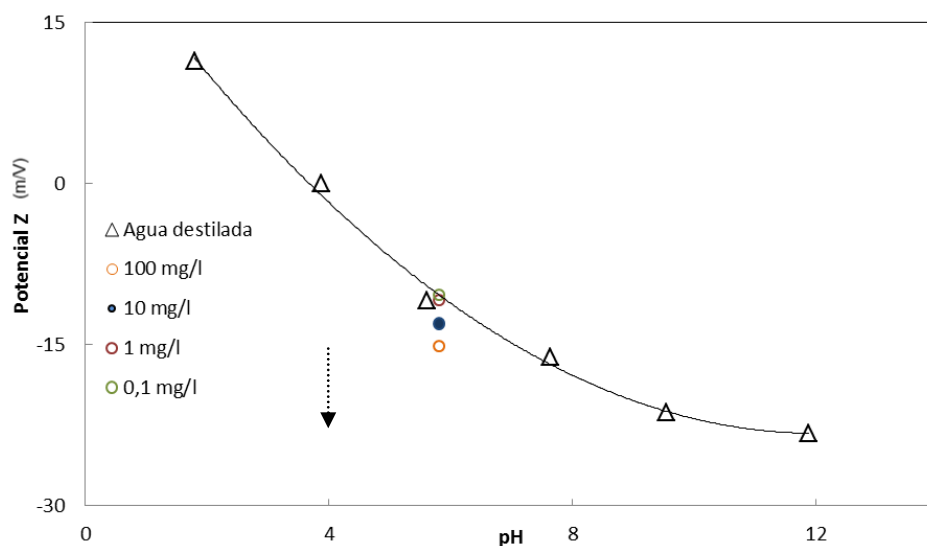


Figura 4.7. Influencia del pH en el potencial Z del suelo, con muestras sin F⁻ y muestras extraídas de ensayos *batch* a diferentes concentraciones de Fluoruros.

4.3. *Discusión de resultados*

Los óxidos de hierro son minerales de neo formación provenientes de la alteración de rocas y suelos, siendo los óxidos metálicos más abundantes en el suelo (Bigam 1993). Actúan como óxidos libres, al no encontrarse unidos química ni estructuralmente a los silicatos. Se presentan en el suelo depositados como recubrimiento de minerales primarios y secundarios o infiltrados en agregados de arcilla, alterando la carga eléctrica de las partículas (Acevedo *et al.* 2004). Debido a su tamaño, que oscila entre 10 y 100 nm presentan altas superficies específicas que favorecen su capacidad adsorbente. Las fases cristalinas de los óxidos de hierro presentan una menor superficie específica que los amorfos. Los dos principales grupos de óxidos de hierro son los óxidos (Fe₂O₃) y los oxihidróxido (FeOOH).

El hierro es el principal catión que interactúa con los coloides cargados negativamente presentes en el suelo (materia orgánica, arcillas); sin embargo tiene una fuerte tendencia a hidrolizarse, formando hidróxidos y óxidos (Zhang *et al.* 2003). Los óxidos también pueden recubrir la superficie de las partículas de arcilla como revestimientos coloidales, contribuyendo a una carga variable aparente de las arcillas

Los óxidos de hierro son anfóteros con respecto a la reacción con los iones H^+ y OH^- , por lo que pueden tener cargas positivas o negativas debido a la protonación o desprotonación respectivamente (Acevedo Sandoval 2004). Una evidencia física de ello lo constituyen los resultados obtenidos en análisis EDS (Energy Dispersive System). Este análisis mostró que las partículas del suelo residual estudiado, presentan cantidades importantes de hierro a nivel superficial. En los ensayos de difracción de rayos X se detectaron altos porcentaje de hierro en forma de hematita (Fe_2O_3) como se muestra en la Tabla 3.3. La hematita es un mineral predominante en el suelo residual, ya que su formación, en láminas hexagonales, se ve estimulada por condiciones de alta temperatura y bajo pH.

En los ensayos batch realizados a diferentes pH se evidencia fuertemente la afinidad de las partículas de suelo y los fluoruros a pH ácidos y su rechazo a valores de pH básicos. Esto se debe a que a valores de pH ácidos los protones son retenidos por la superficie de los grupos funcionales Fe-OH que promueven el incremento de la carga positiva de las partículas: $Fe-OH + H^+ = Fe-OH_2^+$, mientras que en medios alcalinos, el ión H^+ puede ser liberado y crear una carga negativa: $Fe-OH = Fe-O^- + H^+$. Al aumentar el pH, e incrementar la concentración de OH^- en solución, se logra un aumento en la negatividad de la cargas de las partículas, por lo que los fluoruros, al presentar cargas de igual signo se repelen, como se observa en la Figura 4.6 a) y Figura 4.6 b). Sarkar (2006) describe un fuerte decaimiento de los valores de adsorción de fluoruros en suelos residuales, a partir de pH mayores a 9.

Los modelos de adsorción que mejor ajustan los resultados obtenidos son la isoterma lineal, y de Freundlich. La isoterma de Freundlich presenta el mejor

ajuste (hasta 400 mg/L F⁻) una de las razones por la cual este modelo es el que mejor ajusta los datos experimentales es porque considera que el material adsorbente no se satura, teniendo una capacidad infinita de adsorción. En los ensayos *batch* no se pudo llegar a determinar cuál era el valor máximo de masa de soluto adsorbida por gramo de sorbente, debido a que mientras se aumentaba la concentración de fluoruros, puesta en contacto con el material adsorbente, el suelo respondía incrementando su capacidad de adsorción. Como se detalla en la explicación de dicha figura, sería necesario poder realizar ensayos complementarios que descarten la posibilidad que estén ocurriendo fenómenos ajenos a la adsorción que estén enmascarando la saturación del material.

Si bien el coeficiente de determinación es una herramienta estadísticamente profusamente usada para evaluar los diferentes modelos de isoterma y evaluar la capacidad de los diferentes modelos para explicar el comportamiento adsorbente de un material, a simple vista se observa en la Figura 4.5 que la isoterma de Freundlich se ajusta mejor a los datos experimentales en los niveles más bajos de concentraciones de fluoruros, que por otra parte son los más usuales en la naturaleza.

El modelo de Langmuir, aunque presenta mayor desviación, posee la ventaja de representar el fenómeno de manera más real, ya que es el único modelo de isoterma utilizado que reconoce la capacidad limitada de los materiales para adsorber contaminantes, como así también permite comparar la energía de adhesión para diferentes materiales adsorbentes. Para el rango de concentraciones de fluoruros esperables de encontrar en las aguas naturales, la isoterma lineal fue el modelo que obtuvo el mejor coeficiente de determinación

4.4. Conclusiones

En este Capítulo se realizaron ensayos de adsorción con suelo residual, determinándose su capacidad de adsorción. A partir de los resultados obtenidos se aplicaron diferentes modelos matemáticos disponibles y se realizaron nuevos ensayos de adsorción, para evaluar la interacción entre el material adsorbente y el

contaminante al variar algunas condiciones iniciales en los ensayos *batch*. Las principales conclusiones de este capítulo son:

- El suelo residual utilizado presenta altos porcentajes de remoción de fluoruros, debido a la presencia de partículas de carga variable, principalmente hierro en forma de óxidos, en el suelo o recubriendo las partículas del mismo. El porcentaje de remoción fue mayor al 75% para concentraciones de fluoruros de hasta 10 mg/L.

- El tiempo de contacto necesario entre el suelo y los fluoruros para que se produzca la reacción de adsorción completa, fue menor a los 30 minutos para todas las concentraciones de contaminante ensayadas. Aunque el tiempo de contacto mínimo requerido no pudo ser determinado con exactitud.

- A partir de la calibración de isothermas de adsorción, se pudo observar que la isoterma de Freundlich y la Lineal son los modelos que mejor representan el proceso de adsorción de fluoruros en suelo residual

- Los porcentajes de remoción varían según el pH de la solución, manteniéndose poco variables hasta valores $\text{pH} \approx 10,7$ a partir del cual los porcentajes de remoción decaen en forma constante hasta llegar a valores de remoción nulos a valores de $\text{pH} \approx 12$.

- El potencial Z medido actúa como un indicador de la adsorción de fluoruros en el suelo. Se observó como el potencial de las muestras de suelo, varía según la concentración de fluoruros con la que estuvo en contacto. Esa variación se explica debido a la adsorción del contaminante sobre la superficie de las partículas cargadas presentes en el suelo.

5. CAPITULO V. MODELACIÓN NUMÉRICA DE REMOCIÓN DE FLUORUROS EN COLUMNAS REACTIVAS

5.1. *Introducción*

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos *batch* de remoción de fluoruros, se desarrolló un modelo unidimensional de transporte de contaminantes, con el objetivo de simular el comportamiento de los fluoruros en una columna reactiva de suelo residual.

Se optó por la simulación de ensayos de columna a partir de datos obtenidos en ensayos de tipo *batch*, debido a una serie de desventajas que presenta el desarrollo experimental de ensayos en columna, relacionados a la lenta velocidad de filtración en columnas de granos finos, requiriendo de tiempos prolongados para determinar los coeficientes de retardo y adsorción, además de la destrucción de la estructura del suelo, causada por posibles reorientaciones de partículas, pudiendo afectar los resultados del ensayo (Sharma y Reddy, 2004). Se tomaron en cuenta los trabajos experimentados realizados con el mismo suelo residual por Carro Pérez (2009) para la simulación de columnas reactivas a partir de ensayos *batch*, en el laboratorio de Geotecnia de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba.

Para llevar a cabo el análisis del comportamiento de columnas reactivas es necesario conocer propiedades físicas y químicas del suelo y del contaminante que se desee retener en la columna. Entre los parámetros de mayor importancia se destacan el coeficiente de adsorción del material, la porosidad de la columna y la movilidad iónica del compuesto a extraer. La alta variabilidad en las propiedades del sistema de filtro en columna requiere de un tratamiento particular, que puede ser abordado a través del diseño basado en niveles de confiabilidad.

Ajustar las series de ensayos de adsorción a un modelo de isoterma conocida, permite identificar los parámetros de adsorción necesarios para generar filtros o columnas reactivas eficientes. Es necesario conocer estas isotermas para evaluar y diseñar filtros pilotos. El desarrollo de filtros a escala domiciliaria puede ser una

respuesta a la necesidad de proveer, mediante métodos económicos, simples y eficientes, agua segura para el consumo humano en lugares donde las concentraciones de fluoruros en el agua de bebida sea un problema.

En este Capítulo se presenta una evaluación de la variabilidad de algunos de los parámetros del suelo y del sistema contaminante-suelo relevantes para el transporte de fluoruros en medios permeables reactivos. Dicho fenómeno está representado por la ecuación de advección-dispersión-retardo, para un flujo 1D. Esta ecuación se calibró con los resultados experimentales obtenidos en el Capítulo 4. Para ello se utilizaron parámetros de adsorción del modelo de isoterma lineal, siendo el modelo que mejor ajuste ($R^2 = 0,971$) presenta para niveles de concentración de fluoruros de hasta 58 mg/L. Además la facilidad para resolver la ecuación de advección-dispersión-retardo, a partir de los datos obtenidos en laboratorio, priorizaron la utilización de este modelo por sobre otros que también evidenciaron un buen ajuste como los modelos de Freundlich o Langmuir. Se adoptó este rango de concentración de fluoruros ya que contiene las concentraciones de fluoruros registradas en el agua de forma natural.

Se evaluó la capacidad de adsorción de fluoruros, en los suelos residuales, por medio de la simulación de un filtro en forma de columna. Se variaron la concentración de solutos, parámetros constructivos del filtro y parámetros relacionados con algunas propiedades del material adsorbente, también se evaluó la influencia de estos parámetros en la vida útil del filtro y el caudal filtrado.

5.2. Resultados numéricos del comportamiento de filtros permeables

Se parte de la ecuación completa que describe el transporte de solutos en medios porosos, presentada y explicada en el Capítulo 2 de este trabajo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{B_d}{\theta} \frac{\partial C^*}{\partial t} + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{rxn} \quad (5.1)$$

Dónde C = concentración de soluto en fase acuosa [kg/m^3], t = tiempo [s], D_L = coeficiente de dispersión longitudinal [m^2/s], v_x = velocidad lineal promedio del flujo de agua [s], B_d = densidad aparente del medio poroso [kg/m^3], Θ = humedad volumétrica [$\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}/\text{cm}^3\text{Suelo}$], C^* = cantidad de soluto sorbido por masa de sólido [kg/m^3], Rxn = indica algún tipo de reacción biológica o química, más allá de algún tipo de sorción.

La resolución analítica de la ecuación 5.1, nos permite obtener una nueva ecuación, a partir de la cual generar un modelo de transporte de contaminante en columna en forma unidimensional (Fetter 1993):

$$C = \frac{C_0}{C} \operatorname{erfc} \left(\frac{L - vt}{\sqrt[2]{D_L * t}} \right) \quad (5.2)$$

La Figura 5.1 muestra la solución de la ecuación 5.2 correspondiente a la migración del contaminante en un filtro en función del tiempo. Esta solución muestra la concentración normalizada de fluoruros en la salida del filtro (afluente) hasta su saturación, igualándose la concentración de la salida con la entrada ($C_0/C=1$). Las tres curvas mostradas en la Figura 5.1 corresponden a la variación en el tiempo que tarda en igualarse la concentración de salida y a la de entrada, en una columna reactiva, según se varía la longitud de la misma.

En la Tabla 5.1 se presentan los valores adoptados para cada uno de los parámetros involucrados en la ecuación 5.2

Tabla 5.1. Parámetros empleados en la simulación de la columna reactiva modelo.

Parámetro	Valor
DL	$1,47 \times 10^{-9} \text{ [m}^2/\text{s]}$
Bd	19 [KN/m^3]
C*	5,47 [mg/g]
R	2
n	0,29

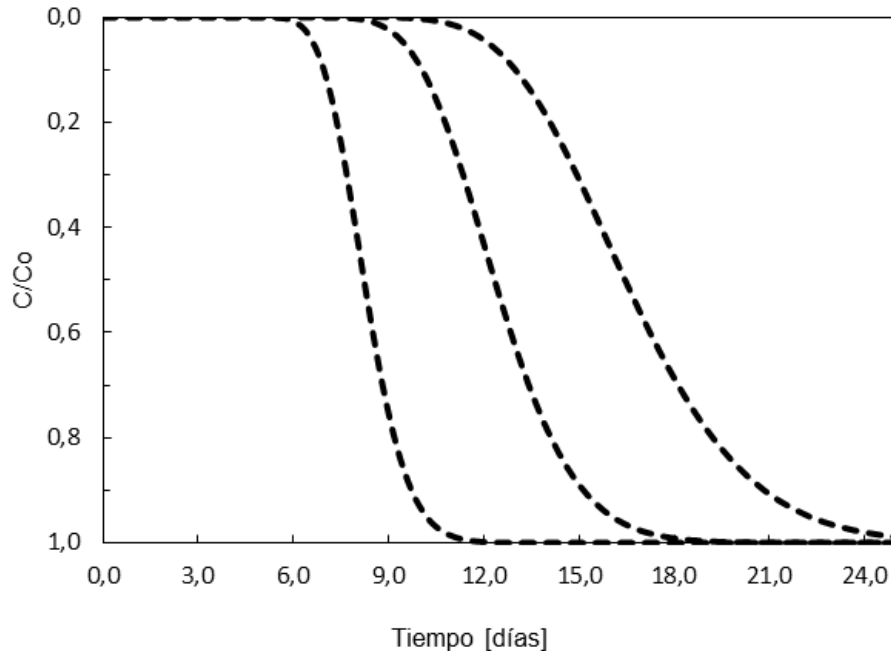


Figura 5.1. Variación de la concentración a la salida de la columna (C_0/C) en función del tiempo para tres longitudes.

La vida útil del filtro se define como el tiempo, a partir del cual, la concentración final de la solución filtrada, es igual al límite permisible para consumo humano. Para usos prácticos, se considera que a partir de ese punto, el filtro se ha saturado. Una vez que el filtro permea agua con una concentración de fluoruros mayor al límite de 1,5 mg/L establecido por la OMS, la vida útil del filtro se ha agotado.

Para realizar el análisis de sensibilidad del modelo de columna, se parte de un filtro modelo con una conductividad hidráulica k promedio de $5,00 \times 10^{-8}$ m/s; una carga hidráulica H_w de 2 metros; porosidad efectiva n de 0,29; una *densidad seca* de 19 KN/m³. Se evaluaron la influencia de estos parámetros en el funcionamiento de la columna reactiva. Se obtuvo el desvío estándar de cada una de las variables a partir del Coeficiente de variación (COV) y se midió la influencia de dicha variación en la vida útil del filtro. El filtro prototipo con el cual se trabajó, es un filtro 90% arena y 10 % suelo residual.

Tabla 5.2. Parámetros estadísticos de las variables analizadas.

Variable	Media	Desvío	COV
K [m/s]	5×10^{-8}	1×10^{-8}	20
Porosidad	0,29	0,05365	18,5
Densidad aparente [kN/m ³]	19	0,95	5

Variable	-2 σ	-1 σ	+1 σ	+2 σ
K [m/s]	3×10^{-8}	4×10^{-8}	6×10^{-8}	7×10^{-8}
Porosidad	0,1827	0,23635	0,34365	0,3973
Densidad aparente [kN/m ³]	17,1	18,05	19,95	20,9

En la Figura 5.2 se muestra la influencia en la variación de la conductividad hidráulica, la porosidad y la densidad aparente, en la vida útil (en días) para la columna modelo. Se observa la influencia de $\pm 1 \sigma$, $\pm 2 \sigma$, en cada una de las variables consideradas. Un aumento en la conductividad hidráulica tiende a disminuir la vida útil del filtro. Mientras que un aumento en la porosidad o en la densidad aparente, producen un aumento en la vida útil del filtro.

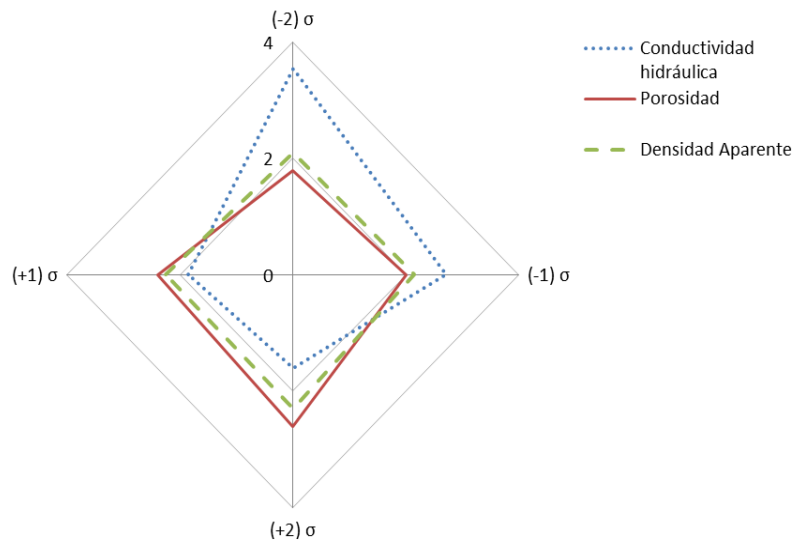


Figura 5.2. Influencia de la conductividad hidráulica, porosidad y densidad aparente en la vida útil de filtros simulados.

La Figura 5.3 y 5.4 describen la variación en la concentración de fluoruros a la salida del filtro según varía el tiempo de uso, para filtros con diferentes longitudes, con un flujo contaminante de una concentración inicial de 10 y 2,5 mg/L F^- respectivamente. La línea punteada transversal a las curvas marca la vida útil para los diferentes espesores de barrera de material adsorbente.

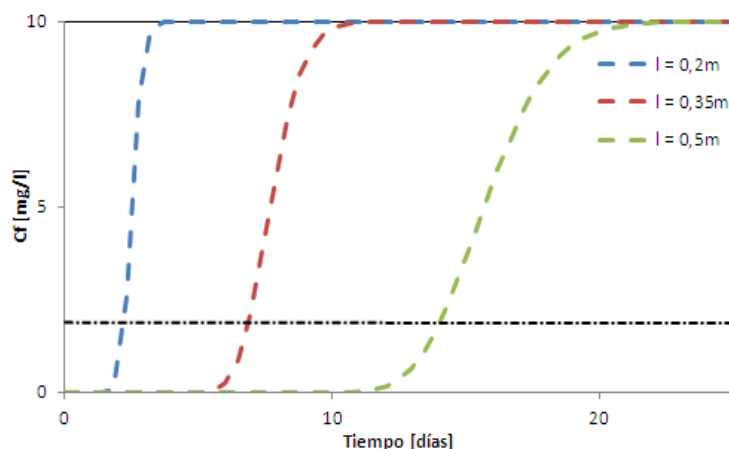


Figura 5.3. Variación de la concentración a la salida del filtro según el tiempo de uso para una concentración $C_o = 10\text{ mg/L } F^-$.

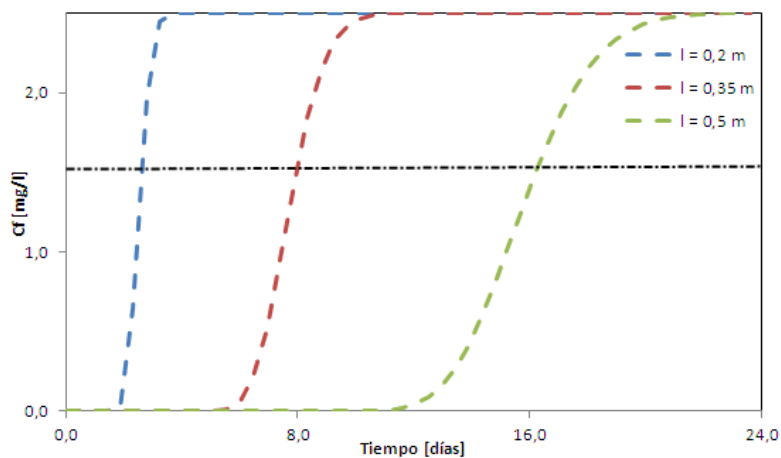


Figura 5.4. Variación de la concentración a la salida del filtro según el tiempo de uso para una concentración $C_o = 2,5\text{ mg/L } F^-$.

Mayores concentraciones de fluoruros en el flujo, reducen la vida útil del filtro dada la saturación progresiva del medio reactivo, hasta llegar a su saturación definitiva

en donde la concentración de contaminante a la entrada del filtro, se iguala a la concentración de salida ($C_0 = C$).

En el sistema de filtrado en columna, el gradiente hidráulico, la conductividad hidráulica del suelo y la concentración inicial de fluoruros, controlan el tiempo de percolación a través de la columna. Se evidencia que la vida útil de los filtros aumenta mientras mayor sea la longitud del mismo. Se debe tener en cuenta que no se están evaluando aún los caudales de agua filtrada para cada longitud de filtro.

En la Figura 5.5, se puede observar la variación en la vida útil de filtros de diferentes longitudes, expuestos a 2 concentraciones de fluoruros (2,5 y 10 mg/L). Se mantuvieron las condiciones del filtro modelo y al variar la longitud entre 0,2; 0,35 y 0,5 m de barrera de suelo reactivo se modifica a su vez, el gradiente hidráulico los que resultan iguales a 10; 5,7 y 4; ya que la carga hidráulica a la entrada del filtro se mantuvo constante.

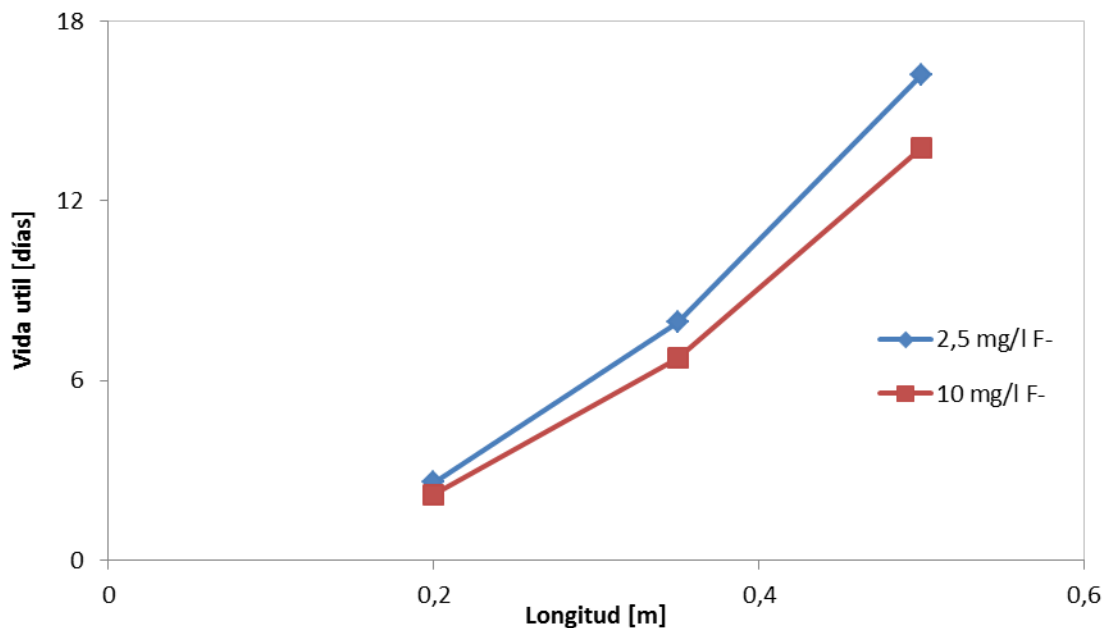


Figura 5.5. Variación en la vida útil del filtro, según la longitud de la columna, para $C_0 = 2,5$ y 10 mg/L F^- .

Este tipo de análisis tienen como objetivo generar cartas de vida útil de filtros reactivos, utilizando los materiales estudiados y ensayados en este trabajo, variando los parámetros del filtro en función de necesidades puntuales (caudal diario necesario, concentración inicial de fluoruros, vida útil requerida, etc.).

En la Figura 5.6 se muestra la carta de vida útil de un filtro de columna granular, compuesta por suelo residual y arena, en donde se varía la longitud de la columna, variando el gradiente hidráulico (i). Como se definió anteriormente, la eficiencia del filtro se determina cuando la concentración final del agua extraída es igual al límite permisible para consumo humano (establecido en $1,5 \text{ mg/l F}^-$ por la OMS). En este caso para generar las curvas se modifica la altura de las barreras. Se mantuvieron las condiciones del filtro modelo y se varió la longitud de la barrera entre $0,1$ y $0,8 \text{ m}$ modificando de esta manera el gradiente hidráulico. A medida que aumenta la longitud de la columna aumenta su vida útil, pero se obtienen menores caudales, como puede apreciarse en la Figura 5.7.

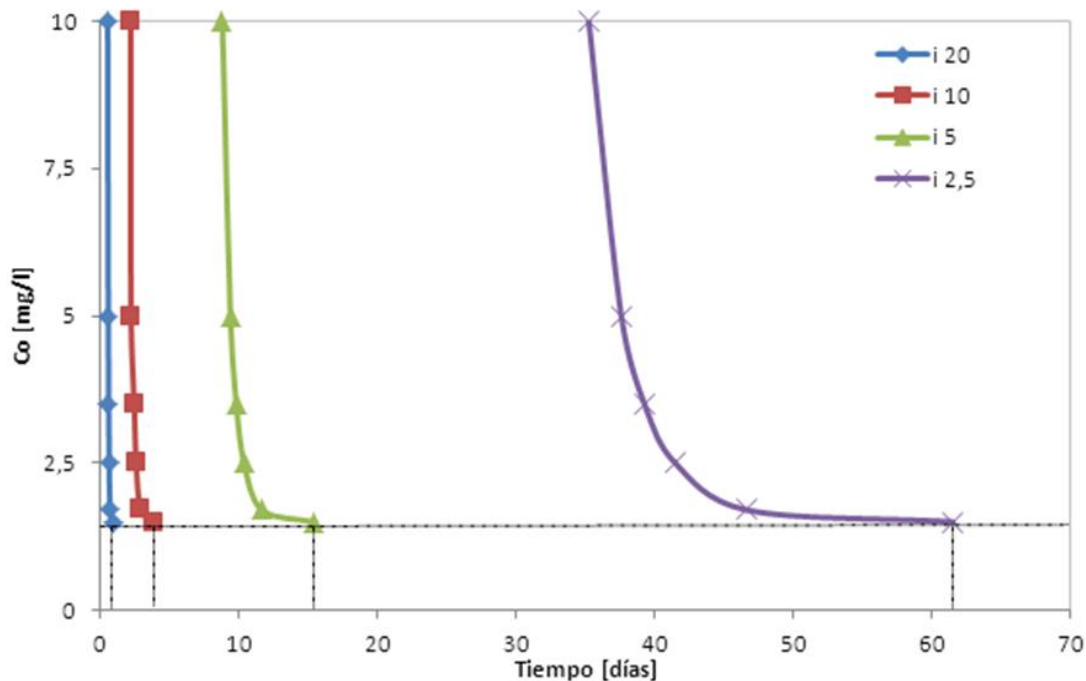


Figura 5.6. Carta de vida útil para filtros con diferentes gradiente hidráulicos expuestos a diferentes concentraciones iniciales.

Para conocer la capacidad de filtrado debemos calcular volúmenes producidos por el filtro para cada uno de los gradientes. Para ello se adoptó un diámetro de 0,3 m, manteniéndose las demás condiciones del filtro modelo. La Figura 5.7 presenta los resultados obtenidos, donde se observa que el caudal Q [l/día] producido aumenta al incrementarse el gradiente, debido a que el flujo en la columna está regido por la ley de Darcy.

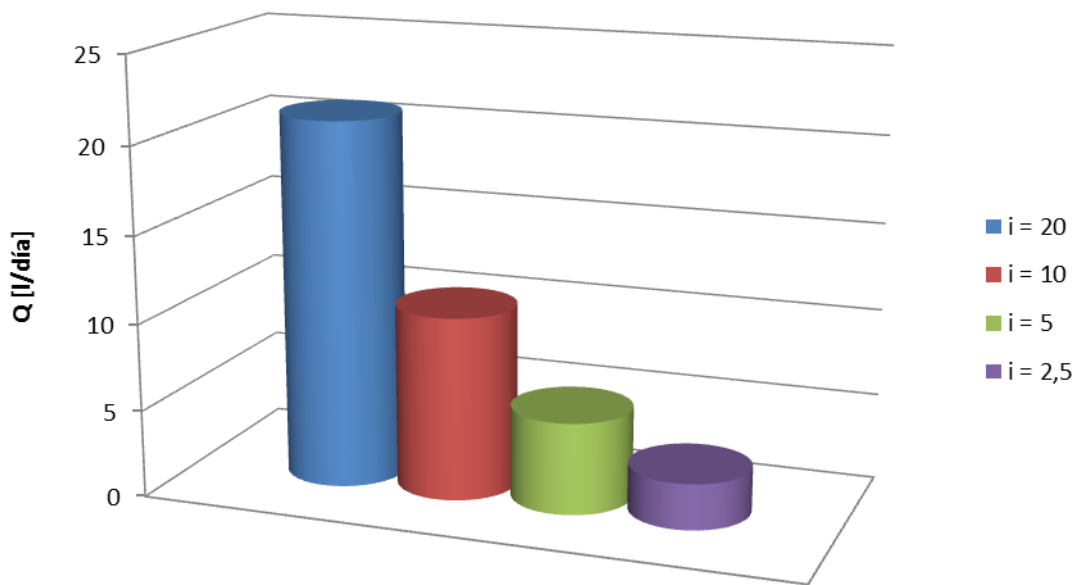


Figura 5.7. Caudales filtrados en columnas con diferentes gradientes hidráulicos.

5.2.1. Influencia de la variabilidad en coeficiente de distribución (Kd)

Para el análisis de sensibilidad de la columna modelada se parte de un filtro en columna modelo con una conductividad hidráulica k de $5,00 \times 10^{-8}$ m/s; una carga hidráulica $H_w = 2$ m; porosidad efectiva n de 0,29; una densidad seca de 19 KN/m³. El coeficiente de distribución Kd obtenido mediante los ensayos *batch* fue de 0,0133. Obtenido a partir del ajuste del modelo de isoterma lineal. Se comparó la influencia de una variación de ± 20 % para este parámetro, en la saturación del filtro, para longitudes de 0,2; 0,35; 0,5 m. Se planteó un flujo contaminante con

una concentración de 10 mg/L de fluoruros. En la Figuras 5.8 se observa la variación en la concentración de fluoruros a la salida del filtro de diferentes longitudes y la influencia en este parámetro de la variación del coeficiente de adsorción.

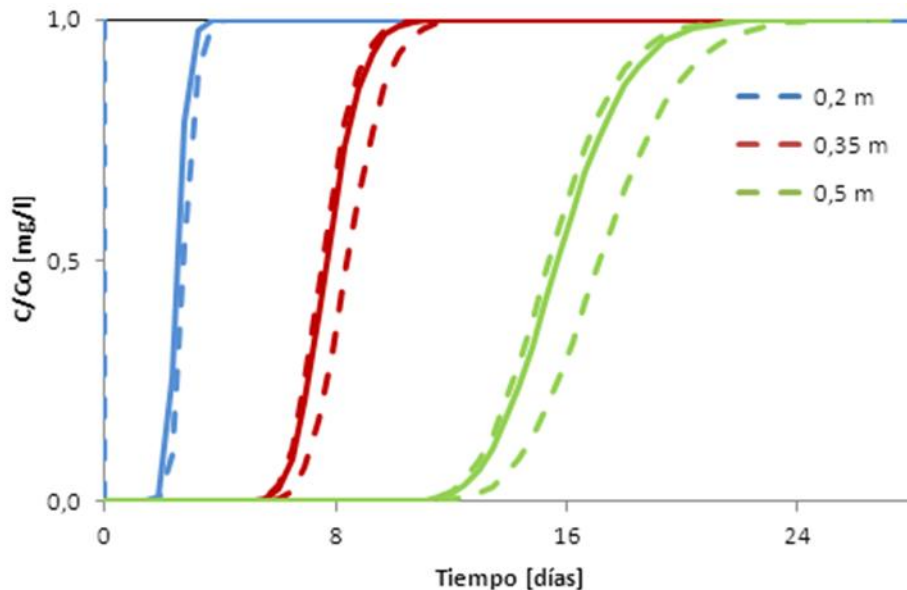


Figura 5.8. Influencia de la variación del coeficiente de adsorción en la vida del filtro, según el tiempo, a diferentes longitudes.

Se observa que a medida que se incrementa la longitud de la columna, aumenta la influencia de la variación en K_d . En el caso de la columna de 0,2 m una disminución del 20% en el coeficiente de distribución indicaría la saturación instantánea del filtro para una concentración de fluoruros en el flujo de 10 mg/L. El cálculo del volumen de material adsorbente en una columna filtrante estándar, puede ser fácilmente calculado a partir del coeficiente de adsorción obtenido en el ajuste al modelo de isoterma Lineal, para cada material adsorbente de interés.

5.2.2. Influencia de la variabilidad en la densidad aparente (B_d)

Se evaluó la influencia del valor de la densidad aparente del material adsorbente presente en la columna de suelo. Se partió de un valor medio de $B_d = 19 \text{ kN/m}^3$, planteando 3 columnas reactivas de longitudes diferentes: 0,2 m; 0,35 m; 0,5 m,

permeadas con una solución de Flúor de 10 mg/L. Para evaluar la influencia de la densidad aparente en la saturación del filtro se estableció una variación de $\pm 3 \sigma$ con respecto a la media, obteniendo diferentes resultados graficados en las curvas de líneas discontinuas en la figura 5.9, a partir de un coeficiente de variación del 5% y un desvío estándar $\sigma = 0,95 \text{ kN/m}^3$. Se indica en el gráfico el tiempo de vida del filtro (marcado por la línea transversal) que establece el fin de la utilidad de del filtro, es decir cuando el valor de fluoruros a la salida del mismo alcanza el valor máximo recomendado en agua de bebida por la OMS, de 1,5 mg/L F^- .

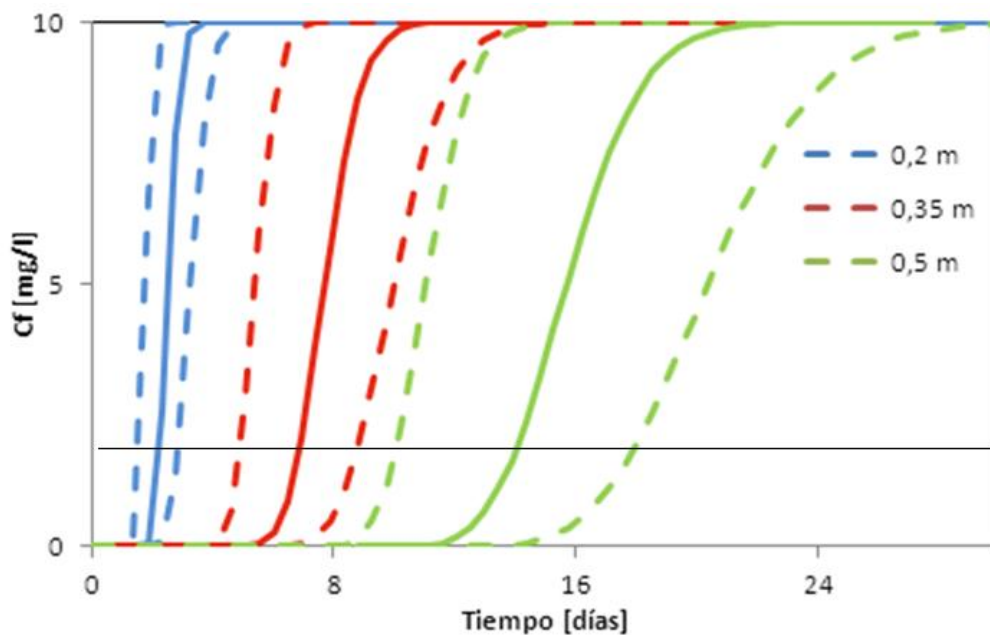


Figura 5.9. Influencia de la variación de la densidad aparente en la concentración de fluoruros a la salida del filtro.

5.2.3. Influencia de la variabilidad en la porosidad (n)

Para evaluar la influencia de la porosidad del suelo utilizado como material adsorbente en la columna, se varió el valor medio de la porosidad = 0,29, a partir de un COV = 18,5% calculándose un desvío estándar = 0,05 como se muestra en la Figura 5.10. Las líneas discontinuas representan las concentraciones de fluoruros a la salida de las columnas reactivas, tomando $\pm 3 \sigma$ con respecto al valor medio de la porosidad, para 3 columnas de diferentes longitudes (0,2 m; 0,35

m; 0,5m). Se indica en el gráfico el tiempo de vida del filtro (marcado por la línea transversal) que establece el fin de la utilidad de del filtro, es decir cuando el valor de fluoruros a la salida del mismo alcanza el valor máximo recomendado en agua de bebida por la OMS, de 1,5 mg/L F⁻. Se definió un flujo contaminante con una concentración de fluoruros de 10 mg/L al ingreso de la columna.

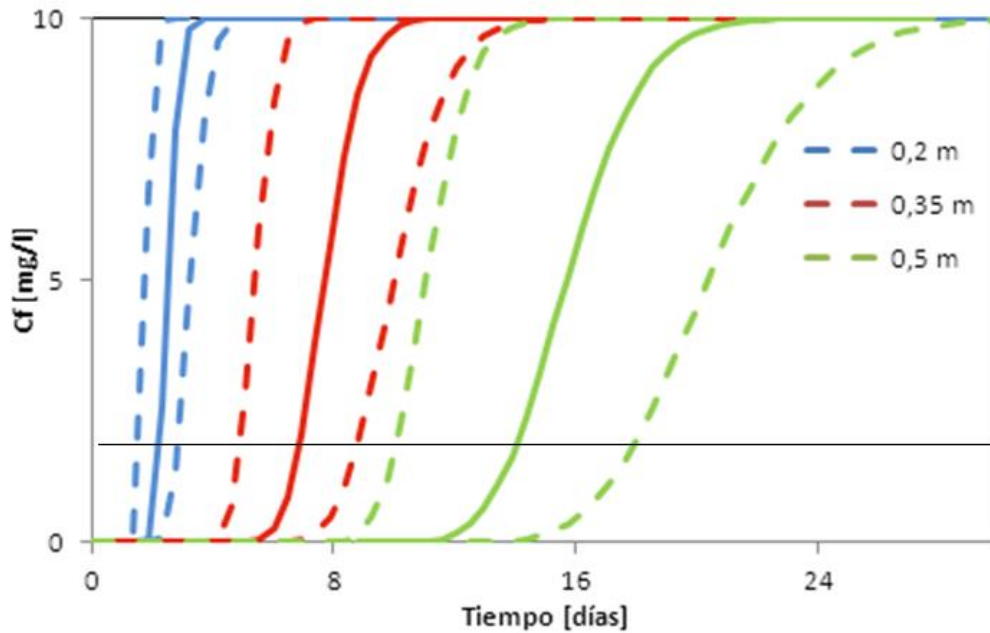


Figura 5.10. Influencia de la variación de la porosidad en la concentración de fluoruros a la salida del filtro, según varía el tiempo.

5.3. *Discusión de resultados*

La vida útil del filtro se define como el tiempo a partir del cual la concentración de la solución filtrada es igual al límite permisible para consumo humano (1,5 mg/L de Flúor para la OMS). El filtro prototipo con el cual se trabajó es un filtro 90% arena y 10 % material reactivo.

Para el análisis de sensibilidad del modelo, se parte de un filtro en columna modelo con una conductividad hidráulica k promedio de $5,00 \times 10^{-8}$ m/s; una carga hidráulica H_w de 2 metros; porosidad efectiva n de 0,29; una densidad aparente de 19 KN/m^3 . Se evaluaron la influencia de estos parámetros en el funcionamiento de la columna reactiva. A partir del Coeficiente de variación (COV) se obtuvo el

desvío estándar para las variables: Densidad seca; porosidad, conductividad hidráulica y del coeficiente de adsorción del material adsorbente, midiéndose la influencia de dichas variables en la vida útil del filtro. En la Figura 5.2 se observa como la conductividad hidráulica resulta determinante en la vida útil del filtro por sobre los otros parámetros evaluados (densidad seca y porosidad). Un aumento en la conductividad implicaría un aumento en el caudal de agua filtrada producida, pero implicaría una saturación más rápida de la columna filtrante.

Las Figuras 5.3 y 5.4 muestran como un aumento en la longitud de columna de material adsorbente retrasa la aparición de los fluoruros a la salida de la columna. Se simuló el comportamiento de dos permeados con soluciones de 10 mg/L y de 2,5 mg/L de fluoruros. En ambos casos, la vida útil de los filtros aumenta según la longitud de la barrera, a iguales longitudes de barrera se obtiene una menor vida útil para el filtro expuesto a mayor presencia de fluoruros: 13 días un filtro y 16 otro, para una longitud de barrera de 0,5 m. La Figura 5.5 muestra como la influencia de la concentración de fluoruros, aumenta al incrementarse la longitud del filtro.

Un aumento en la longitud de la barrera también implicaría una disminución en el gradiente hidráulico y como consecuencia, un menor caudal filtrado (siempre que la altura del filtro se mantenga constante). En la Figura 5.7 se observa como para $i = 20$ se obtiene un caudal filtrado Q [l/día] = 20, mientras que para un gradiente hidráulico de 2,5 se obtienen 1,7 litros por día.

En la Figura 5.6 se presenta una carta de vida útil para filtros con diferentes gradientes hidráulicos. Se muestra la variación en la vida útil de los filtros según la concentración de fluoruros en el agua a tratar. De esta manera, se puede ajustar el diseño del filtro a la situación particular para la cual deba de ser diseñado.

Para observar la influencia de la variación de algunos parámetros del material adsorbente presente en la columna, se ajustó el comportamiento de dichas variables a una distribución de probabilidades del tipo normal. A partir de allí, se

podieron establecer valores máximos y mínimos de variación, $\pm 3 \sigma$ con respecto al valor medio.

Parece contradictorio que un aumento, o disminución, en los valores de la densidad aparente y en la porosidad produzcan los mismos resultados, esto se explica dado que en suelos saturados la densidad seca (γ_d) y (n) están relacionadas de la siguiente manera:

$$e = \frac{G_s \cdot \gamma_w}{\gamma_d} - 1 \quad (5.3)$$

$$n = \frac{e}{1 + e} \quad (5.4)$$

Por lo tanto en los suelos saturados al aumentar γ_d , n disminuye. En la ecuación de retardo (R) se toman las siguientes relaciones

$$\frac{B_d}{\theta} \quad (5.5)$$

En suelos saturados $\theta = n$

Dado que $\theta = n \cdot s$

Siendo saturación (s) = 1 y θ = cantidad volumétrica de agua en los poros.

Por otro lado en la ecuación de Difusión-Advección (2.20). Los parámetros más influyentes son el retardo y la velocidad efectiva (V_e)

$$R = 1 + \frac{B_d}{\theta} K_d \quad (5.6)$$

$$V_e = \frac{V}{n} \quad (5.7)$$

Por lo tanto, al aumentar B_d como γ_d se produce un aumento en R corriéndose la curva hacia la derecha. Por otro lado al aumentar la porosidad, R disminuye, pero la curva se corre de igual manera hacia la derecha, dado que se produce un descenso en V_e .

5.4. Conclusiones

A partir de los resultados de ensayos realizado en laboratorio, sobre el comportamiento del suelo laterítico como material adsorbente de fluoruros, se calibraron modelos que simulan el transporte de contaminantes en filtro reactivo. Los resultados obtenidos en la simulación permitieron construir curvas que posibilitan conocer la vida útil de los filtros en función de las características del fluido y del material empleado. Las curvas permiten ser extrapoladas para la construcción de filtros de distintos tamaños y para mayores volúmenes de agua recuperada, considerando la relación caudal filtrado/vida útil más conveniente. El control de estas variables permite diseñar cualquier prototipo de filtro, utilizando el material estudiado y ensayado en este trabajo, a partir de valores conocidos y medidos. De esta manera se podrá elegir y variar los parámetros en función de la necesidad que se planteé, para qué caudal diario es necesario, cuál es la concentración inicial de fluoruros en el agua a filtrar y cuál es la vida útil que se requiere logre alcanzar la columna reactiva.

6. CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

En este trabajo se investigó y propuso un método de remoción de fluoruros del agua para consumo, que sea accesible a los habitantes de zonas afectadas por fluorosis endémica, con material adsorbente accesible (suelo residual), que permita obtener agua con niveles aceptables de fluoruros para cada grupo familiar, de fácil uso, eficaz y económicamente accesible.

Las principales contribuciones de esta Tesis se resumen de la siguiente manera:

Respecto de la metodología de medición propuesta:

- Para las determinaciones de las concentraciones de fluoruros se empleó el método colorimétrico (SPANDS). Se realizó la curva de calibración del método, que permite determinar concentraciones desde 0 a 2 mg/L de fluoruros. Concentraciones mayores se determinan diluyendo la solución.

Respecto a los ensayos de adsorción *batch*:

- Se demostró la capacidad del suelo residual, originario de la provincia de Misiones, para adsorber fluoruros. En ensayos tipo *batch*, se lograron remociones superiores al 90%. La adsorción de los aniones fluoruros en las partículas del suelo, se confirmó mediante la medición del potencial zeta determinado en partículas en contacto con soluciones fluoradas, a distintas concentraciones. Estos resultados permitieron corroborar que el flúor iónico pasó de la fase líquida a la sólida por mecanismos de adsorción
- El suelo residual utilizado presentó altos porcentajes de remoción de fluoruros, debido a la presencia de partículas de carga variable, principalmente hierro en forma de óxidos, presentes en el suelo o recubriendo las partículas del suelo. El porcentaje de remoción fue mayor al 75% para concentraciones de fluoruros de hasta 10 mg/L.

- El tiempo de contacto necesario para que finalice la reacción entre el suelo residual y los fluoruros fue menor a los 30 minutos en todos los ensayos realizados, para las diferentes concentraciones de fluoruros ensayadas.
- Los suelos residuales, en general, presentan gran cantidad de óxido de hierro y de aluminio, además de otros tipos de partículas cargadas positivamente que atrae los fluoruros, que finalmente son adsorbidos en la superficie de las partículas
- La aplicación de los diferentes modelos de isotermas de adsorción, mostraron que la isoterma de Freundlich es el modelo que mejor representa el proceso de adsorción de fluoruros en suelo residual. El modelo de isoterma lineal fue el modelo que mejor ajustó en un rango de concentración de fluoruros de 0 a 58 mg/L, a partir de las facilidades que brinda para su modelado, fue la isoterma usada para la simulación de filtros reactivos.
- Los porcentajes de remoción varían según el pH de la solución. El Flúor se presenta en forma iónica en solución a pH mayor a 3. La adsorción máxima mostrada por el suelo se da a un valor de pH en torno a 4, coincidiendo con el punto máximo de carga neta positiva mostrada por el suelo en los ensayos de potencial Z. A partir de $\text{pH} \approx 4$ los valores de remoción se mantuvieron poco variables hasta llegar a $\text{pH} \approx 10,7$ a partir de ese valor, los porcentajes de remoción decaen en forma abrupta, hasta llegar a valores de remoción nulos a $\text{pH} \approx 12$.
- El potencial Z medido actúa como un indicador de la adsorción de fluoruros en el suelo. Se observó cómo el potencial de las muestras de suelo, varía según la concentración de fluoruros con la que estuvo en contacto. Esa variación corresponde a la adsorción del contaminante, sobre la superficie de las partículas del suelo.

Respecto a los ensayos numéricos de simulación de filtros reactivos:

- Los resultados numéricos obtenidos, demuestran que las arcillas naturales del noreste Argentino pueden ser utilizadas con éxito para la remoción de fluoruros del agua, por medio de filtros reactivos de bajo costo.
- Los resultados obtenidos en la simulación permitieron construir curvas que posibilitan conocer la vida útil de los filtros, en función de las características del fluido y del material empleado. Las curvas permiten ser extrapoladas para la construcción de filtros utilizando el material estudiado y ensayado en este trabajo a partir de valores conocidos y medidos, permitiendo elegir y variar los parámetros constructivos en función del caudal diario necesario, la concentración inicial de fluoruros en el agua a filtrar y la vida deseada.
- La concentración inicial y el gradiente hidráulico tienen efectos determinantes sobre la vida útil de las columnas reactivas, ya que controlan el tiempo para la cual el flúor es transportado a través de la columna. Un gradiente hidráulico = 2,5 da como resultado, para el filtro modelo, una vida útil de 4 días, mientras que para un gradiente hidráulico = 20 se obtiene una vida útil de 62 días.

6.2. Recomendaciones

Para futuras investigaciones se recomienda determinar la posible interacción entre el ión fluoruro y otros compuestos químicos encontrados en aguas naturales en la región, como el arsénico, que pudieran afectar las eficiencias obtenidas en los procesos de adsorción o lograr resultados de remoción multi-contaminante.

Se recomienda ajustar experimentalmente el factor de retardo (R) y dispersión hidrodinámica (DL^*) para el modelo de columna reactiva en 1D desarrollado en este trabajo. Desarrollando una columna reactiva, para la validación empírica del modelo propuesto.

Se recomienda ensayar materiales granulares locales, artificialmente modificados o recubiertos, con óxidos para evaluar la eficiencia de estos compuestos en la remoción de fluoruros, también se recomienda investigar la posibilidad de mejorar el material utilizado mezclándolo con otro tipo de material o compuestos que optimicen la eficiencia del filtro.

REFERENCIAS

- (U.S.), N. R. C., & Water, C. on F. in D. (2006). *Fluoride in drinking water a scientific review of EPA's standards*. Washington, D.C.: National Academies Press.
- Acevedo-Sandoval, O., Ortiz-Hernández, E., Cruz-Sánchez, M., & Cruz-Chávez, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, 22(4), 485–497.
- Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). *Physical chemistry of surfaces*. Wiley.
- Atkins, P. W., & de Paula, J. (2006). *Atkins' physical chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- Ayoob, S., Gupta, A. K., & Bhat, V. T. (2008). A Conceptual Overview on Sustainable Technologies for the Defluoridation of Drinking Water. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 38(6), 401–470. doi:10.1080/10643380701413310
- Baldo, E. G., Demange, M., & Martino, R. D. (1996). Evolution of the Sierras de Córdoba, Argentina. *Tectonophysics*, 267(1–4), 121-142. doi:10.1016/S0040-1951(96)00092-3
- Banks, R. E. (2000). *Fluorine Chemistry at the Millennium: Fascinated by Fluorine*. Elsevier.
- Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpää, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption—A review. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 811–840. doi:10.1016/j.cej.2011.05.028
- Bia, G., De Pauli, C. P., & Borgnino, L. (2012). The role of Fe(III) modified montmorillonite on fluoride mobility: Adsorption experiments and competition with phosphate. *Journal of Environmental Management*, 100, 1-9. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.019>
- Bigham, J. M., Ciolkosz, E. J., & Schwertmann, U. (1993). Relations Between Iron Oxides, Soil Color, and Soil Formation. En *SSSA Special Publication*. Soil Science Society of America.
- Borgnino, L., Garcia, M. G., Bia, G., Stupar, Y. V., Le Coustumer, P., & Depetris, P. J. (2013). Mechanisms of fluoride release in sediments of Argentina's central region.

Science of the Total Environment, 443, 245-255.
doi:10.1016/j.scitotenv.2012.10.093

- Buchancová, J., Poláček, H., Hudečková, H., Murajda, L., Osina, O., & Valachová, J. (2008). Skeletal fluorosis from the point of view of an occupational exposure to fluorides in former Czechoslovakia. *Interdisciplinary Toxicology*, 1(2). doi:10.2478/v10102-010-0038-7
- Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008). Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), 613-622. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.071>
- Camargo, J. A. (2003). Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. *Chemosphere*, 50(3), 251-264. [http://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00498-8](http://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00498-8)
- Carro Perez, M. E. (2009, septiembre). *Remediación de aguas con arsénico mediante mecanismos de adsorción y floculación*. FCEFyN UNC.
- Carton R, J. (Setiembre). Review of the 2006 United States National research council report: FLUORIDE IN DRINKING WATER. *Fluoride*, 39(3), 163–172.
- Código Alimentario Argentino (CAA). Ley Nacional N° 18284. http://www.anmat.gov.ar/alimentos/normativas_alimentos_caa.asp
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1996). *An Introduction to the Rock-Forming Minerals* (2.^a ed.). Prentice Hall.
- Dissanayake, C. B. (1991). The fluoride problem in the ground water of Sri Lanka — environmental management and health. *International Journal of Environmental Studies*, 38(2-3), 137-155. <http://doi.org/10.1080/00207239108710658>
- Espósito, M. E. (2011). Natural Contaminants in Drinking Waters (Arsenic, Boron, Fluorine and Vanadium) in the Southern Pampean Plain, Argentina. *Journal of Environmental Protection*, 02(01), 97-108. doi:10.4236/jep.2011.21011
- Evanko, C. R., & Dzombak, D. A. (1997). Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Ground-water remediation technologies analysis center.
- Fan, X., Parker, D. J., & Smith, M. D. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*, 37(20), 4929–4937. doi:10.1016/j.watres.2003.08.014
- Farrah, H., Slavek, J., & Pickering, W. (1987). Fluoride interactions with hydrous aluminum oxides and alumina. *Soil Research*, 25(1), 55–69.

- Fetter, C. W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. Second Edition. Prentice Hall, Upper Saddle River. 500 p.
- Francisca, F. M., & Carro Perez, M. E. C. (2009). Assessment of natural arsenic in groundwater in Cordoba Province, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 31(6), 673–682. doi:10.1007/s10653-008-9245-y
- Freeze, R. A. y Cherry, J. A. (1979) *Groundwater*. Prentice Hall, New Jersey
- Moges, F. Z. (1996). Preliminary investigations on the defluoridation of water using fired clay chips. *Journal of African Earth Sciences*, (4), 479-482. doi:10.1016/0899-5362(96)00030-9
- García, M. G., Lecomte, K. L., Stupar, Y., Formica, S. M., Barrionuevo, M., Vesco, M., ... Ponce, R. (2012). Geochemistry and health aspects of F-rich mountainous streams and groundwaters from sierras Pampeanas de Cordoba, Argentina. *Environmental Earth Sciences*, 65(2), 535–545. doi:10.1007/s12665-011-1006-z
- Ghorbel-Abid, C. Vagner, R. Denoyel & M. Trabelsi-Ayadi (2016). Effect of cadmium and chromium adsorption on the zeta potential of clays. *Article in desalination and water treatment*.
- Gomez, M. L., Blarasin, M. T., & Martínez, D. E. (2009). Arsenic and fluoride in a loess aquifer in the central area of Argentina. *Environmental Geology*, 57(1), 143–155. doi:10.1007/s00254-008-1290-4
- Greberg, H., & Kjellander, R. (1998). Charge inversion in electric double layers and effects of different sizes for counterions and coions. *The Journal of Chemical Physics*, 108(7), 2940-2953. doi:10.1063/1.475681
- Gutiérrez, J. R., & Vega, L. H. (2005). Fluorosis dental: Metabolismo, distribución y absorción del fluoruro. *Revista de la Asociación Dental Mexicana*, 62(6), 225–229.
- Hao, O., & Huang, C. (1986). Adsorption Characteristics of Fluoride onto Hydrous Alumina. *Journal of Environmental Engineering*, 112(6), 1054-1069. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(1986)112:6(1054)
- Hidalgo-Gato Fuentes, I., Duque de Estrada Riverón, J., Mayor Hernández, F., & Zamora Díaz, J. D. (2007). Fluorosis dental: no solo un problema estético. *Revista Cubana de Estomatología*, 44(4), 0–0.

- Ku, Y., & Chiou, H.-M. (2002). The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina. *Water, Air, and Soil Pollution*, 133(1-4), 349-361. doi:10.1023/A:1012929900113
- Leyva Ramos, R., Ovalle-Turrubiarres, J., & Sanchez-Castillo, M. A. (1999). Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminum-impregnated carbon. *Carbon*, 37(4), 609-617. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00231-0](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00231-0)
- Li, Y.-H., Wang, S., Cao, A., Zhao, D., Zhang, X., Xu, C., Wei, B. (2001). Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 350(5-6), 412-416. [http://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01351-3](http://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01351-3)
- Li, Y.-H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C., & Wu, D. (2003). Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. *Carbon*, 41(5), 1057-1062. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00440-2](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00440-2)
- Li, Y.-H., Wang, S., Zhang, X., Wei, J., Xu, C., Luan, Z., & Wu, D. (2003). Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin*, 38(3), 469-476. [http://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)01063-2](http://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)01063-2)
- Lhassani, A., Rumeau, M., Benjelloun, D., & Pontie, M. (2001). Selective demineralization of water by nanofiltration application to the defluorination of brackish water. *Water Research*, 35(13), 3260-3264. doi:10.1016/S0043-1354(01)00020-3
- Lide, D. R. (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. CRC Press.
- Lu, Y., Sun, Z., Wu, L., Wang, X., Lu, W., & Liu, S. (2000). Effect of high-fluoride water on intelligence in children. *Fluoride*, 33(2), 74-78.
- Luke, J. (2001). Fluoride deposition in the aged human pineal gland. *Caries Research*, 35(2), 125-128. doi:47443
- Lupo, M., Fina, B. L., Aguirre, M. C., Armendariz, M., & Rigalli, A. (2012). Determination of Water Fluoride Concentration and the Influence of the Geographic Coordinate System and Time. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(8), 5221-5225. doi:10.1007/s11270-012-1273-7

- Maliyekkal, S. M., Shukla, S., Philip, L., & Nambi, I. M. (2008). Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules. *Chemical Engineering Journal*, 140(1–3), 183-192. doi:10.1016/j.cej.2007.09.049
- Martínez, J. M. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante.
- Merkel, B. J., Planer-Friedrich, B., & Nordstrom, D. K. (2008). *Groundwater geochemistry a practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems*. Berlin [etc.]: Springer.
- Mitchell, J. K., & Soga, K. (2005). *Fundamentals of Soil Behavior* (Edición: 0003.). John Wiley & Sons.
- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B. K., Giles, D. E., & Singh, P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, 91(1), 67–77. doi:10.1016/j.jenvman.2009.08.015
- Montaña Sala, María Angélica. (2008). Guía de fluorosis dental normas técnicas de la fluorosis dental. Gobernación de Huila.
- Moreno R., Moya J.S, Requena J. (1987). *Electroquímica de suspensiones cerámicas*. Bol. Soc. Esp. Ceram.Vidr. 26 (6) 355-365.
- Ndiaye, P. I., Moulin, P., Dominguez, L., Millet, J. C., & Charbit, F. (2005). Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation. *Desalination*, 173(1), 25–32. doi:10.1016/j.desal.2004.07.042
- Noris, F., Siegel, J. A., & Kinney, K. A. (2011). Evaluation of HVAC filters as a sampling mechanism for indoor microbial communities. *Atmospheric Environment*, 45(2), 338–346. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.10.017
- Organization, W. H. (1984). *Guidelines for Drinking-Water Quality: Recommendations*. World Health Organization; Albany, NY: WHO Publications Center USA [distributors].
- Pasquini, A. I., Grosso, L. B., Mangeaud, A. P., & Depetris, P. J. (2002). Geoquímica de ríos de montaña en las Sierras Pampeanas: I. Vertientes y arroyos del Batolito de Achala, provincia de Córdoba, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 57(4), 437-444.

- Porta, J.; López Acevedo, M. y Roquero, C. (2003) Edafología para la agricultura y el medio Ambiente. 3ra Edición. Mundi Prensa. Madrid.
- Practical Zeta Potential Instruments. (s. f.). Recuperado 21 de agosto de 2014, a partir de <http://www.zeta-meter.com/>
- Puche, R. C., & Rigalli, A. (2007). El flúor alrededor nuestro. *Actualizaciones en Osteología*, 3(1), 6:9.
- Puka, L. R. (2008, mayo 16). *Fluoride adsorption modelling and the characterization of clays for defluoridation of natural waters*. (Thesis). University of Johannesburg.
- Reinert, H. O. (2007). Caracterización geotécnica de suelos grises del departamento de Oberá–Misiones (Doctoral dissertation, Tesis de Maestría de Ciencias de la Ingeniería. Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina).
- Rice, E. W., Association, A. P. H., & Association, A. W. W. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, D.C.: American Public Health Association.
- Rivas Gutiérrez, J., & Huerta Vega, L. (2005). Fluorosis dental: metabolismo, distribución y absorción del fluoruro. *Rev. ADM*, 62(6), 225-229.
- Rocca, R. J., Redolfi, E. R., & Terzariol, R. E. (2006). Características geotécnicas de los Loess de Argentina. *Revista internacional de desastres naturales, accidentes e infraestructura civil*, 6(2).
- Rozic Ljiljana. (2001). The kinetics of the partial dehydration of gibbsite to activated alumina in a reactor for pneumatic transport. *Journal of the Serbian Chemical Society*.
- Ryczel ME. Flúor y agua de consumo –su relación con la salud–. Controversias sobre la necesidad de fluorar el agua de consumo. *Boletín de la ATA*. 2006; 20:21-6.
- Santamarina, J. C.; Klein, K.A. y Fam, M.A. (2001) *Soils and Waves*. John Wiley and Sons. New York.
- Sarkar, M., Banerjee, A., & Pramanick, P. P. (2006). Kinetics and Mechanism of Fluoride Removal Using Laterite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(17), 5920–5927. doi:10.1021/ie060016j

- Sarkar, M., Banerjee, A., Pramanick, P. P., & Sarkar, A. R. (2006). Use of laterite for the removal of fluoride from contaminated drinking water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302(2), 432–441. doi:10.1016/j.jcis.2006.07.001
- Sarkar, M., Banerjee, A., Pramanick, P. P., & Sarkar, A. R. (2007). Design and operation of fixed bed laterite column for the removal of fluoride from water. *Chemical Engineering Journal*, 131(1–3), 329–335. doi:10.1016/j.cej.2006.12.016
- Saxena, S., Sahay, A., & Goel, P. (2012). Effect of fluoride exposure on the intelligence of school children in Madhya Pradesh, India. *Journal of Neurosciences in Rural Practice*, 3(2), 144–149. doi:10.4103/0976-3147.98213
- Sharma, H. D., & Reddy, K. R. (2004). *Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment, and Emerging Waste Management Technologies*. Wiley.
- Shimelis Beneberu, Z. F. (2006). Removal of excess fluoride from water by aluminum hydroxide. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*.
- Smedley, P. ., Nicolli, H. ., Macdonald, D. M. ., Barros, A. ., & Tullio, J. . (2002). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3), 259–284. doi:10.1016/S0883-2927(01)00082-8
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., Macdonald, D. M. J., Nicolli, H. B., Barros, A. J., Tullio, J. O., ... Alonso, M. S. (2005). Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 20(5), 989–1016. doi:10.1016/j.apgeochem.2004.10.005
- Spósito, G. (2008) *The Chemistry of Soils*. 2nd Edition, Oxford University Press. London.
- Srimurali, M., Pragathi, A., & Karthikeyan, J. (1998). A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 99(2), 285-289.
- Stumm, W., Sigg, L., & Sulzberger, B. (1992). *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. Wiley.

- Suthar, S., Bishnoi, P., Singh, S., Mutiyar, P. K., Nema, A. K., & Patil, N. S. (2009). Nitrate contamination in groundwater of some rural areas of Rajasthan, India. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 189–199. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.111
- Tang, Y., Guan, X., Wang, J., Gao, N., McPhail, M. R., & Chusuei, C. C. (2009). Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 774-779. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.079
- Tardy, Y. (1997). *Petrology of Laterites and Tropical Soils*. A.A. Balkema.
- Teruggi, M. E. (1957). The nature and origin of Argentine loess. *Journal of Sedimentary Research*, 27(3), 322–332. doi:10.1306/74D706DC-2B21-11D7-8648000102C1865D
- Thakre, D., Jagtap, S., Bansiwai, A., Labhsetwar, N., & Rayalu, S. (2010). Synthesis of La-incorporated chitosan beads for fluoride removal from water. *Journal of Fluorine Chemistry*, 131(3), 373-377. doi:10.1016/j.jfluchem.2009.11.024
- Tor, A. (2006). Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. *Desalination*, 201(1–3), 267-276. doi:10.1016/j.desal.2006.06.003
- Trelles, R. (1972). *Química de las aguas de la República Argentina* (p. 166). Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingeniería. Instituto de Instituto de Ingeniería Sanitaria.
- Turner, B. D., Binning, P., & Stipp, S. L. S. (2005). Fluoride Removal by Calcite: Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption. *Environmental Science & Technology*, 39(24), 9561-9568. doi:10.1021/es0505090
- US EPA, O. (s. f.). *Basic Information about Fluoride in Drinking Water*. Recuperado a partir de <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/fluoride.cfm#one>
- Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report No.419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments.
- Varner, J. A., Jensen, K. F., Horvath, W., & Isaacson, R. L. (1998). Chronic administration of aluminum-fluoride or sodium-fluoride to rats in drinking water:

alterations in neuronal and cerebrovascular integrity. *Brain Research*, 784(1-2), 284-298.

Wasay, S. A., Haran, M. J., & Tokunaga, S. (1996). Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on lanthanum-impregnated silica gel. *Water Environment Research*, 68(3), 295-300. doi:10.2175/106143096X127730

Wu, X., Zhang, Y., Dou, X., Zhao, B., & Yang, M. (2013). Fluoride adsorption on an Fe–Al–Ce trimetal hydrous oxide: Characterization of adsorption sites and adsorbed fluorine complex species. *Chemical Engineering Journal*, 223, 364–370. doi:10.1016/j.cej.2013.03.027

Zárate, M. A. (2003). Loess of southern South America. *Quaternary Science Reviews*, 22(18–19), 1987–2006. doi:10.1016/S0277-3791(03)00165-3

Zhang, Y., Yang, M., & Huang, X. (2003). Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent. *Chemosphere*, 51(9), 945-952. doi:10.1016/S0045-6535(02)00850-0