

## Selección Preliminar de Adsorbentes para Remover Fluoruros del Agua

### Investigación

Dr. Rodolfo Trejo Vázquez y C. a Dra. Virginia Hernández Montoya(1)

Departamento de Ing. Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. López Mateos 1801 Ote., Fracc. Bona Gens, Aguascalientes, Ags. México C.P. 20256, Tel (449) 9105002 ext 159, Fax (449) 9700423. (1) Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas. 4 Sur 104 Col. Centro, Puebla, Pue. México. C.P. 72000, e-mail: dr\_trejo2004@yahoo.com.mx

#### Resumen

Se describe un procedimiento cualitativo, utilizado para identificar, de entre un grupo de presuntos adsorbentes de fluoruros del agua, cuales son los prospectos más prometedores, con los cuales se puede continuar hacia una exploración más extensa. En el caso estudiado se partió de 16 materiales, de los cuales se seleccionaron los mejores 4 en términos de facilidad de adquisición, costo, capacidad de adsorción de fluoruros, costo de disposición final y capacidad de regeneración.

**Palabras clave:** Selección de adsorbentes, Adsorción, Fluoruros del agua.

#### Abstract

It is described a qualitative procedure for screening, from among different options for fluoride adsorption from water, the most promising prospects, which can be tested further. The study case consisted of 16 materials, from which the best 4 were selected considering availability, cost, fluoride adsorption capacity, final disposition cost and regeneration capacity.

**Key words:** Adsorbent screening, Adsorption, Fluoride in water.

#### Introducción

La presencia de fluoruros en el agua en cantidades excesivas [1] y los daños que su ingesta puede producir a la salud de las personas [2-5, 6], constituyen el motivo principal para estudiar los métodos para su remoción.

Otros países que enfrentan esta problemática han realizado trabajo de campo buscando la mejor opción a su caso particular [7, 8].

Entre los métodos reportados en la literatura, destaca la adsorción por su aplicabilidad a países como México, debido a su simplicidad de operación y costo [9, 10]. En el caso de materiales elaborados o acondicionados para adsorber, aunque su nombre genérico fuera el mismo, digamos alúmina activada, por ejemplo, es posible que distintos procesos de fabricación o distintas materias primas conduzcan a resultados diferentes del adsorbente

producido. La complejidad del agua a tratar y algunas condiciones durante la operación como el pH y la temperatura son otros tantos factores que pueden conducir a resultados no reproducibles de remoción.

Por todo lo anterior, aunque tiene fundamentos de ciencia, la remoción de fluoruros del agua por adsorción es también un arte, y requiere que se "sintonicen" un buen número de variables, destacando en primer lugar la elección precisa del adsorbente a sabiendas de que existe toda una gama de materiales adsorbentes potencialmente elegibles.

Esta elección incluye en una primera etapa una depuración de alternativas por medio de pruebas simples (consistentes en la evaluación de un solo punto de las isotermas, correspondiente a un tiempo igual o mayor al del equilibrio) y posteriormente un análisis más detallado a un grupo de opciones finalistas, hasta dilucidar cual es la mejor alternativa para un caso particular de remoción de fluoruros. En este artículo se presenta la metodología y los resultados de la primera etapa.

#### Fundamentos teóricos

La adsorción de contaminantes de un líquido en un adsorbente es un fenómeno de superficie que alcanza un punto de equilibrio y que sigue una determinada trayectoria cinética para alcanzarlo. El primer paso de este fenómeno involucra la difusión del soluto (en este caso el contaminante) en la estructura porosa del adsorbente. Las moléculas del soluto son atraídas a la superficie interna de los poros por fuerzas que pueden ser debidas a atracciones electrostáticas débiles (fuerzas de Van der Waals), en cuyo caso se habla de adsorción física, la cual es reversible; o pueden ser de tipo químico, las cuales son mucho más fuertes que las anteriores, en cuyo caso se habla de una adsorción química, la cual es irreversible. La adsorción puede realizarse en continuo o por lotes. En el caso del presente trabajo se trató de una adsorción física por lotes. Los estudios detallados implican la determinación del grado de remoción a distintos tiempos, construyendo así las curvas de concentración contra tiempo, llamadas isotermas de

adsorción. En nuestro caso se usó un solo tiempo, pero de tal magnitud que se tuviera la seguridad de haber alcanzado el equilibrio (Fig 1).

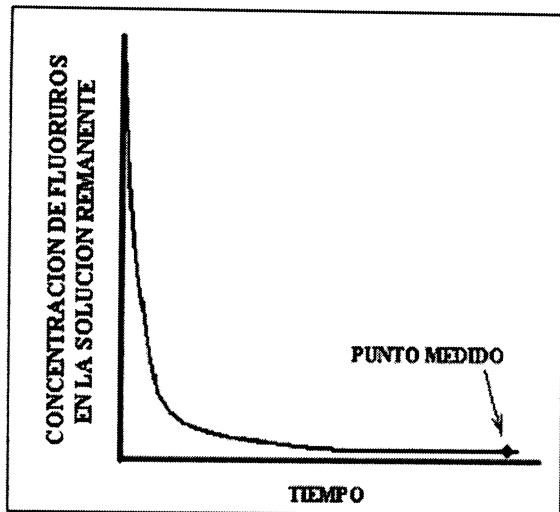


Figura 1. Ubicación del punto medido para cada uno de los materiales estudiados.

### Materiales y métodos

#### A) Acopio de materiales adsorbentes.

Esta etapa consta de la localización y adquisición de los materiales adsorbentes por estudiar. En este estudio se hizo una búsqueda exhaustiva, principalmente por Internet, y después se procedió a adquirir estos materiales en la presentación comercial más pequeña posible. Se descartaron los materiales no sujetos a un proceso bien definido de elaboración, porque sería dudosa su reproducibilidad de un lote a otro, y los materiales cuya presentación comercial única sea en polvo, porque sería imposible usarlos en columnas empacadas. En la Tabla 1 se presentan los materiales granulares adquiridos, consistentes en alúminas activadas, carbones de hueso (material obtenido de la pirólisis de huesos animales) y algunos carbones de origen vegetal que fueron recomendados por el proveedor como buenos removedores de fluoruros.

Los materiales con clave 1, 10 y 14 fueron alúminas activadas de diferentes marcas, y los de clave 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 11 fueron de la familia de los carbones vegetales; el resto fueron carbones de hueso.

#### B) Acondicionamiento de los adsorbentes.

Los materiales adsorbentes acopiados fueron acondicionados mediante un tratamiento de 8 etapas sucesivas, consistentes en:

Clave del material	Tamaño de partícula (Mm)
1	6.33
2	0.9
3	0.6305
4	0.6305
5	1.05
6	2.1005
7	1.4875
8	1.05
9	1.05
10	3.57
11	4.555
12	1.4875
13	1.5435
14	1.00
15	0.6305
16	1.4875

Tabla 1.

Materiales adsorbentes acopiados en este estudio.

Etapa 1. Lavado con agua caliente. Tiene como finalidad remover las impurezas presentes en el material (grasa, ceniza, polvo y en general materiales solubles o susceptibles de ser retiradas por el agua caliente).

Etapa 2. Tratamiento alcalino. El material se trató con una solución diluida de hidróxido de sodio, con la finalidad de neutralizar radicales ácidos y eliminar material soluble en medio alcalino.

Etapa 3. Lavado del tratamiento alcalino. Con la finalidad de eliminar la solución de hidróxido y lo que ésta hubiera removido.

Etapa 4. Tratamiento ácido. El material se trató con una solución diluida de ácido clorhídrico, con la finalidad de neutralizar radicales alcalinos y eliminar materiales solubles en medio ácido.

Etapa 5. Lavado del tratamiento ácido. Con la finalidad de eliminar la solución de ácido y lo que ésta hubiera removido.

Etapa 6. Secado. Mediante calor, secado del material para facilitar la etapa siguiente.

Etapa 7. Pulverizado y tamizado. Independientemente de su tamaño original, todos los materiales fueron reducidos a un tamaño de 0.6305 mm (fracción retenida entre las mallas 20 y 40 ASTM). Esto es debido a que la adsorción, por ser un fenómeno de superficie, exhibe resultados en función del tamaño de partícula. Si bien es cierto que para una operación de gran escala se usarían columnas empacadas, y por tanto se requiere un tamaño de partícula con buenas características de porosidad, para que permita una baja caída de presión en la

operación, las pruebas simples que se usarán requieren un tamaño de partícula mucho menor, que permita conocer la capacidad adsorbente del material en un estado pulverizado, con tal que sea posible su manejo y recuperación.

Etapa 8. Envasado y conservación. El material es envasado en viales herméticos, que lo mantienen a resguardo de hidratación, contaminación, etc., quedando así listo para las pruebas de adsorción.

C) Pruebas simples de adsorción en una solución de fluoruros.

Con cada uno de los materiales se realizaron pruebas por lotes a temperatura constante de 25 °C usando un baño maría, como se indica en la Figura 2; el adsorbedor consistió en un vaso de polipropileno provisto de agitación magnética a 400 RPM. Se depositaron en cada adsorbedor 50 ml de una solución de NaF de 20 mg/l, preparada con la sal en grado analítico y agua desionizada.

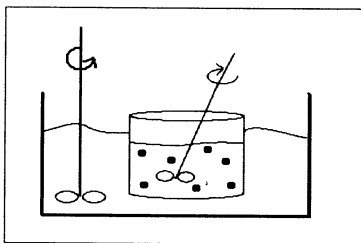


Figura 2. Esquema del sistema de adsorción para pruebas simples, utilizado en este estudio.

La relación de adsorbente/solución fue de 0.04 g/ml en todos los casos. Durante la prueba se mantuvo constante el pH a un valor de 6 mediante la adición de pequeñas cantidades de HCl o NaOH (ambos grado reactivo) cuando era necesario. Esta última condición fue elegida porque la literatura reporte este valor de pH como el óptimo para la remoción de fluoruros del agua [11].

D) Cuantificación del grado de adsorción alcanzado.

Una vez concluido el tiempo de adsorción, que fue en todos los casos de 400 minutos, se separó el adsorbente de la solución por filtración y se practicó a ésta un análisis de fluoruros por el método SPADNS [12]. Con este resultado y un balance de masa se determinaron los fluoruros que fueron adsorbidos y de este modo fue posible calcular los mg. de fluoruros adsorbidos por gramo de adsorbente (a esta cantidad se le denomina carga del adsorbente). El dato está referido a las condiciones del experimento, y en este caso se usa

en forma comparativa para determinar cual es el material adsorbente que, a las condiciones ensayadas, es capaz de retener la mayor cantidad de fluoruros.

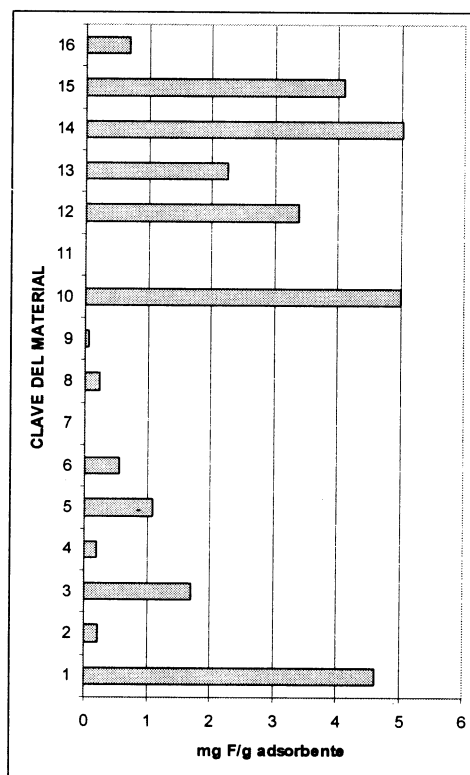


Figura 3. Resultados de las pruebas simples de adsorción.

### Resultados

La Figura 3 muestra los resultados de remoción de fluoruros a través de las pruebas ensayadas. Como puede verse, destacan los materiales con clave 1, 10, 12, 14 y 15.

Confirmando lo que la literatura menciona, la alúmina activada es, como familia, el mejor adsorbente para la remoción de fluoruros. Le sigue el carbón activado preparado a partir de hueso. Muy por debajo se encuentran algunos carbones de origen vegetal.

De la Figura 3 se desprende también, que puede haber diferencias importantes entre materiales de la misma familia. En este caso los materiales pertenecían a 3 familias, y su comportamiento como subgrupos se presenta en la Tabla 2.

FAMILIA DE ADSORBENTES			
Parámetro	Alúminas activadas	Carbones activados de hueso	Carbones vegetales
VMR(*)	5.02	4.09	1.09
VmR	4.60	0.68	0.01
DS	0.23	1.34	0.36
PRF	4.88	2.42	0.30

(\*)VMR. Valor máximo de remoción (mg/g)  
VmR. Valor mínimo de remoción (mg/g)  
DS. Desviación estándar  
PRF. Promedio de remoción por familia (mg/g)

Tabla 2.  
Resultados de las pruebas simples, clasificados por familia de adsorbente.

Tomando los materiales más destacados de la Figura 2 es posible ampliar la comparación preliminar incluyendo otros factores, tales como costos, posibilidades de regeneración, facilidad de disposición del material adsorbente una vez agotado, y facilidad de conseguir el material en cantidades ilimitadas. Todos estos factores se incorporaron en una matriz de Leopold (Tabla 3), con escalas normalizadas del 1 al 5; o 1 al 3, donde 1 significa el extremo de “poco” o “lo más bajo”, y el extremo opuesto (5 o 3) lo contrario. Las características a evaluar se plantearon en un sentido tal que los materiales con mayor puntuación son los más recomendables.

### Conclusiones

El material con clave 15 (perteneciente a la familia de los carbones de hueso, y sin ser el de mayor capacidad de remoción), resultó ser el más recomendable por sus atributos en el marco de la Tabla 3. Seguido de cerca por los materiales claves 1, 12 y 14.

La metodología presentada permitió reducir de manera importante el número de candidatos para estudios más completos, como estudios cinéticos y de comportamiento en el ambiente real de los pozos, los cuales, sin duda tendrán que hacerse con los mejores prospectos encontrados.

La familia de los carbones vegetales comprobó su muy reducida capacidad para remover fluoruros, pese a lo que proclamaban los vendedores.

CLAVE DEL ADSORBENTE					
	1	10	12	14	15
Característica y (escala)	PUNTUACIÓN				
Facilidad de adquisición del material (1-3)	3	3	2	2	3
Bajo costo del material (1-5)	5	1	3	3	5
Capacidad de adsorción en las pruebas simples (1-5)	5	5	3	5	4
Bajos costos para su disposición final (1-5)	1	1	5	1	5
Facilidad y longevidad de regeneración (1-3)	3	3	3	3	3
Puntos totales por adsorbente	17	13	16	14	20

Tabla 3.  
Matriz de comparación de los adsorbentes estudiados.

### Referencias

- [1] UNICEF. WES (2000). “Fluorine in water, water environment & sanitation”. Documento de Internet <http://www.unicef.org/programme/ws/info/fluor.htm>, consultado el 16 de Marzo de 2007.
- [2] Susheela A.K. (1989). “Fluorosis-early warning signs and diagnostic test”. *Fluoride* 22, 144.
- [3] Susheela A.K., Taposh K., Das K. (1992). “Fluoride ingestion and its correlation with gastrointestinal discomfort”. *Fluoride* 25, 5-22.

- [4] Yiamouyiannis J., Buró D. (1977). "Fluoridation and cancer, age-dependence of cancer mortality related to artificial fluoridation". *Fluoride* 10, 102-124.
- [5] "A bibliography of scientific literature on fluoride". Documento de Internet <http://www.slweb.org/bibliography.html> consultado el 10 de Noviembre de 2006.
- [6] Mc Donagh M., Whiting P., Bradley M., Cooper J., Sutton A., Chestnott I., Missok A., Wilson P., Treasure E., Kleijnen J. (2000). *A systematic review of public water fluoridation*. CRD Report. Edit. NHS Center for Reviews and Dissemination, University of York, 1-240.
- [7] Zevenbergen C., Van Reeuwijk L.P., Frapporti G., Louws R.J., Schuiling R.D. (1992). "A simple method for defluoridation of drinking water at village level by adsorption on ando soil in Kenya". *Science of the total Environment* 188 (2-3), 225-232.
- [8] Li Y., Wang S., Zhang X., Wei J., Xu C., Luan Z., Wu D. (2003). "Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes". *Materials Research* 38, 469-476.
- [9] Dahi E. (2000). "The state of art of small community defluoridation of drinking water". Ponencia presentada en: *3rd Internacional Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water*. Thailand, 143-171.
- [10] Díaz C., Olguín M., Solache M. (2002). "Water defluoridation by mexican heulandite-clinoptilolite". *Separation Science and Technology* 37 (13), 3109-3128.
- [11] Sujana M.G., Thakur S., Rao S.B. (1998). "Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge". *J. Colloid Interf. Sci.* 206, 94-101.
- [12] APHA, AWWA, WEF (Eds.) *Standard Methods for the examination of water and wastewater* 20th Edition, 4-82, 4-83.

**Artículo recibido:** 2 de abril de 2007

**Aceptado para publicación:** 31 de mayo de 2007