

ESTUDIO DE LA DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE
FLUORUROS PRESENTES EN LAS SOLUCIONES DE
REGENERACIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA

I.Q. ERIKA VARGAS GÓMEZ



RESUMEN

El agua subterránea con flúor es tratada por adsorción con carbón de hueso, para remover el ion flúor, después de saturar el carbón de hueso es regenerado con una solución de hidróxido de sodio (sosa cáustica). El punto de la presente investigación es la solución de hidróxido de sodio saturada, en donde fueron utilizados iones calcio, fosfato y bario. Los iones calcio fueron suministrados por el cloruro de calcio ó hidróxido de calcio, la fuente de iones fosfato fue fosfato de potasio dibásico y los iones bario se obtuvieron del cloruro de bario.

En la primera etapa se adicionaron las siguientes sales en forma sólida: CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, BaCl_2 , la combinación de $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$ y $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$. Se obtuvo la mayor eficiencia de remoción de flúor al utilizar 5.4 g de CaCl_2 y 2.9 g K_2HPO_4 por litro de sosa con 75 mg de F/L. Alcanzando el 99.5 % en las soluciones sintéticas y en las soluciones reales el 90.6 %. Se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X de los precipitados identificando la presencia de fluoroapatita y fluorita. Las soluciones sintéticas de sosa tienen mejores eficiencias de remoción de flúor con respecto a las soluciones reales. Esto puede atribuirse a que el agua de pozo contiene impurezas (dureza del agua) que pueden ser incorporadas a las soluciones de sosa durante la sorción y podrían interferir en la remoción del flúor.

En la segunda etapa fueron añadidos en forma de solución la combinación de $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$, CaCl_2 y BaCl_2 . Se utilizó un diseño de experimentos, el diseño factorial fraccionado 2^{k-p} con 2 niveles (alto y bajo), tomando en cuenta los siguientes factores: la concentración inicial de flúor en la sosa para la combinación de iones calcio y fosfato 25 mg de F/L y 17.1 mg de F/L; para iones calcio, 37.5 mg de F/L y 25.75 mg de F/L; y para iones bario, 37.5 mg de F/L y 25.75 mg de F/L.

Para los tres sistemas se contemplaron los siguientes factores: un tiempo de contacto de 1 y 4 horas; la velocidad de agitación de 200 y 400 rpm; el pH de 6 y 12; la temperatura de 20 y 40 °C; y la relación molar entre cada uno de los iones con respecto al flúor contenido en la sosa, para iones calcio y fosfato de 5:3:1 y 3:1:1 y para el resto 5:1 y 3:1. La mayor eficiencia de remoción de flúor lograda fue de 82 % con la combinación de iones calcio y fosfato.

ABSTRACT

The groundwater with fluoride ion is treated by adsorption with bone char. in order to remove the fluoride ion. after bone char saturation it is treated with sodium hydroxide (caustic soda) solution. The saturated sodium hydroxide solution with fluoride is the point of the present research. where calcium, phosphate and barium ions were used. The source of calcium was calcium chloride or calcium hydroxide. the source of phosphate was potassium phosphate dibasic and the source of barium ion was barium chloride.

In the first stage CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, BaCl_2 , the combination $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$ and $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$ were added as solid salts. reaching the highest fluoride removal efficiency using 5.4 g of CaCl_2 and 2.9 g K_2HPO_4 per liter of soda. with 75 mg F/L. Achieving 99.5 % in synthetic solutions and 90.6 % in real solutions. X-rays diffraction pattern was obtained for precipitate. where fluorapatite and fluorite species were identified. The synthetic soda solutions have better removal efficiencies of fluoride in comparison with the real soda solutions. It could be because the groundwater contains other ions that can be translated to the soda solution during the sorption and they could interfere in the fluoride removal from the soda.

In the second stage $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$ combination, CaCl_2 and BaCl_2 were added as solutions. An experimental design, 2^{k-p} fractional factorial design with 2 levels (high and low) was used, taking in account the following factors: Initial fluoride concentration in the soda, for calcium and phosphate combination 25 mg F/L and 17.1 mg F/L were used, for calcium 37.5 mg F/L and 25.75 mg F/L were used and for barium 37.5 mg F/L and 25.75 mg F/L were used.

For the three systems the follows factor were employed: Contact time 1 and 4h were used; Stirring speed 200 and 400 rpm; pH 6 and 12; Temperature 200 and 400 rpm; Molar ratio between each ions regarding the fluoride contained in the soda, for ions calcium and phosphate (5:3:1 and 3:1:1) and the rest (5:1 and 3:1).

The higher fluoride removal efficiency was 82% achieved with the calcium and phosphate ions combination. The time was the factor that has the most significant effect in this reaction, following by the pH and the initial concentration of fluoride.



***Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y
Desarrollo Tecnológico en Electroquímica***

(CIDETEQ)

Bajo la dirección del Dr. Roberto Contreras Bustos

AGRADECIMIENTOS

A Dios, nuestro Señor Jesucristo por ser mi Castillo y fortaleza y por permitirme llegar hasta este momento de mi vida.

Al CONACYT por la beca otorgada para mis estudios de maestría.

A mis sinodales por su apoyo para culminar este trabajo.

A mi asesor el Dr. Roberto Contreras Bustos por su apoyo y disposición para realizar el presente proyecto.

A mi comité tutorial integrado por los maestros Carlos Hernández Benítez y Jesús Cárdenas Mijangos por su aportación durante la realización del proyecto.

Al Dr. José de Jesús Pérez Bueno por su contribución en este proyecto.

Al Ing. Raredes por sus consejos y por su ayuda.

A Isa (Centro de Información) por su gran apoyo en la búsqueda de información para el proyecto.

A Alejandro Tamayo por sus valiosos consejos.

A Carlos Muñoz por ayudarme en detalles del presente trabajo.

A las instituciones gubernamentales (CEA y a SAPASMA) que me apoyaron en la realización de este proyecto.

A todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo.

iiiGracias!!!

DEDICATORIAS

A la memoria de mi padre.

A mi madre con cariño y respeto.

A mis hermanas Mari y Dali, mis mejores amigas, y a mis queridos hermanos Javier y Chaba.

A mi pequeño sobrino Omi que ha sido un motivo de alegría.

A la Gra. Vita por ser como mi segunda madre y ser un pilar para mí, a Jorge Eduardo por su apoyo, los quiero mucho.

A mis amigas(os) más cercanos: Rosa Isela Mtz., Erika y Ali Méndez, Kari Rodríguez, Celeste P. Torres, Estelina Rodríguez, Mario Ramos, Julio Eduardo M. Bizuet, y Jorge Fidel Ibáñez, gracias por todo chicas(os), son excelentes personas.

A amigas(os) y compañeras(os) entre ellos: Flavio Geja, Anahí Pháñez, Nely, Stzel Sto, Chuy Díaz, y demás con los que he convivido durante mi estancia.

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
NOM	Norma Oficial Mexicana
SSA	Secretaría de Salud y Asistencia
CHG	Carbón de hueso granular
mg/L	Miligramos por litro
pH	Potencial de Hidrógeno
RPM	Revoluciones por minuto
F ⁻	Ion Fluoruro
Ca ²⁺	Calcio
PO ₃ ⁴⁻	Fosfato
CO ₃ ²⁻	Carbonato
Ba ²⁺	Bario
°C	Grados Centígrados
mL	Mililitros
g	Gramos
%	Porcentaje
ANOVA	Analysis Of Variance (Análisis de varianza)
GL	Grados de libertad
SC	Suma de cuadrados
MC	Media cuadrática
F	Valor F
P	Valor P

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Introducción.....	2
1.2 Justificación.....	5
1.3 Objetivos.....	6
1.3.1 Objetivo General.....	6
1.3.2 Objetivos Específicos.....	6
1.4 Impactos.....	7
1.4.1 Impacto Tecnológico.....	7
1.4.2 Impacto Social.....	7
1.4.3 Impacto Económico.....	7
1.4.4 Impacto Ambiental.....	7
1.5 Hipótesis.....	8

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Flúor en aguas.....	13
2.2 Efectos en la salud por consumo en exceso de flúor.....	14
2.3 Métodos de tratamiento de aguas con flúor.....	15
2.3.1 Precipitación.....	15
2.3.2 Adsorción e intercambio iónico.....	15
2.3.3 Procesos de filtración por membrana.....	15
2.3.4 Destilación.....	16
2.3.5 Fitorremediación.....	16
2.3.6 Electrocoagulación.....	16
2.4 Planta prototipo utilizando columnas de hidroxiapatita.....	19
2.5 Métodos de regeneración del carbón de hueso granular.....	20
2.5.1 Regeneración con hidróxido de Sodio.....	20
2.5.2 Regeneración con calentamiento.....	20
2.6 Usos del hidróxido de sodio.....	22
2.6.1 Purificación de hidróxido de sodio.....	23
2.7 Remoción de contaminantes por precipitación química.....	25
2.7.1 Precipitación química de fosfatos.....	25
2.7.2 Precipitación química de fluoruros.....	26
2.8 Coprecipitación.....	26
2.9 Reutilización de residuos líquidos.....	29
2.9.1 Recuperación y reutilización de hidróxido de sodio.....	29

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

3.1 Metodología.....	32
3.2 Caracterización del carbón de hueso granular.....	34
3.2.1 Capacidad de retención de flúor en el carbón de hueso y regeneración.....	36
3.3 Tratamiento del agua con flúor con carbón de hueso granular.....	37

3.4	Regeneración del carbón de hueso.....	39
3.5	Tratamiento de sosa con flúor.....	40
3.5.1	Adición de compuestos en sólido a sosa con flúor.....	41
3.5.2	Adición de compuestos en solución a sosa con flúor.....	42
3.6	Diseño factorial 2^k	44
3.7	Diseño factorial fraccionado 2^{k-p}	45
3.8	Método de análisis de flúor en agua y soluciones de hidróxido de sodio...	49
CAPÍTULO IV. RESULTADOS		
4.1	Tratamiento de agua de pozo.....	52
4.2	Regeneración del carbón de hueso.....	52
4.3	Tratamiento de sosa sintética y real.....	53
4.4	Tratamiento de sosa real con adición de iones en solución.....	58
4.4.1	Análisis del diseño de experimentos 2^{k-p} con adición de iones calcio y fosfato.....	58
4.4.1.1	Caracterización del precipitado con adición de iones calcio y fosfato.....	68
4.4.2	Análisis del diseño de experimentos 2^{k-p} con adición de iones calcio	70
4.4.2.1	Caracterización del precipitado con adición de iones calcio.....	79
4.4.3	Análisis del diseño de experimentos 2^{k-p} con adición de iones bario.	81
4.4.3.1	Caracterización del precipitado con adición de iones bario.....	90
CONCLUSIONES.....		96
PERSPECTIVAS.....		100
GLOSARIO.....		102
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		104
ANEXOS		
A1	Curvas de calibración para medición de agua.....	110
A2	Medición de cloro en agua.....	111
A3	Curvas de calibración para hidróxido de sodio con flúor.....	113
A4	Preparación de hidróxido de sodio.....	114
A5	Determinación de la concentración del hidróxido de sodio.....	115
A6	Cálculos de efectos de los factores.....	117

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Efectos de los niveles de fluoruro en aguas de consumo en la salud humana.....	14
2	Métodos de remoción de flúor.....	18
3	Efecto de la temperatura de regeneración sobre el color del CH.....	21
4	Condiciones para el diseño de experimentos con 6 factores y 2 niveles.....	44
5	Matriz de alimentación (combinación iones calcio y fosfato).....	46
6	Condiciones del diseño de experimentos arrojada en Minitab 14.....	46
7	Estructura de alias.....	47
8	Arreglo del diseño factorial fraccionado con 3 réplicas.....	48
9	Matriz de alimentación (iones calcio y bario).....	49
10	Comparación de eficiencias de remoción con diferentes iones en sosa real y sintética.....	55
11	Diseño de experimentos para iones calcio y fosfato.....	59
12	Análisis de Varianza (ANOVA) para iones calcio y fosfato.....	60
13	Diseño de experimentos para iones calcio.....	71
14	Análisis de Varianza (ANOVA) para iones calcio.....	72
15	Diseño de experimentos para iones bario.....	81
16	Análisis de Varianza (ANOVA) para iones bario.....	82
17	Comparación de eficiencias de remoción.....	94
A-1	Lecturas de patrones para curvas de calibración.....	110
A-2	Lecturas de patrones para curvas de calibración para hidróxido de sodio.....	113
A-3	Cálculo de efectos de los factores.....	117

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Especies químicas formadas con calcio-fosfato-flúor.....	9
2	Especies químicas formadas con calcio-flúor.....	10
3	Especies químicas formadas con bario-flúor.....	11
4	Acuíferos en México con $F^- > 1.5$ mg/L.....	13
5	Fluorosis dental y esquelética.....	14
6	Remoción de flúor a diferentes temperaturas de regeneración.....	21
7	Usos del hidróxido de sodio.....	22
8	Purificación del hidróxido de sodio.....	24
9	Coprecipitación.....	28
10	Proceso de remoción del flúor en sosa.....	30
11	Etapas de experimentación.....	32
12	Metodología experimental en laboratorio.....	33
13	Carbón de hueso granular.....	34
14	Difractograma de rayos X del carbón de hueso granular.....	35
15	Agua de pozo con flúor.....	36
16	Proceso de regeneración.....	37
17	Prototipo para tratamiento de agua.....	38
18	Proceso del tratamiento de agua de pozo con flúor.....	39
19	Regeneración del carbón de hueso granular.....	40
20	Tratamiento de sosa con adición sólida de compuestos.....	42
21	Tratamiento de sosa con diferentes iones con un DE 2^{k-p}	43
22	Procedimiento de medición de concentración de flúor.....	50
23	Remoción con adición de iones calcio y fosfato a sosa.....	56
24	Difractograma de rayos X del precipitado con adición sólida de iones calcio y fosfato.....	57
25	Porcentajes de remoción de flúor en sosa con iones calcio y fosfato	59
26	Probabilidad normal de efectos con iones calcio-fosfato.....	61
27	Diagrama de Pareto de efectos con iones calcio-fosfato.....	62
28	Eficiencia de remoción vs. tiempo, pH con iones calcio-fosfato.....	63
29	Eficiencia de remoción vs. tiempo, concentración inicial de F^- con iones calcio-fosfato.....	64
30	Eficiencia de remoción vs. tiempo, relación molar con iones calcio-fosfato/ F^-	65
31	Eficiencia de remoción vs. tiempo, temperatura con iones calcio-fosfato.....	66
32	Eficiencia de remoción vs. tiempo, agitación con iones calcio-fosfato.....	67
33	pH final de sosa con iones calcio y fosfato.....	68
34	Difractograma de rayos X del precipitado con adición en solución de iones calcio y fosfato.....	69

Figura		Página
35	Eficiencias de remoción con iones calcio.....	71
36	Probabilidad normal de efectos con iones calcio.....	73
37	Diagrama de Pareto de efectos con iones calcio.....	73
38	Eficiencia de remoción vs. tiempo, concentración inicial de F ⁻ con iones calcio.....	74
39	Eficiencia de remoción vs. tiempo, pH con iones calcio.....	75
40	Eficiencia de remoción vs. tiempo, relación Molar de calcio/F ⁻	76
41	Eficiencia de remoción vs. tiempo, temperatura con iones calcio.....	77
42	Eficiencia de remoción vs. tiempo, agitación con iones calcio.....	78
43	pH final de sosa con iones calcio.....	79
44	Difractograma de rayos X del precipitado con adición de iones calcio.....	80
45	Eficiencia de remoción de flúor con iones bario.....	82
46	Probabilidad normal de efectos con iones bario.....	83
47	Diagrama de Pareto de efectos con iones bario.....	84
48	Eficiencia de remoción vs. tiempo, Concentración inicial de F ⁻ con iones bario.....	85
49	Eficiencia de remoción vs. tiempo, pH con iones bario.....	86
50	Eficiencia de remoción vs. tiempo, agitación con iones bario.....	87
51	Eficiencia de remoción vs. tiempo, Relación molar Ba ²⁺ /F ⁻	88
52	Eficiencia de remoción vs. tiempo, temperatura con iones bario.....	89
53	pH final en sosa con iones bario.....	90
54	Difractograma de rayos X del precipitado con adición de iones bario	91
A-1	Curva de calibración para flúor.....	110
A-2	Curva de calibración con lecturas de absorbancias de flúor.....	111
A-3	Medición de cloro.....	111
A-4	Aguas. Izq. Agua desionizada, centro: agua del pozo y derecha: agua potable.....	112
A-5	Reactivo DPD y tiras para medir cloro libre.....	112
A-6	Curva de calibración con soluciones patrón con NaOH/F ⁻	113
A-7	Curva de calibración con absorbancias de NaOH/F ⁻	114
A-8	Valoración del NaOH utilizado en el proceso de regeneración.....	116

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 INTRODUCCION

El flúor es un componente normal en aguas naturales. Su concentración varía significativamente dependiendo de la fuente de agua. Aunque las fuentes geológicas y artificiales contribuyen a la presencia de flúor en el agua, la contribución principal viene de recursos geológicos [1].

El agua del subsuelo, al estar en contacto con depósitos de fluorita (y otros minerales), disuelven fluoruro en mayor o menor grado dependiendo del periodo de contacto y de la alcalinidad del agua [2].

En México se ha establecido una concentración máxima de flúor de 0.7 mg/L para el agua embotellada y de 1.5 mg/L para el agua distribuida por la red hidráulica.

Algunos estados presentan contaminación del agua potable por fluoruros y representa un gran riesgo para la salud pública. Entre ellos se encuentran Durango, San Luis Potosí, Zacatecas, Jalisco, Sonora, Guanajuato y Aguascalientes [3].

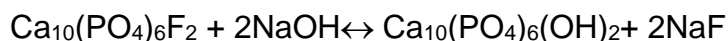
La exposición a dosis elevadas de fluoruros por tiempo prolongado puede causar fluorosis esquelética, fracturas óseas no vertebrales y fluorosis dental [4].

Debido a estos problemas de salud se puede seleccionar un sistema de remoción parcial de flúor del agua potable, y éste depende de factores como: volumen a tratar, concentración del ion F^- , otros procesos de tratamiento presentes, concentración óptima final de F^- y disponibilidad local de productos necesarios para el tratamiento.

Uno de los métodos recomendables para aguas subterráneas con exceso de fluoruros; usadas como fuentes de abastecimiento de agua potable, es el intercambio iónico, para lo cual son usados lechos de contacto a presión o por gravedad, usando como medios de contacto el carbón de hueso molido y alúmina activada [2].

El carbón de hueso molido (cuando se le elimina toda sustancia orgánica) es esencialmente una apatita hidroxilada que remueve el fluoruro del agua por medio de un intercambio de iones hidroxilo por iones fluoruro.

El hidróxido de sodio (NaOH) al 2 % es utilizado en procesos de regeneración tanto para alúmina activada como para el carbón de hueso cuando éste es saturado. En el proceso de regeneración con NaOH, la fluoroapatita formada por el flúor adsorbido es probable que se convierta en una hidroxiapatita [5]:



En este proceso el flúor es removido en forma de fluoruro de sodio soluble [6]. El fluoruro de sodio se encuentra en altas concentraciones en las soluciones de hidróxido de sodio utilizadas en el proceso de regeneración del carbón de hueso. Debido a este problema del residuo generado (hidróxido de sodio con flúor) ha nacido la inquietud de reducir las concentraciones de flúor, con el fin de reutilizar esta solución de hidróxido de sodio, reduciendo así los costos de insumos en cuanto a este reactivo y minimizando descargas contaminantes al ambiente. Según las cifras oficiales, la producción de residuos peligrosos en México ha ido en aumento. No resulta extraño entonces que 90% de los residuos peligrosos en México no reciban un adecuado tratamiento. La producción anual de residuos peligrosos es de casi 30 millones de toneladas provenientes de la industria química. Debe promoverse la minimización, es decir la disminución en la producción, así como el reuso y reciclaje de residuos, y así evitar problemas de contaminación. En nuestro país los estudios acerca de los efectos sobre la salud en poblaciones expuestas a tóxicos ambientales son mínimos. Los más relevantes son los trabajos sobre plomo (contaminación atmosférica y cerámica vidriada); por arsénico (contaminación natural); por plaguicidas (exposición ocupacional); y flúor (contaminación natural y exposición ocupacional) [7].

El objetivo del presente trabajo es reducir la concentración del flúor de las soluciones de hidróxido de sodio que al ser desechadas después del proceso de regeneración del carbón de hueso granular; puede considerarse como un residuo que contiene altas concentraciones de flúor y que no puede ser descargado al ambiente. Se ha propuesto la posibilidad de disminuir la concentración del flúor en dichas soluciones utilizando los compuestos de Cloruro de calcio y Fosfato de potasio dibásico ($K_2HPO_4-CaCl_2$), Cloruro de calcio ($CaCl_2$), y Cloruro de bario ($BaCl_2$) removiendo el flúor a un compuesto sólido y separarlo por filtración.

Se ha recabado información contemplando los procesos de tratamiento de agua con flúor, procesos de regeneración del carbón de hueso, y se menciona un caso de reducción de flúor en soluciones de hidróxido de sodio, éste fue reutilizado en el proceso de regeneración de alúmina. También se incluye el proceso de coprecipitación, el cual fue un método utilizado en la experimentación para la reducción de flúor en soluciones de hidróxido de sodio.

La metodología detalla la generación del residuo de hidróxido de sodio con flúor, al que posteriormente se adicionaron $K_2HPO_4-CaCl_2$, $CaCl_2$ y $BaCl_2$ en forma sólida y en solución utilizando un diseño de experimentos. Se muestra el procedimiento experimental en adiciones de casos de soluciones reales y sintéticas. El método colorimétrico spands fue utilizado para mediciones de las concentraciones en el agua subterránea (de pozo) y soluciones de hidróxido de sodio (sosa) con flúor.

En los resultados obtenidos sobre la reducción de concentraciones de flúor en este residuo, las mejores eficiencias de remoción de flúor las consiguieron en todos los casos los compuestos con iones calcio y fosfato, se atribuye esta mayor eficiencia a la velocidad de reacción, la cual fue mayor con respecto a los compuestos de $CaCl_2$ y $BaCl_2$ adicionados a soluciones de sosa sintéticas y reales.

1.2 JUSTIFICACIÓN

En la República Mexicana se tienen depósitos de agua subterránea con concentraciones de flúor que rebasan el límite máximo permisible según la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, por lo cual el agua no puede ser incorporada a la red de agua potable y por lo que se le tiene que dar un tratamiento. Entre los tratamientos que se le pueden dar al agua están los procesos de adsorción, sin embargo al saturarse el adsorbente es necesario regenerarlo, para lo cual se emplea una solución de hidróxido de sodio. Dicha solución empleada llega a contener concentraciones altas de flúor, por lo cual la hacen un residuo que pudiera ser peligroso, por lo que no se puede arrojar al medio ambiente.

Con el fin de hacer los procesos de adsorción más redituables para la eliminación de flúor del agua de pozo se pretende explorar alternativas de recuperación y reutilización de hidróxido de sodio para reincorporarlo a los procesos de regeneración, abatiendo con ello los costos de operación y de confinamiento.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

Reducir la concentración de Flúor de soluciones de hidróxido de sodio provenientes del proceso de regeneración del carbón de hueso granular, mediante coprecipitación.

1.3.2 Objetivos Específicos

- ♣ Obtención de soluciones de hidróxido de sodio con flúor a partir de la regeneración de carbón de hueso saturado con flúor.
- ♣ Experimentar con soluciones sintéticas de hidróxido de sodio para determinar la posibilidad de emplearla para realizar coprecipitaciones.
- ♣ Realizar la coprecipitación con sales de fosfato y de calcio.
- ♣ Realizar la coprecipitación con cloruro de calcio e hidróxido de calcio.
- ♣ Realizar la coprecipitación con cloruro de bario.
- ♣ Medir las concentraciones finales de flúor en soluciones de hidróxido de sodio con el método colorimétrico spands después de las coprecipitaciones para corroborar la disminución de la concentración del flúor.

1.4 IMPACTOS

1.4.1 Impacto tecnológico

Se espera obtener un proceso alterno para la recuperación de hidróxido de sodio del proceso de regeneración del carbón de hueso granular, utilizado en tratamiento del agua de pozos que rebasa el límite máximo permisible según la normatividad.

1.4.2. Impacto social

Las aguas del norte-centro de la república mexicana están contaminadas con flúor, por lo que al eliminárselo con procesos más eficientes se podrá disponer de estas aguas.

1.4.3. Impacto Económico

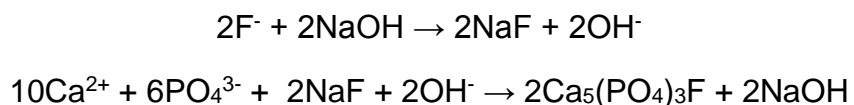
Se espera reducir costos de operación, en cuanto al insumo del hidróxido de sodio, ya que se reutilizará esta solución en el proceso de regeneración. Además se espera minimizar el residuo, lo cual reducirá el gasto de confinamiento.

1.4.4 Impacto Ambiental

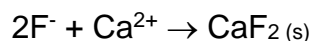
Al reincorporar las soluciones de hidróxido de sodio en el proceso de regeneración, se reducirán los volúmenes de este residuo para disposición final y así también se reducirán las concentraciones de flúor. La minimización ayuda a evitar problemas de contaminación.

1.5 HIPÓTESIS

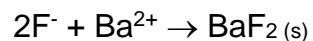
Con la adición de iones calcio y fosfato coprecipita el flúor del hidróxido de sodio. Con la adición de estos iones fosfato y calcio se da la formación de la fluoroapatita como precipitado y en la solución de hidróxido de sodio se reduce la concentración de flúor, la reacción que ocurre es la siguiente:



Con adición de iones calcio coprecipita el flúor del hidróxido de sodio y se da la formación de cristales de fluoruro de calcio, reduciendo la concentración de flúor en la solución de hidróxido de sodio, de acuerdo a la siguiente reacción:



Con adición de iones bario coprecipita el flúor del hidróxido de sodio y se obtiene como precipitado cristales de fluoruro de bario y así se reduce la concentración de flúor en la solución de hidróxido de sodio, la reacción que ocurre es la siguiente:



Para sustentar la hipótesis planteada del presente estudio, se ha trabajado con los siguientes diagramas de predominio, en los cuales se puede observar formación de compuestos fluorados.

En la Figura 1, se muestran compuestos formados como es la fluoroapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) y la fluorita (CaF_2) como cristales.

La fluoroapatita se utiliza como fuente de fósforo y ácido fosfórico: fabricación de fertilizantes y en cristales láser y la fluorita se utiliza en espectroscopia y electrónica, láseres y lubricantes, de película seca para altas temperaturas [8].

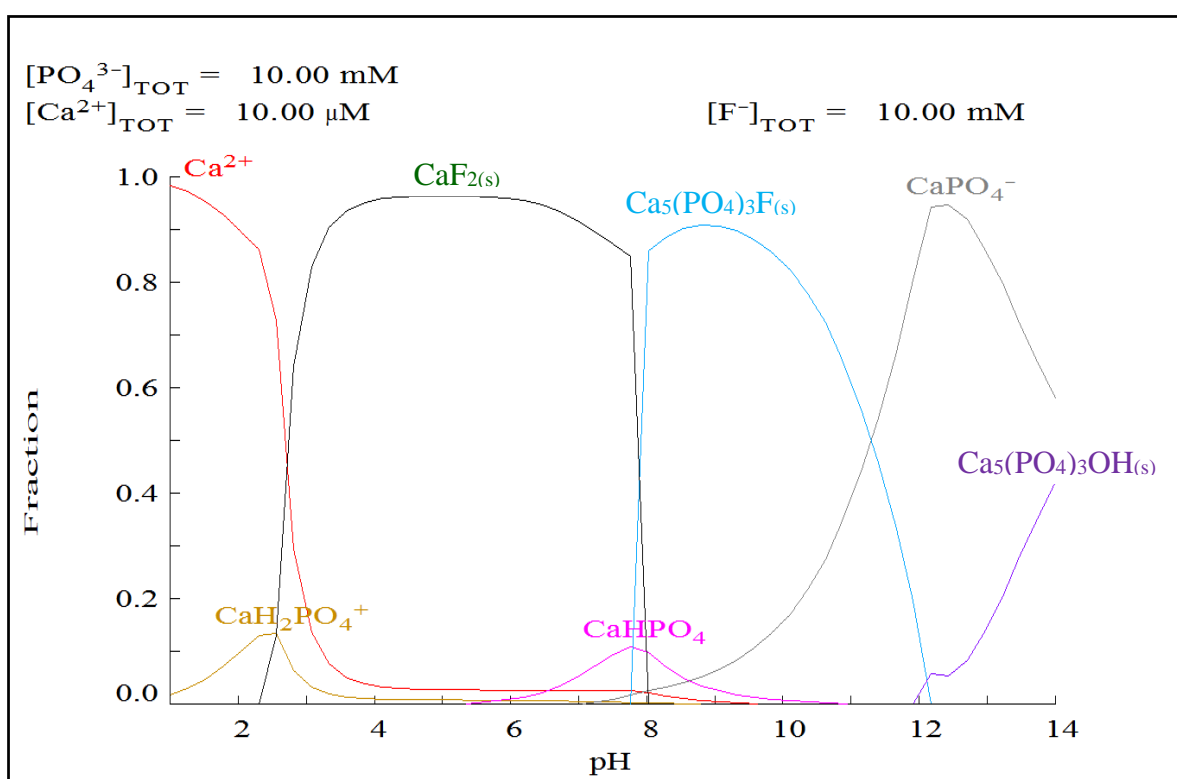
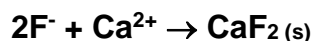


Figura 1. Especies químicas formadas con calcio-fosfato-flúor

Con la adición de iones calcio, según el diagrama de especies, se puede formar en un amplio rango de pH la fluorita como se muestra en la Figura 2 y de acuerdo a la siguiente reacción.



Este compuesto se puede obtener por reacción de una sal de calcio soluble y fluoruro de sodio [8]. Obteniendo el precipitado de CaF_2 se puede valorizar este residuo de acuerdo a los usos antes mencionados. Los fluoruros son tóxicos para los seres humanos, sin embargo el CaF_2 se considera relativamente inocuo, debido a su insolubilidad extrema.

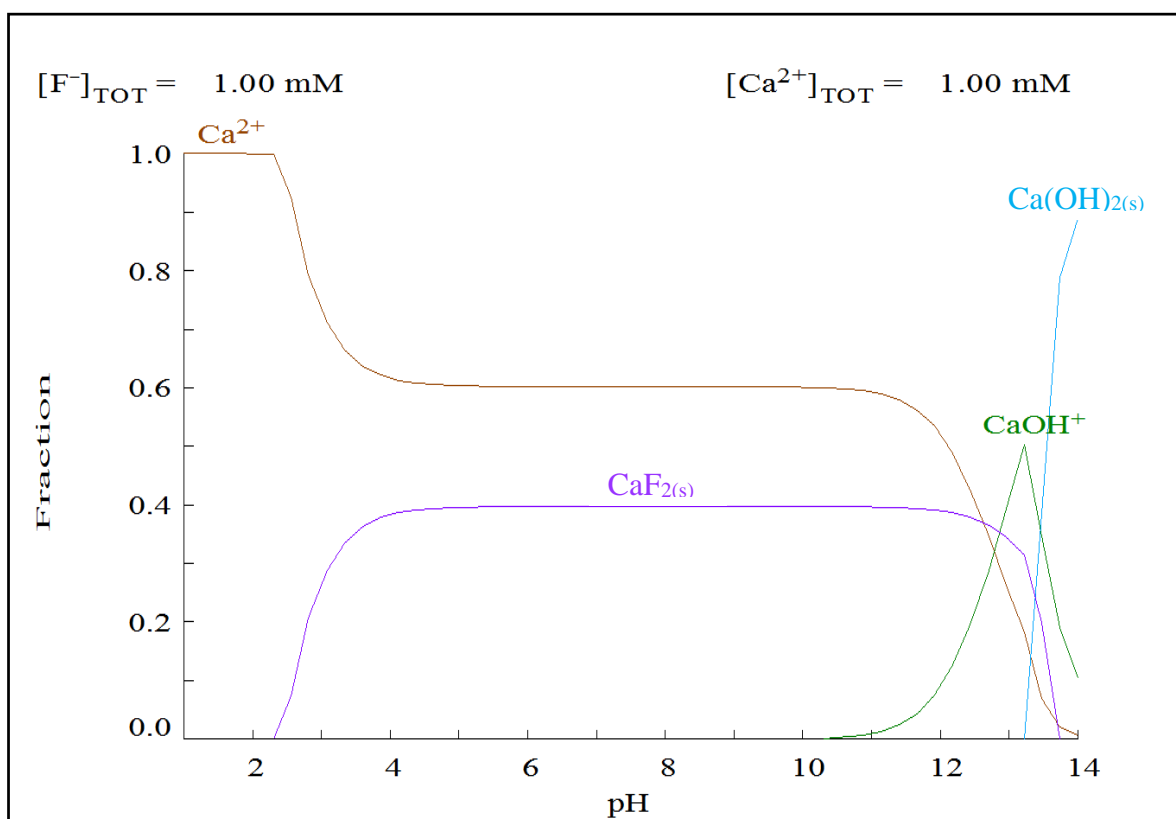
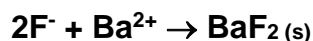


Figura 2. Especies químicas formadas con calcio-flúor

Y en el último diagrama de especies con iones bario, como se aprecia en la Figura 3, se puede dar la formación de un precipitado fluorado tal como es el fluoruro de bario en un amplio rango de pH.



El BaF_2 se encuentra en el precipitado, éste puede ser un polvo blanco, es casi insoluble en agua y soluble en ácidos y en cloruro de amonio.

Se utiliza en la fabricación de vidrio, fabricación de otros fluoruros, cristales para espectroscopia, electrónica, lubricantes de película seca.

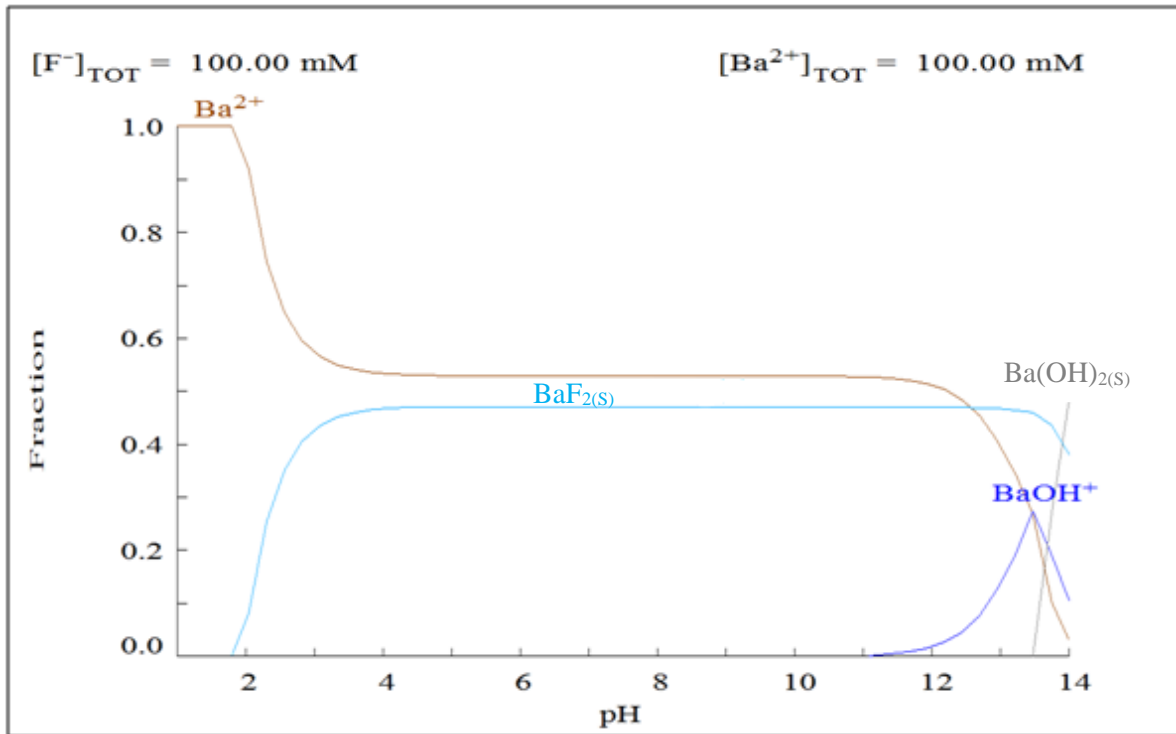


Figura 3. Especies químicas formadas con bario-flúor

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Flúor en aguas

En diversas partes del mundo, es frecuente encontrar grandes zonas con aguas subterráneas que pueden aparecer con cantidades elevadas de fluoruro y aguas que generalmente son explotadas para satisfacer las necesidades de consumo humano y representan un riesgo para la salud al ser ingeridas por largos periodos [9].

En nuestro país, en la parte central y norte, existe la problemática de flúor en fuentes subterráneas, que rebasan el límite máximo permisible, el cual es de 1.5 mg/L establecido por la NOM 127-SSA1-1994 [10].

En la Figura 4 se muestran los principales acuíferos contaminados con flúor [11].

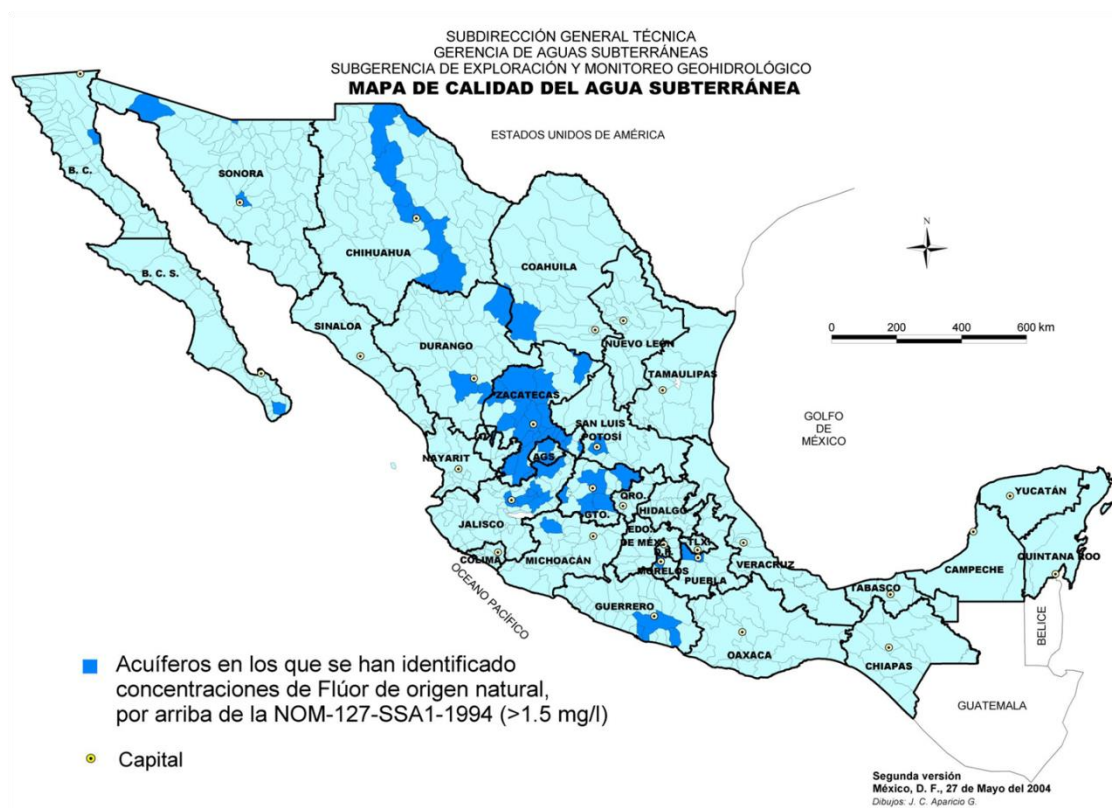


Figura 4. Acuíferos en México con $F^- > 1.5$ mg/L

2.2 Efectos en la salud por consumo en exceso de flúor

La exposición a dosis elevadas de fluoruros por tiempo prolongado y sus efectos adversos a la salud, puede causar alteraciones, tales que pueden presentarse como: fluorosis esquelética, fracturas óseas no vertebrales y fluorosis dental. Esta última es un indicador clínico de sobreexposición a fluoruros [4].

La relación entre las concentraciones de fluoruro en aguas y los efectos en la salud se describen en la Tabla 1 [12].

Tabla 1. Efectos de los niveles de fluoruro en aguas de consumo en la salud humana

Concentración en aguas (mg/L)	Efectos en la Salud
<0.7	Déficit de fluoruro
0.7-1.4	Protección contra las caries dentales
1.5-6.0	Fluorosis dental
6.1-10.0	Fluorosis Esquelética
>10.0	Fluorosis esquelética (invalidante)

En la Figura 5 se puede observar un caso de fluorosis dental y fluorosis esquelética [13].



Figura 5. Fluorosis Dental y esquelética

2.3 Métodos de tratamiento de aguas con flúor

Los métodos comunes usados para remoción de flúor en agua para consumo humano son divididos en las siguientes cuatro categorías [14]:

- Precipitación
- Adsorción e intercambio iónico
- Procesos de filtración por membrana
- Destilación

2.3.1 Precipitación

Los procesos de precipitación involucran adición de químicos tal como cloruro de calcio, hidróxido de calcio, sulfato de aluminio y entre otros que poseen cationes polivalentes y que forman precipitados de fluoruros. Los productos químicos que se añaden en lotes diariamente en precipitación química producen cierta cantidad de lodos todos los días.

2.3.2 Adsorción e intercambio iónico

Los procesos de adsorción involucran el paso de agua a través de un lecho de contacto donde el flúor es removido por intercambio iónico o con reacción química en la superficie con la matriz sólida del lecho. Después de un periodo de operación, una columna saturada debe ser rellenada o regenerada. Los diferentes adsorbentes usados para remover flúor incluyen alúmina activada, carbón, carbón de hueso y resinas sintéticas de intercambio iónico.

2.3.3 Procesos de filtración por membrana

Ósmosis inversa y electrodiálisis son dos procesos de filtración por membrana que pueden ser usados para remover flúor.

2.3.4 Destilación

Las unidades de destilación pueden también ser utilizadas para tratamiento de aguas de consumo. A gran escala las plantas de electrodiálisis ya son usadas para hacer el agua potable a partir de agua salobre con elevadas concentraciones de flúor. En muchas partes del norte de África el agua es salobre y contiene más de 1.5 mg/L de flúor.

2.3.5 Fitorremediación

En investigaciones de Ruiz et al. (2006) se estudió la posible remoción del flúor del agua contaminada utilizando pasto vetiver. Con el uso del pasto se puede remover contaminantes ya que por sus características morfológicas y fisiológicas, es altamente tolerante a condiciones extremas incluyendo la contaminación por metales pesados y otros contaminantes. El uso del vetiver para remover contaminantes (metales pesados, aguas servidas, entre otros) es de bajo costo, ecológico y una herramienta de fitorremediación para el control y la atenuación de la contaminación [15].

2.3.6 Electrocoagulación

La electrocoagulación (EC) usando ánodos de aluminio es efectiva en la remoción de fluoruros contenidos en aguas residuales industriales. En la celda para EC, los electrodos de aluminio se sacrifican a sí mismos para formar primero iones [16] aluminio. En el ánodo ocurre la siguiente reacción:

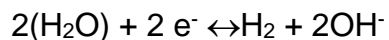


Después los iones de aluminio se transforman a $\text{Al}(\text{OH})_3$ antes de polimerizarse a $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ [17,18]. Se cree que adsorbe F^- fuertemente como se muestra en la siguiente reacción:



Sin embargo, los iones flúor pueden sustituir a los iones hidróxido en el precipitado.

En el cátodo de aluminio se libera hidrógeno de acuerdo a la reacción



La unidad EC es para la producción de flóculos de hidróxido de aluminio.

Rompiendo las condiciones de acidez favorecen el tratamiento, mientras que pH muy altos o muy bajos afectan la formación de los flóculos de $\text{Al}(\text{OH})_3$. El tiempo de retención óptimo, en este caso fue de 20 min.

La aplicación de una alta carga resulta en una buena eficiencia en la remoción de fluoruros. Los cationes y aniones pueden afectar el proceso de remoción. El Ca^{2+} es de ayuda en la precipitación de F^- y reduce las concentraciones de F^- residual [16].

La electrocoagulación es un proceso electroquímico complejo, que comprende procesos químicos y físicos relacionados con fenómenos de superficie e interfaciales [17].

En la Tabla 2 se puede observar las características de algunos de los métodos de remoción de flúor antes mencionados, así como sus ventajas y desventajas [15].

Tabla 2. Métodos de remoción de flúor

Técnicas	Doméstico	Nivel comunidad	Eficiencia de remoción	OMS-nivel factible	Pérdida de agua	Capacidad/dosis	pH de trabajo	Interferencias	Habilidad del operador	Costos relativos	Ventajas	Desventajas
Precipitación												
Aluminio $Al_2(SO_4)_3$	x	X	>90 %	Si	1-2 %	150 mg/mg F^-	No especif.	-	Baja	Medio-alto	Proceso establecido	Lodos producidos de agua tratada, residuos ácidos Aluminio presente
Cal	x	X	>90 %	Si	1-2 %	30 mg/mg F^-	No especif.	-	Baja	Medio-alto	Proceso establecido	Lodos producidos, de agua tratada es alcalina
Alum-Cal (Nalgonda)	x	X	70-90 %	Posible	1-2 %	150 mg/mg F^-	No especif. pH óptimo 6.5	-	Baja	Medio-alto	Baja tecn. Proceso establecido	Lodos producidos Altas dosis de químicos, Residuos Al presente
Gypsum-fluorita	x	X	?	No	1-2 %	5 mg gypsum+ < 2 mg fluorita/mg F^-	No especif.	-	Media	Bajo-medio	Simple	Requiere operadores capacitados, baja eficiencia, alto $CaSO_4$ en residuo
$CaCl_2$	x	X	> 90 %	Posible	1-2 %	3 mg $CaCl_2$ /mg F^-	6.5-8					
Adsorción/I.O.												
Carbón activado	x	X	> 90 %	Si	1-2 %	Variable	<3	Muchas	Media	Alto		Muchas interferencias, cambios de pH antes y después del tratamiento.
Planta de carbón	x	X	> 90 %	?	1-2 %	300 mg /mg F^-	7		Media	Bajo-medio	Localmente disponible	Baja capacidad, lento
zeolitas	x	X?	> 90 %	Si	1-2 %	100 mg /mg F^-	No especif.		Media	Alto		Capacidad pobre
Alúmina activada	x	X	85-95 %	Si	1-2 %	100 mg alúmina/mg/ F^- (1200 g/m ³)	5.5	Alcalinidad	Baja	Medio	Eficiencia probada en el tratamiento de F y As, bajo consumo de energía	Fuente de agua con pH ajustado a 6.5, la solución de regeneración agotada contiene altas concentraciones de flúor (y As) concentraciones de químicos y la eficiencia de manejo necesaria de lodos depende de fuentes de agua.
Carbón de hueso	x	X	> 80 %	Posible	1-2%	1000 g F^- /m ³	>7	As	Baja	Bajo	Localmente disponible, Alta capacidad	Universalmente no aceptado (limitaciones por tabúes)
Otros												
Electrodialisis		X	85-95 %	Si	20-30 %	Alto	No especif.	Turbidez	Media	Muy alto	Tratará F como As, y otros contaminantes percepción pública positiva	Pérdidas altas de agua Alto consumo de energía Altos costos (capital)
Ósmosis inversa		X	85-95 %	Si	40-60 %	Alto	No especif.	Turbidez	Media	Muy alto	Tratará F como As, y otros contaminantes percepción pública positiva	Altas pérdidas de agua Alto consumo de energía Altos costos (capital)

2.4 Planta prototipo utilizando columnas con hidroxiapatita

En San Luis Potosí (SLP) la prevalencia de fluorosis dental es mayor de lo normal, alrededor del 82.8 % de fluorosis se posiciona en la categoría de moderada-severa en concentraciones de flúor en el rango de 2.0-5.8 mg/L.

En SLP se instaló una planta prototipo de filtración de lechos empacados de carbón activado, hidroxiapatita, dicho sistema se instaló en un pozo denominado “pozo Muñoz”.

La planta tiene 72 % de eficiencia promedio de remoción de flúor en aguas de pozo, fue desarrollado por el Departamento de Tecnología Ambiental del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ).

Después de dos semanas de operación, la concentración de flúor disminuyó gradualmente hasta estabilizarse en concentraciones por debajo de 1.5 mg F⁻/L. La concentración promedio de flúor a la salida del equipo es de 0.83 mg/L.

Las columnas con Hidroxiapatita de calcio con aplicación doméstica tiene un costo aproximado del equipo de: \$ 2, 270 con capacidad de 2.73 m³/ día [19].

La tecnología por adsorción con carbón de Hueso Molido, es un método sencillo de bajo costo, remueve en más de un 80 % el flúor en aguas; con la desventaja de que debe haber un adecuado desengrasado del hueso para evitar problemas de olor y sabor en el agua tratada [20].

La materia inorgánica del hueso está constituida principalmente por cristales submicroscópicos de Hidroxiapatita (HAP), de fórmula general $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, depositada en forma de agujas delgadas. Los principales iones en el tejido óseo son Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{1+} , Fe^{3+} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , OH^{1-} y otros como elementos [21]. El origen del hueso puede ser de ganado vacuno proveniente de frigoríficos.

2.5 Métodos de regeneración del carbón de hueso

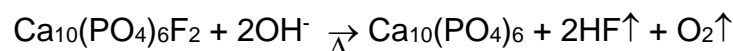
2.5.1 Regeneración con Hidróxido de Sodio

El uso de carbón hueso es un medio eficaz para la reducción de fluoruro. El carbón contiene una estructura de carbono y una matriz de hidroxiapatita porosa (un hidróxido de fosfato de calcio en forma cristalina que es rico en iones de superficie que puede ser fácilmente sustituido por el ion flúor). La adsorción y el intercambio iónico se cree que son el mecanismo para la reducción de fluoruro por los huesos carbonizados. La regeneración de este material se puede lograr por una solución de hidróxido de sodio al 2 % y para quitar excesos con un ciclo de lavado a contracorriente. La reducción del fluoruro utilizando carbón de huesos es algo dependiente del pH, ya que si es menor a 6.5, se puede remover otros iones existentes [22].

Durante la regeneración del material de intercambio utilizando el hidróxido de sodio (NaOH), la fluoroapatita nuevamente pasa a hidroxiapatita eliminando el flúor como fluoruro de sodio soluble.

2.5.2 Regeneración con calentamiento

Kaseva (2006) montó un sistema de prueba de jarras poniendo en contacto agua con flúor (21.26 mg F⁻/L) y carbón de hueso con tamaño de partícula entre 0.5-3 mm de diámetro. Ya agotado ó saturado el carbón de hueso, fue reactivado ó regenerado por calor a diferentes temperaturas usando un horno eléctrico. El mecanismo que tiene lugar en dicho proceso es el siguiente:



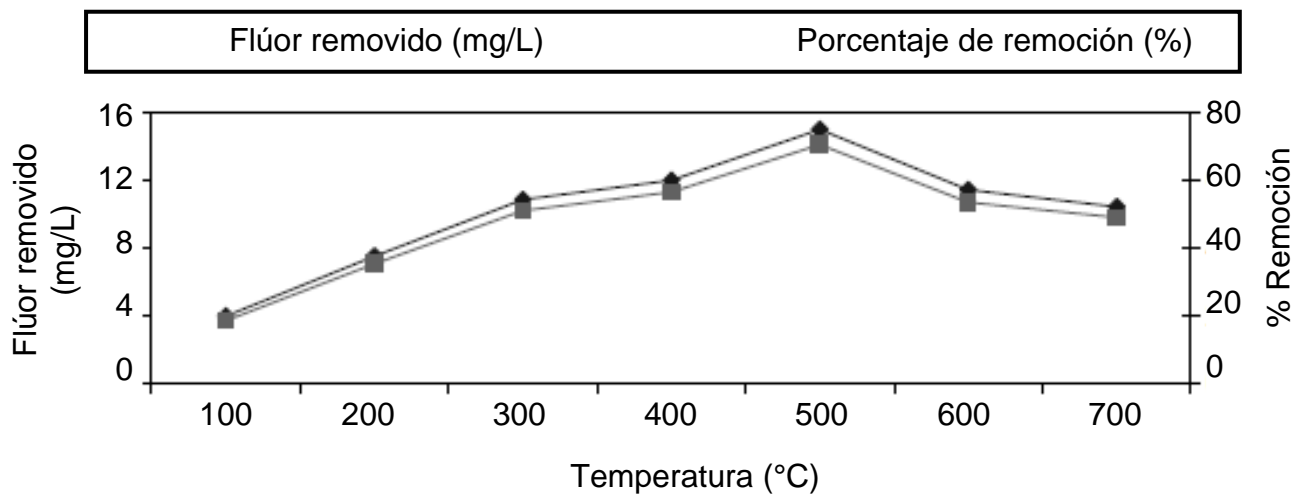
Se reactivaron 8 muestras (S1-S8) de carbón a diferentes temperaturas (100-800 °C) por periodos de 2 h, en la Tabla 3 se muestran las temperaturas aplicadas y la coloración de las muestras [23].

Tabla 3. Efecto de la temperatura de regeneración sobre el color del CH

Numero de muestra	Temperatura de regeneración (°C)	Color final de la muestra regenerada
1	100	Negro
2	200	Negro
3	300	Negro
4	400	Negro
5	500	Negro
6	600	Marrón claro
7	700	Gris
8	800	Blanco

(Tomado de Kaseva, 2006)

En la Figura 6 se muestra el comportamiento de las concentraciones de flúor mientras variaba la temperatura.

**Figura 6.** Remoción de flúor a diferentes temperaturas de regeneración [26]

El carbón regenerado a 500 °C y con una duración de 2 h fue el que tuvo una mejor sorción de flúor. Las partículas más pequeñas de tamaño de grano entre 0.5-1 mm., obtuvieron mejores resultados en términos de eliminación del flúor, ya que en cuanto sea menor el tamaño de grano es mejor la capacidad de eliminación del flúor debido a la gran superficie para el proceso de adsorción.

2.6 Usos del hidróxido de sodio

El hidróxido de sodio tiene diversos usos entre estos; para reacciones de neutralización y formación de especies aniónicas como aluminatos. En la manufactura de químicos orgánicos, la sosa caústica es empleada para reacciones de neutralización de ácidos, control de pH, como fuente de sodio para varias reacciones químicas.

El mejor uso de la sosa caústica es para hacer químicos inorgánicos en la producción de hipoclorito para blanqueamiento doméstico e industrial. Es utilizado en la industria de pulpa y papel, también usado en procesos alimenticios para remover piel de verduras, entre otros procesos [24].

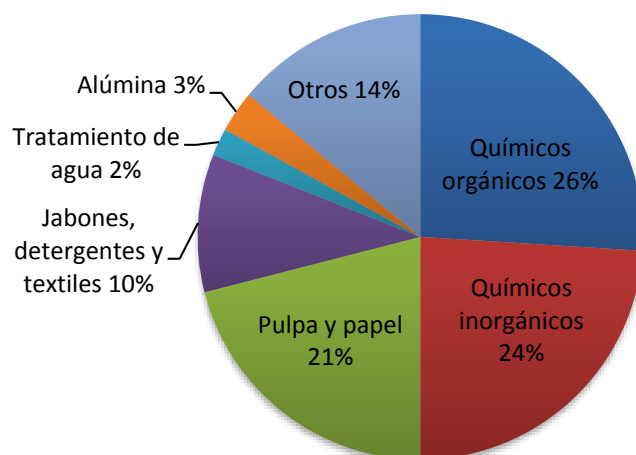


Figura 7. Usos del hidróxido de sodio [24].

2.6.1 Purificación de hidróxido de sodio

En los procesos de producción de hidróxido de sodio, el producto no tiene una alta pureza por lo cual se puede purificar al 50 % en un proceso de celda de diafragma, donde el hidróxido de sodio es llevado en contacto directo en un refrigerante, donde la solución es químicamente estable y no reactiva, de ahí se induce la precipitación de los cristales en la solución acuosa. Desde que precipitan los cristales, éstos no contienen impurezas y son separados. Si se requiere, pueden ser derretidos con calor de licuefacción del refrigerante para proporcionarle alta purificación del reactivo. El método para obtener los cristales de hidróxido de sodio es por cristalización del soluto en una solución acuosa por enfriamiento, utilizando un enfriador de contacto directo, con el intercambio de calor la solución acuosa es calentada bajo presión reducida para vaporizar el agua que actúa como disolvente en la solución, y es llevada en contacto directo con un refrigerante para efectuar el enfriamiento y la concentración de la solución. Los cristales pueden ser separados por una centrífuga, por principio de diferencia de densidades y quedando sólo una pequeña cantidad de cloruro de sodio [25].

En la Figura 11 se muestra el proceso en el cual se obtienen los cristales del hidróxido de sodio con alta pureza.

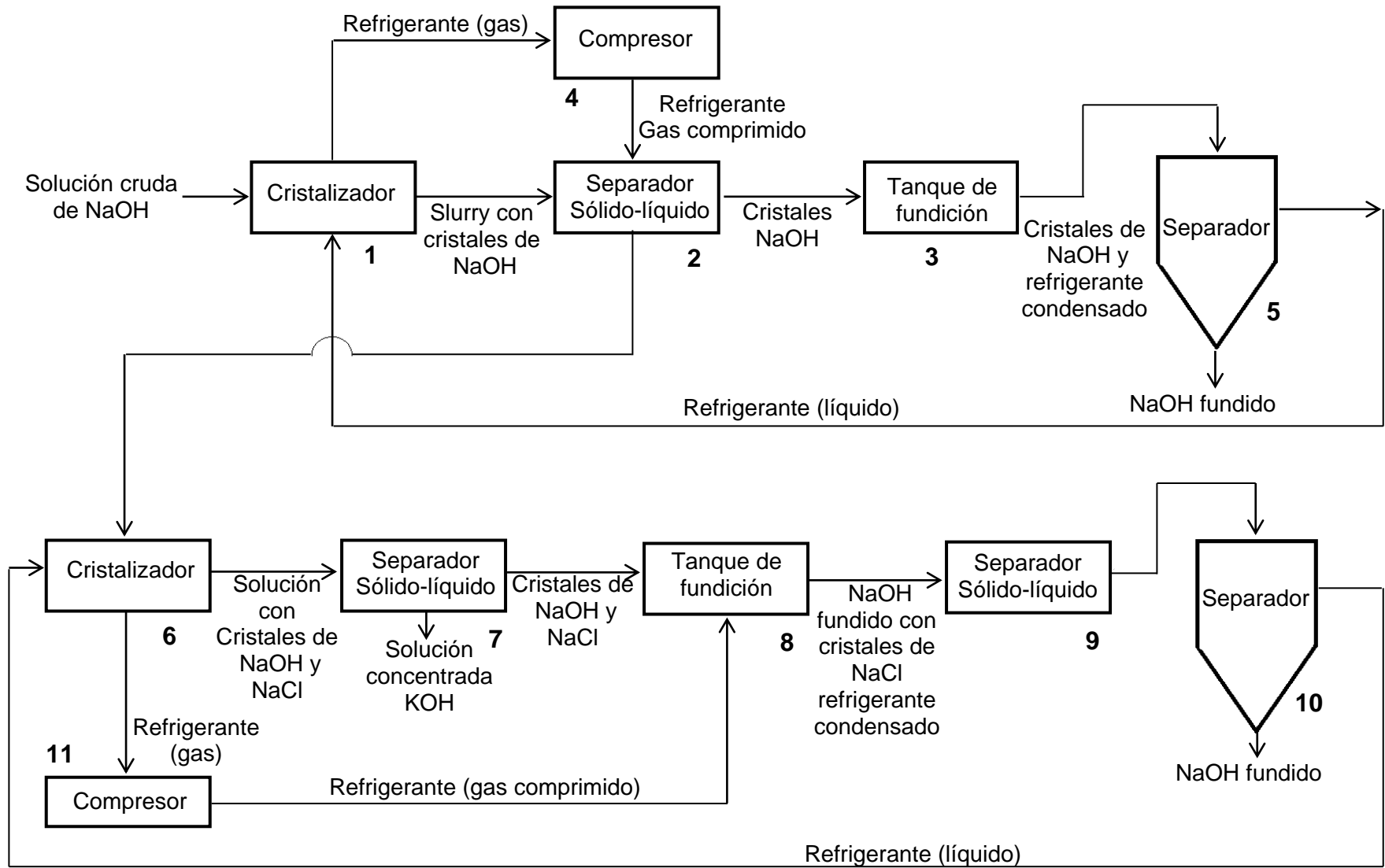


Figura 8. Purificación de hidróxido de sodio [25].

2.7 Remoción de contaminantes por precipitación química

La precipitación química es el proceso físico-químico en que las especies químicas disueltas en solución (por ejemplo metales) son transformadas a una fase sólida para su remoción. Esta es una de las tecnologías más utilizadas para la remoción de contaminantes.

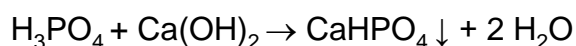
La relación entre el equilibrio químico y las sustancias solubles son generalmente alteradas por adición de químicos tal como un hidróxido de calcio y sulfato de sodio. Adicionar químicos puede ser necesario para ajustar el pH de la mezcla [26].

Kust et al. (1995) en sus trabajos lograron remover flúor disuelto de aguas residuales, mediante procesos de etapas múltiples que incluyen en un primer paso el contacto de una solución con una fuente de calcio, formando un precipitado de fluoruro de calcio. El agua tratada la hicieron pasar por un sedimentador por gravedad y/o un equipo de filtración estándar, con el fin de producir una torta de sólidos y disminuir la concentración de flúor en aguas residuales [27].

2.7.1 Precipitación química de fosfatos

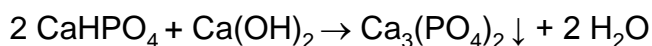
Se puede realizar mediante precipitación con cal y tiene la ventaja de que ocurre simultáneamente al ablandamiento. Se producen dos tipos de reacciones en función del pH:

Precipitación de hidrogenofosfato cálcico: ocurre a un pH óptimo de 6 a 7 de acuerdo con la siguiente reacción:



Este compuesto decanta rápidamente.

Precipitación de fosfato tricálcico: se produce a pH entre 9 y 12.

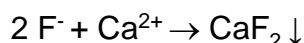


El fosfato tricálcico presenta una baja solubilidad residual, en forma coloidal, precipitando lentamente sin la adición de un floculante [28].

El fosfato del hidrógeno del calcio dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) reacciona con iones flúor en una solución y forma fluoroapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) [29].

2.7.2 Precipitación química de fluoruros

El ablandamiento con cal puede eliminar fluoruros del agua por formación de un precipitado insoluble y por coprecipitación con hidróxido de magnesio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]. Además de la cal, se puede añadir CaCl_2 para mejorar el rendimiento del tratamiento. Las reacciones se podrían esquematizar de la siguiente forma:



La coprecipitación ocurre por la adsorción del flúor en el hidróxido de magnesio que se forma en el ablandamiento con cal. Si el agua no contiene suficiente magnesio, es necesario enriquecerla, añadiendo sulfato de magnesio o cal dolomítica. Se desarrolló una ecuación teórica para calcular el magnesio necesario para reducir el nivel de fluoruro hasta un valor dado:

$$F_{\text{residual}} = F_{\text{inicial}} - (0.07 \cdot F_{\text{inicial}} \cdot \downarrow \text{Mg})$$

En la que se expresan todas las concentraciones en mg/L. En la práctica se estima que son necesarios 50 mg/L de magnesio para eliminar 1 mg/L de flúor [28].

2.8 Coprecipitación

La coprecipitación es un proceso en el que se precipita un sólido a partir de una solución que contiene otros iones. Estos iones se incorporan en el sólido por adsorción sobre la superficie de las partículas en crecimiento, el atrapamiento físico en los espacios de los poros, o de sustitución en la red cristalina. La adsorción es uno de los principales mecanismos de coprecipitación. Es un proceso en el que las especies sólidas o adsorbentes, se añaden a una solución que contiene iones de otros, llamados adsorbatos. En este caso, los adsorbatos están ligados a la superficie del sólido por las interacciones físicas o químicas entre un adsorbato y el adsorbente [30].

La coprecipitación comienza sólo en la conclusión de un período de latencia. La duración de este período se puede prolongar de microsegundos a decenas de

horas alterando el grado de sobresaturación (sobreenfriamiento), el grado de mezcla, la pureza y la temperatura del medio de la cual el precipitado se separa.

La coprecipitación procede en dos etapas. Comienza con el atrapamiento de impurezas durante el crecimiento de partículas del precipitado después de la separación y concluye con la redistribución de la impureza entre el precipitado y el medio. En la primera etapa, la impureza es atrapada ya sea en la superficie (superficie de coprecipitación) o en el interior (coprecipitación volumen) de las partículas en crecimiento. Si las partículas en crecimiento tienen una estructura cristalina, en el caso de coprecipitación volumen de la impureza, se convertirá ya sea localizada en las regiones de la fase sólida con una estructura perfecta (formación isomorfa del cristal mixto) o en las proximidades de los defectos estructurales (oclusión, atrapamiento intersticial, la dislocación de captura).

Un indicador cuantitativo importante para la primera etapa de coprecipitación es el coeficiente de distribución K efectivo de la impureza entre el precipitado y el medio. Se define como la relación de la concentración media de la impureza en el precipitado y la concentración media de la impureza en el medio. La formación isomorfa cristal mixto se describe por el coeficiente efectivo de formación isomorfa cristal mezclado, que se define como el producto de K y la concentración media de la sustancia que se cristalizó en el medio dividida por la densidad de la fase sólida. Si el medio es sólo ligeramente sobresaturado y la precipitación se produce muy lentamente, el coeficiente efectivo de distribución no cambiará durante coprecipitación y seguirá siendo igual al coeficiente de la distribución de equilibrio K_{eq} . Durante la precipitación rápida, las partículas crecientes atraparán cantidades de impurezas sin equilibrio, que no suelen ser distribuidas en forma homogénea por todo el volumen de la fase sólida.

En la segunda etapa de coprecipitación, la concentración de defectos dentro del precipitado disminuye y las partículas floculan. Las impurezas atrapadas durante la primera etapa, retornan ya sea parcial o completamente al medio [31].

El método de coprecipitación es ampliamente utilizado para sintetizar materiales sólidos de la solución, ya que utiliza una reacción en fase líquida.

La coprecipitación produce polvos de tamaño nanométrico generalmente con alta sinterabilidad y homogeneidad química mejorada. La técnica de coprecipitación implica número de variables que deben ser controladas para el procesamiento de la reproducibilidad. Estas variables del proceso influyen en la microestructura de las cerámicas sinterizadas de acuerdo a sus propiedades [32].

Al adicionar soluciones de fosfato dibásico de potasio y soluciones de cloruro de calcio a la sosa con el flúor disuelto como fluoruro de sodio, se coprecipita el flúor de la sosa; y existe una interacción entre los iones de calcio, fosfato y el flúor, originando la nucleación el cual es el proceso donde los iones o moléculas se unen para formar una partícula, que en la solución se distingue como una segunda fase.

La precipitación ocurre por la formación de núcleos pequeños dando origen a un precipitado coloidal. Posteriormente de la formación del precipitado se da un filtrado para la separación de la solución y los cristales con flúor.

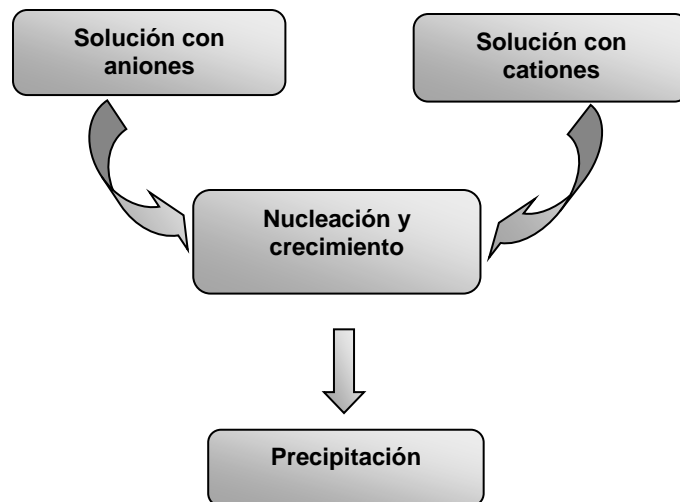


Figura 9. Coprecipitación

2.9 Reutilización de residuos líquidos

La reutilización de residuos no ha sido aplicada con gran interés en nuestro país sin embargo; algunos organismos internacionales han establecido criterios de recuperación y reutilización de los residuos líquidos urbanos; entre ellos, los Estados Unidos (Estado de California), Israel, Australia, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA). Un aspecto importante en la gestión de los recursos hídricos es la recuperación y la reutilización de residuos líquidos [33].

En Chile, industrias de pinturas tal como: Revor, Sherwin Williams y Chilcorrofin, generaban residuos líquidos provenientes del lavado de estanques de preparación de pinturas en base solvente, estas por medio de destilación recuperan el solvente de 70 a 75 %, y reutilizan las descargas de residuos líquidos clarificados como agua para elaborar producto, logrando una descarga cero de residuos líquidos [34].

2.9.1 Recuperación y reutilización de hidróxido de sodio

Piñón et al. (2002) en sus investigaciones lograron reutilizar un residuo de sosa (hidróxido de sodio) proveniente del tratamiento de aguas con excesos de flúor. Utilizaron alúmina activada como adsorbente la cual se regeneraba con solución de sosa. Este residuo de sosa lo extrajeron al 0.5% conteniendo 150 mg F⁻/L. El tratamiento del residuo se realizó en un equipo de pruebas de jarras con diferentes coagulantes metálicos (hidróxido de calcio, sulfato de aluminio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio e hidróxido de magnesio) siendo el hidróxido de calcio el que mejor precipita el flúor [35].

Lograron hasta un 81 % de remoción de flúor en la sosa de 0.5%, utilizando una lechada de hidróxido de calcio.

Se reutilizó esta solución, para las regeneraciones de la alúmina activada. La experiencia con este trabajo los condujo a construir una planta piloto para tratamiento de agua y con un sistema integrado de disminución de flúor.

En la Figura 10 se observa el proceso seguido para remover el flúor al precipitado.

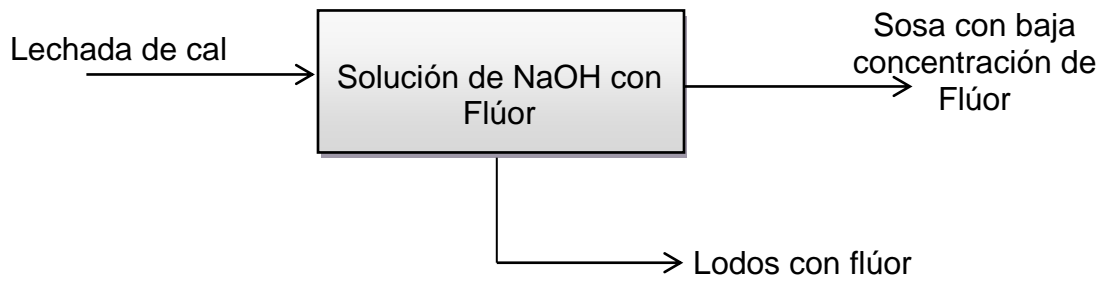


Figura 10. Proceso de remoción del flúor en sosa

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

3.1 Metodología

En la Figura 11 se muestra la metodología en general que se llevó a cabo en la experimentación.

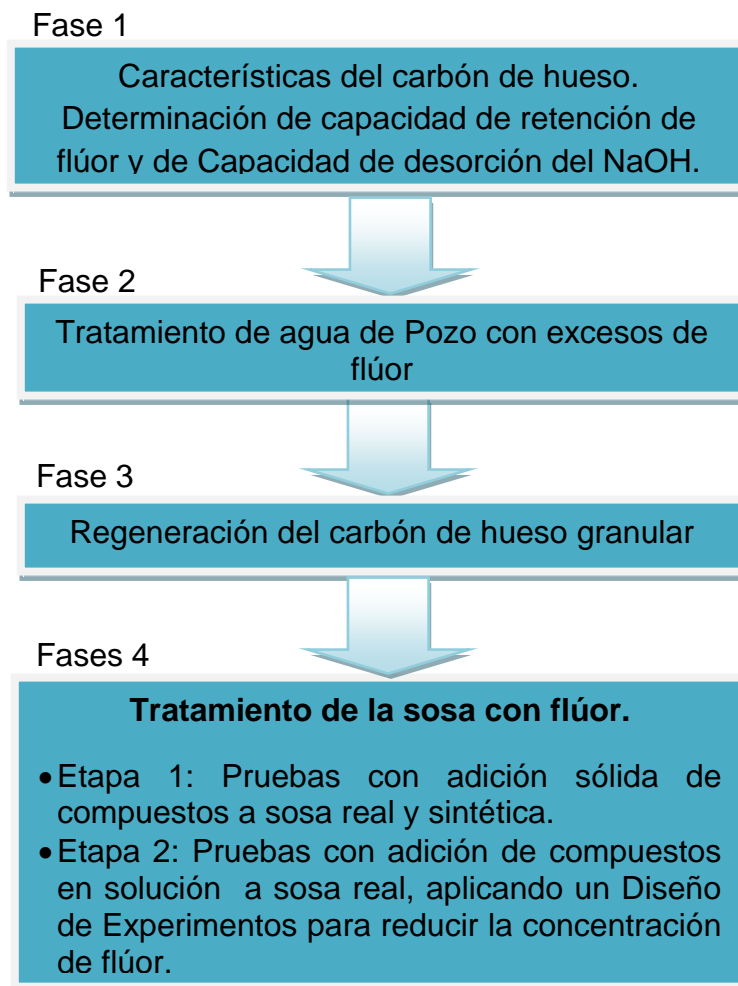


Figura 11. Etapas de experimentación

En estas 4 fases se dividió la experimentación, cabe mencionar que en la última fase en el tratamiento de la sosa con flúor, se adicionaron compuestos como fuente de iones calcio, el cloruro de calcio y como fuente de iones fosfato, el fosfato de potasio dibásico y como fuente de iones bario el cloruro de bario.

En la Figura 12 se muestra la metodología experimental en general del trabajo realizado en el laboratorio. Desde el proceso de tratamiento de agua con flúor, la regeneración del carbón de hueso, la obtención de la sosa con flúor, y la disminución de la concentración de flúor en la sosa para reutilización.

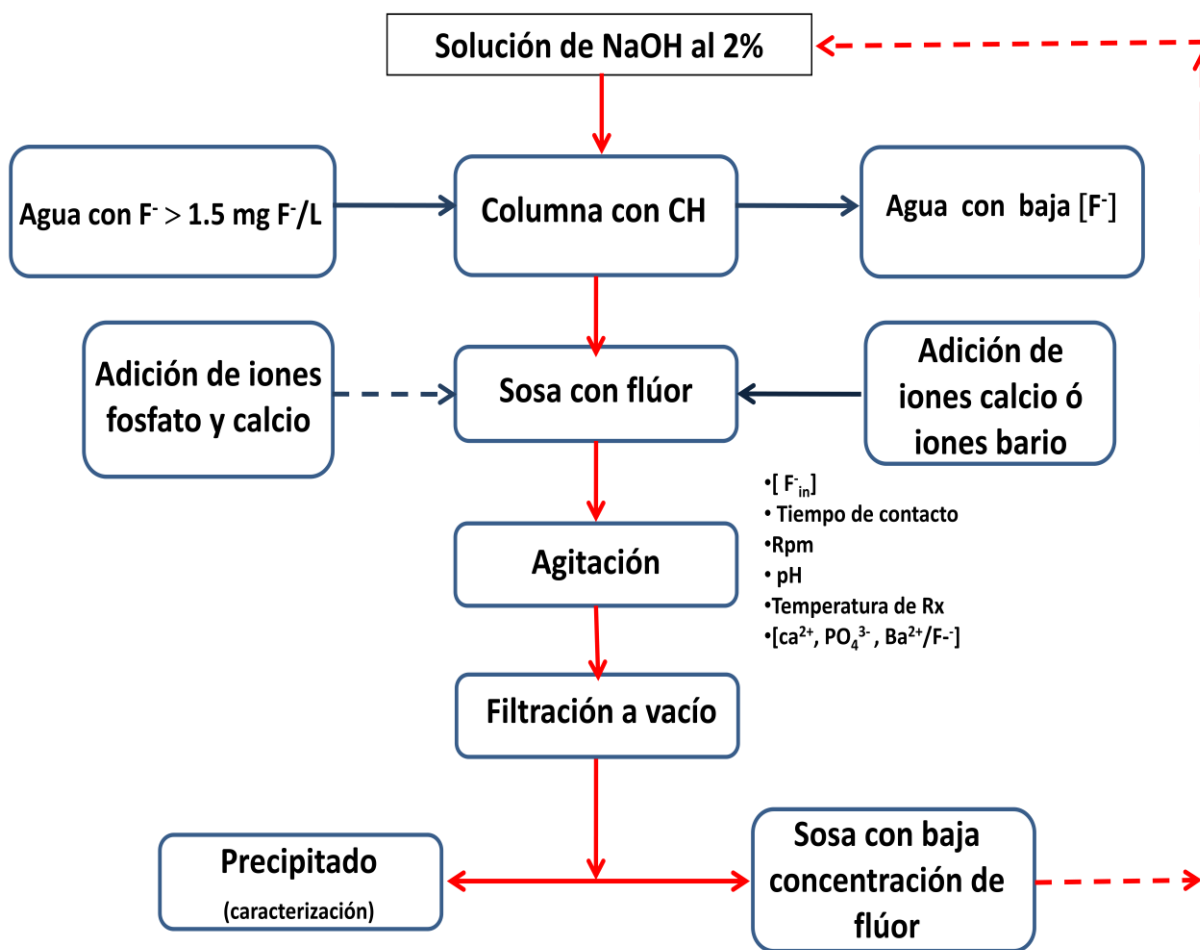


Figura 12. Metodología experimental en laboratorio

3.2 Caracterización del carbón de hueso granular



Densidad aparente: 0.815 g/mL

Tamaño de grano: 2.36 mm. (Tamiz no. 8)

Color: negro

Figura 13. Carbón de hueso granular

El carbón de hueso se compone de 78 % de fosfato de calcio, 9 % de carbonato de calcio, 11 % de carbón, 0.5 % de aluminio y fierro, 0.2 % de magnesio, 1 % de nitrógeno y 0.3 de residuos insolubles en ácidos [36].

Debido a que los minerales tienen una estructura específica, así como la composición y la estructura, la hidroxiapatita requiere 2 moléculas de fosfato de calcio para ser formalmente expresada como es: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ mejor que la molécula unitaria $\text{Ca}_5(\text{PO}_2)_3(\text{OH})$. De cualquiera de estas fórmulas se puede calcular que la hidroxiapatita ideal contiene 39.8 % de calcio y el 18.5 % de fósforo (Ca:P = 2.15) [37].

La Figura 14 muestra el difractograma de rayos X del carbón de hueso granular utilizado en el tratamiento del agua, se analizó con respecto al patrón de difracción de la base de datos del Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) con código de referencia No. 00-009-0432 y este patrón corresponde al hidróxido de fosfato de calcio (hidroxiapatita) del sistema cristalino hexagonal.

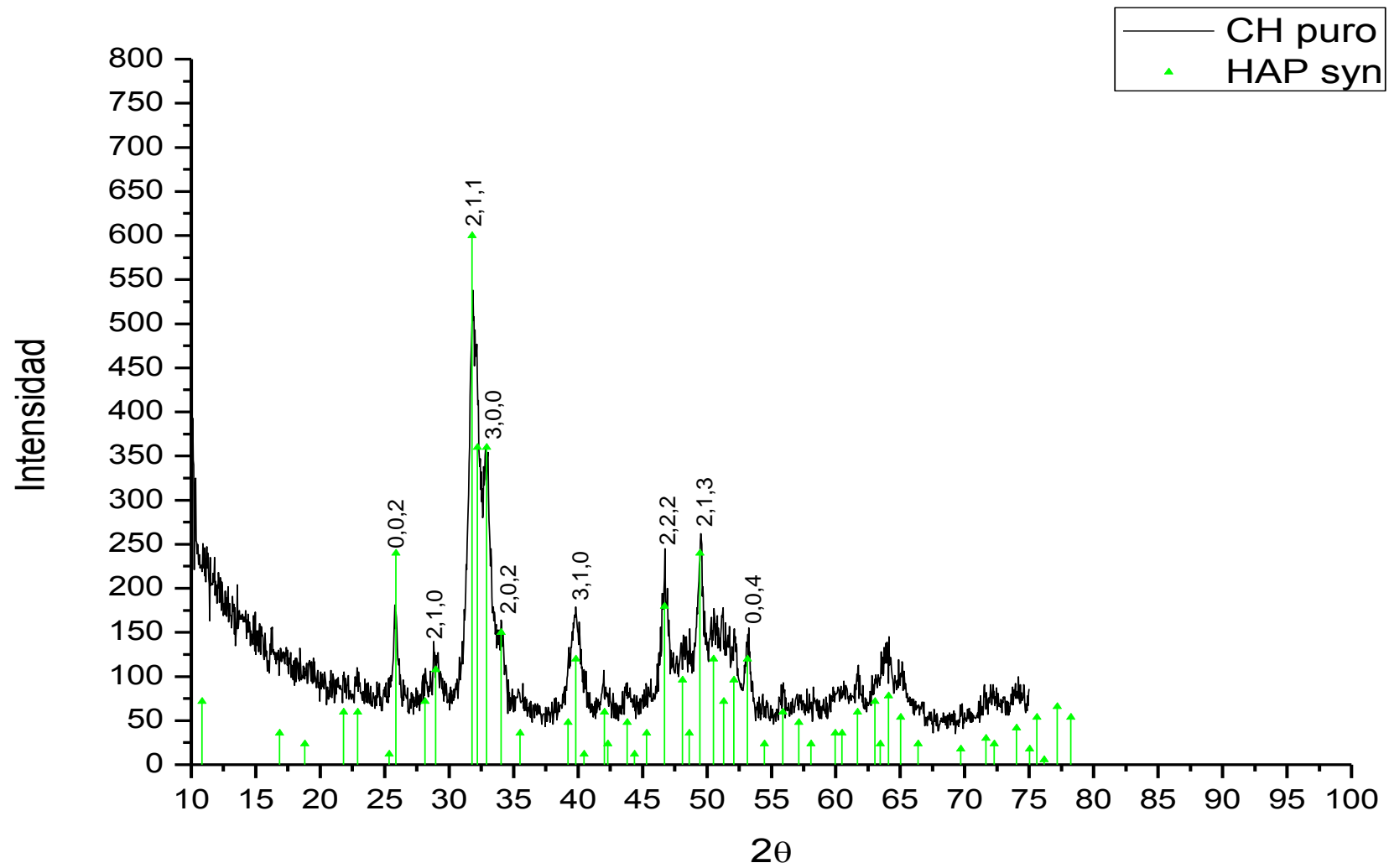


Figura 14. Difractograma de rayos X del carbón de hueso granular

3.2.1 Capacidad de retención de flúor en el carbón de hueso y regeneración

Para determinar la capacidad de retención de flúor del carbón de hueso granular, se puso en contacto 1 g de carbón de hueso granular en un litro de agua de pozo con una concentración de 3.22 mg de F⁻/L, durante 24 horas en un agitador de propelas, tal como se muestra en la Figura 15.



Figura 15. Agua de pozo con flúor

Se determinó la concentración de flúor mediante espectrofotometría de rayos UV. La cantidad de flúor retenido fue de 28.4% por el carbón de hueso, se redujo la concentración en flúor de 3.22 a 2.31 mg/L en el agua de pozo, se utilizó 1 g/ L. Con un pH inicial de 7 y el final de 8.34 y una temperatura promedio de 27.2 °C. Se calculó que la capacidad de retención de flúor en el carbón es de 910 mg de F⁻/ 1 kg de carbón de hueso. La regeneración se realizó con NaOH (sosa), se colocaron 5 gramos de carbón de hueso granular en 100 mL de sosa al 2 % en un matraz erlenmeyer de 200 mL, con agitación de 24 hrs, posteriormente se filtró y se midió la concentración de flúor en la solución; en la Figura 16 se ilustra el proceso seguido y determinando así la concentración de flúor removido del carbón a la sosa, con el fin de determinar la cantidad de flúor que se podría extraer.

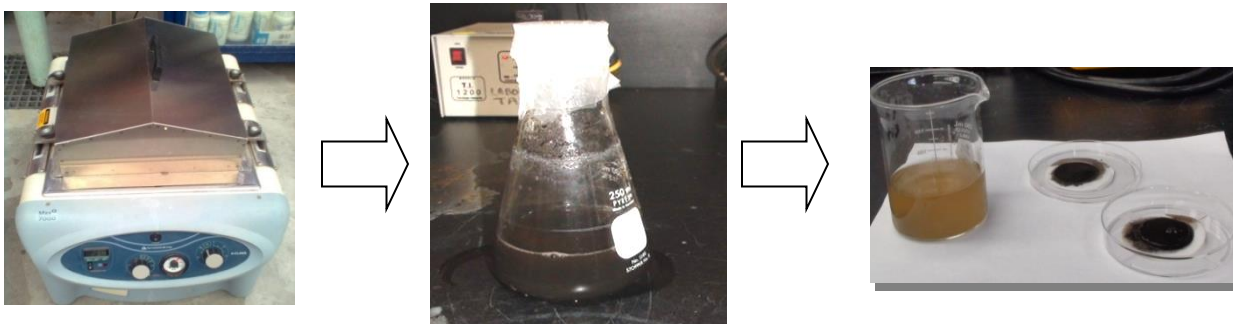


Figura 16. Proceso de regeneración

Finalmente se puede decir que con 100 mL NaOH al 2% se pudo extraer 19.9 mg de Flúor adsorbido en el carbón de hueso, durante la regeneración de 24 horas en el agitador de orbital, en un volumen de 5g/100 mL, se mantuvo el pH de 14 y a una temperatura promedio de 23.3 °C.

El hidróxido de sodio pudo remover, con 5 gramos de carbón, 1.99 mg de F⁻ en 100 mL, entonces con un gramo de carbón se remueven 0.398 mg de F⁻, es decir que por cada kilogramo de carbón se podía remover 398 mg de F⁻. El NaOH tiene una capacidad de desorción de flúor de 199 mg de F⁻/L.

3.3 Tratamiento del agua con flúor con carbón de hueso granular

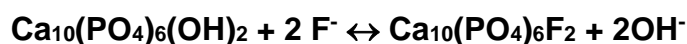
Durante la toma de la muestra de agua de pozo con exceso de flúor, se utilizaron 2 tanques de capacidad aproximada de 400 L. Las pruebas realizadas para el tratamiento del agua con flúor, fueron llevadas a cabo con muestras de agua de pozos. Utilizando como medio de retención de flúor el carbón de hueso granular. Las aguas de pozos tienen una concentración de 1.98 a 4.55 mg de F⁻/L, se logró disminuir la concentración hasta 0.83 mg de F⁻/L. El flujo volumétrico con el cual se trabajó en el prototipo fue de 0.5 L/min. En la figura 17 se puede ver la columna de acrílico con un diámetro de 5.2 cm. y 55 cm. de altura, la altura del lecho del carbón de hueso granular es de 48 cm, este prototipo cuenta con una bomba peristáltica y tanques de almacenamiento de 400 y 1100 L.

Existe una capacidad de retención de flúor de 910 mg de flúor por 1 kg de carbón granular de hueso. En la columna se introdujo 0.6 kg de carbón de hueso, y ahí sólo se tiene una capacidad de retención de flúor de 546 mg. Es necesario conocer la concentración inicial de flúor en el agua de pozo, para calcular el volumen de agua que se puede tratar.



Figura 17. Prototipo para tratamiento de agua con flúor

Con la hidroxiapatita contenida en el carbón de hueso granular y el flúor en el agua se da un mecanismo de intercambio iónico [23], el cual se puede representar en la siguiente reacción:



El procedimiento para el tratamiento de agua con flúor que se siguió en esta etapa se indica en la Figura 18.

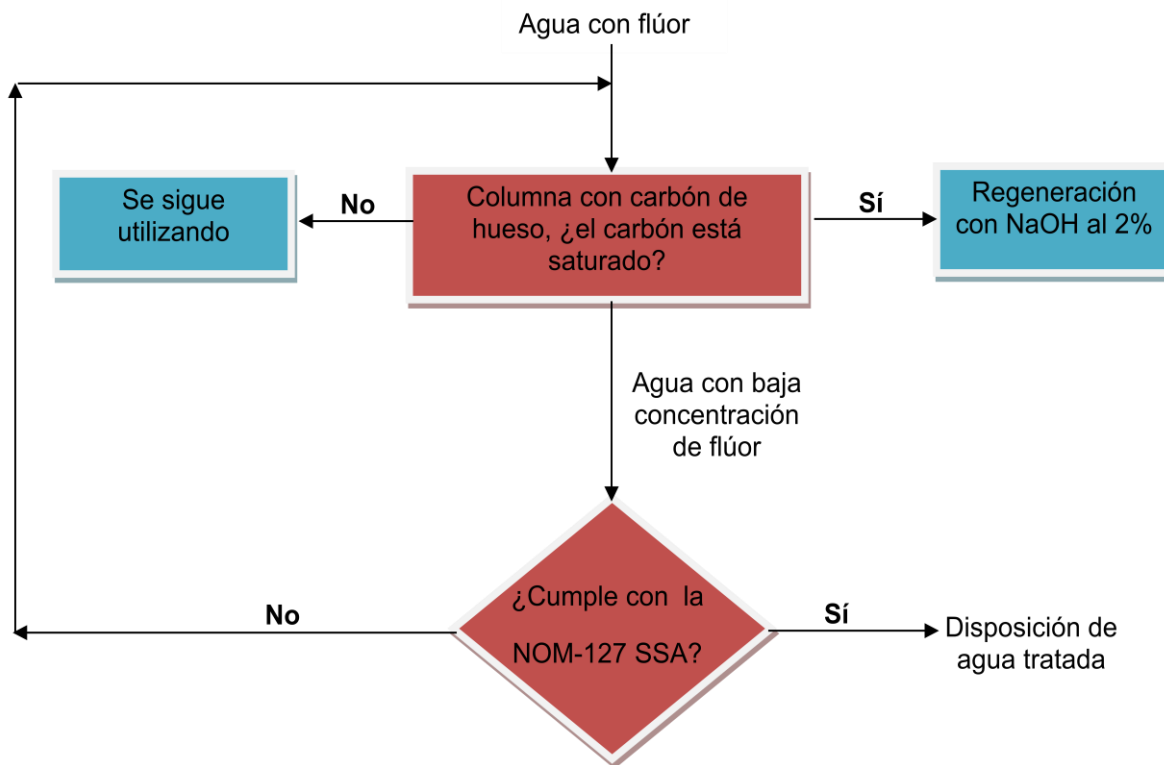


Figura 18. Proceso del tratamiento de agua de pozo con flúor

3.4 Regeneración del carbón de hueso

Cuando el carbón se saturó se regeneró con 20 litros de solución de hidróxido de sodio al 2 %. La reacción que ocurre durante el proceso de regeneración es:



La solución de hidróxido de sodio se reutilizó para las posteriores regeneraciones del carbón de hueso, esto con el fin de incrementar la concentración de flúor en la sosa, en la Figura 19 se muestra el proceso de regeneración.



Figura 19. Regeneración del carbón de hueso granular

Se obtuvieron volúmenes de diferente concentración de flúor: 75 mg de F⁻/L y 51.5 mg de F⁻/L, con estas soluciones de sosa se trabajó para reducir la concentración.

3.5 Tratamiento de sosa con flúor

Ya obtenida la solución de NaOH/F a diferentes concentraciones, se realizaron las pruebas de disminución de flúor en las soluciones de sosa sintética y sosa real y se requirió el siguiente material de laboratorio.

Materiales

- Vasos de precipitados de 1 L, de 200 mL y 100 mL
- Matraces Erlenmeyer de 200 mL y 100 mL
- Matraces volumétricos de 50 mL y de 100 mL
- Sistemas de filtración c/ matraz Kitasato
- Papel filtro whatman No. 1
- Pipetas graduadas de 25, 10, 5, 2 y 1 mL
- Pipetas volumétricas de 10 y 2 mL

- Termómetro 110 °C
- Espátulas de acero inoxidable
- Bureta graduada de 50 mL
- Frascos de polietileno de 1 L y de 100 mL

Equipos

- Balanza Analítica.
- Equipo de prueba de jarras
- Agitador orbital Thermo Scientific MaxQ 700
- Bomba de vacío.
- Espectrofotómetro de rayos UV Hach DR/4000 U
- Medidor de pH Orion 3 Star.

Y para las coprecipitaciones químicas con la sosa después de obtener la solución de sosa con baja concentración de flúor se midió por espectrofotometría (método colorimétrico spands) y el precipitado obtenido se caracterizó por difracción de rayos X.

3.5.1 Adición de compuestos en sólido a sosa con flúor

En esta primera etapa se trató la sosa con el flúor con una concentración de 75 mg de F⁻/L adicionando los compuestos en forma sólida tales como: hidróxido de calcio, cloruro de calcio, cloruro de bario, la combinación de hidróxido de calcio con fosfato de potasio dibásico, la combinación de cloruro de calcio y fosfato de potasio dibásico.

Cada experimento con muestras de sosa sintética y muestras de sosa real, durante 24 horas cada uno a 40 °C. En la Figura 20 se muestra el procedimiento seguido para remover el flúor de la sosa.

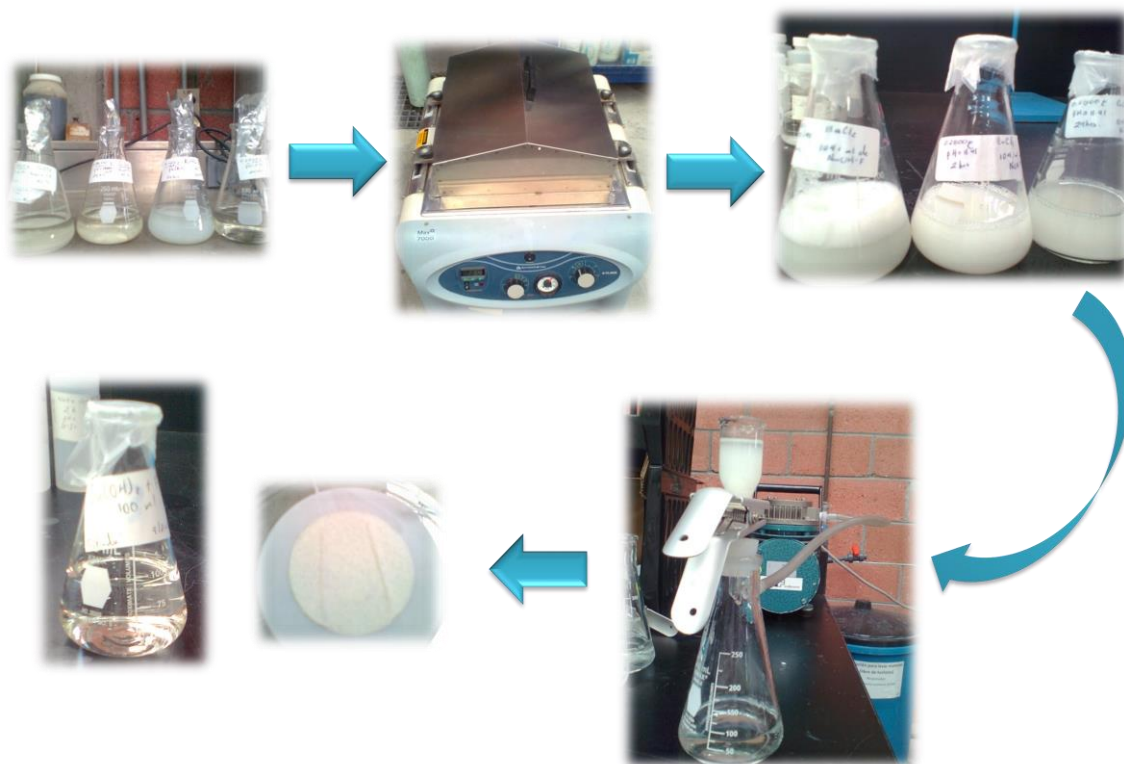


Figura 20. Tratamiento de soda con adición sólida de compuestos

3.5.2 Adición de compuestos en solución a soda con flúor

En esta etapa, se trabajó con muestras de soda real adicionando compuestos en solución tales como cloruro de calcio, cloruro de bario y la combinación de cloruro de calcio y fosfato de potasio dibásico. Estos experimentos se llevaron a cabo con concentraciones de 75 y de 51.5 mg de F^-/L .

Las pruebas de precipitación química se llevaron a cabo de acuerdo a un diseño de experimentos realizado en el software Minitab 14, un diseño factorial fraccionado 2^{k-p} con 6 variables (concentración de flúor en el NaOH, pH, rpm, tiempo, temperatura y relación de concentración molar de iones a adicionar con respecto a los iones flúor). En la Figura 21 se muestra el procedimiento seguido para el tratamiento de la soda real.

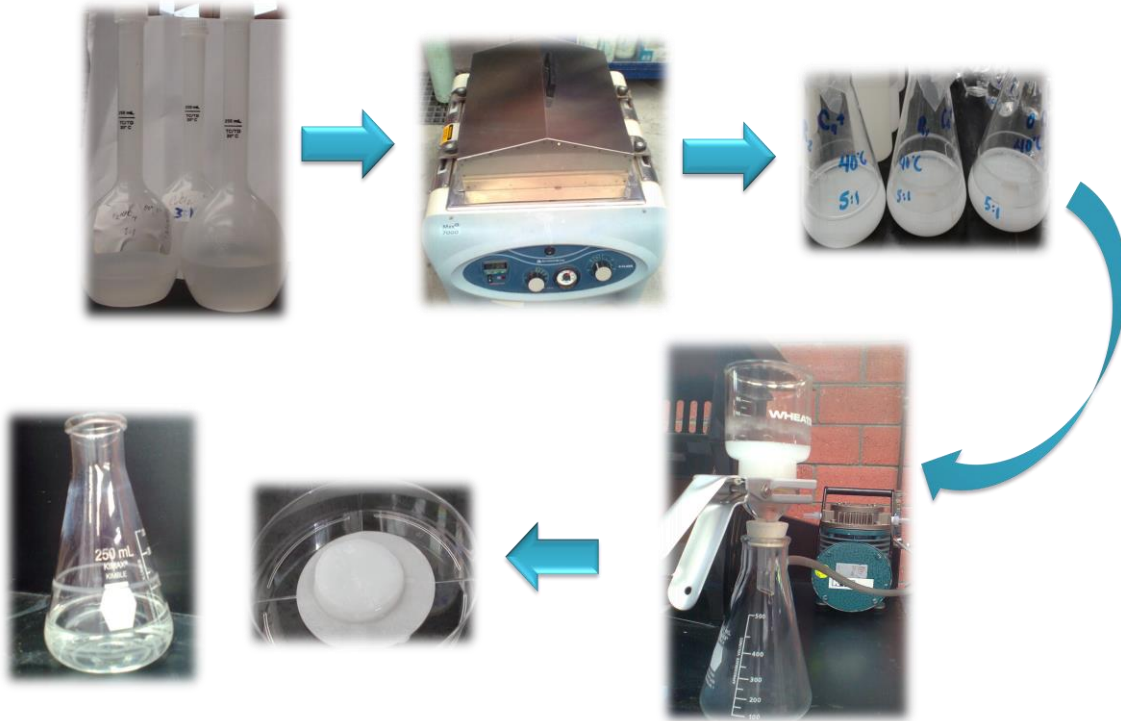


Figura 21. Tratamiento de sosa con diferentes iones con un DE 2^{k-p}

En el capítulo IV se muestran los resultados de las mejores remociones de acuerdo a la combinación de la concentración molar de los iones.

Las soluciones que se prepararon fueron las siguientes:

- Solución de fosfato dibásico de potasio (3.9×10^{-3} M y 0.01184 M)
- Solución de cloruro de calcio (0.011 M y 0.019 M)
- Solución de cloruro de bario (0.011 M y 0.019 M)

La concentración de cada ion a adicionar dependía de la concentración de flúor en la sosa y del nivel alto ó bajo al que correspondía en el diseño de experimentos.

3.6 Diseño factorial 2^k

Para llevar a cabo la metodología de experimentación para remover el flúor de la sosa y establecer las condiciones de los experimentos en forma aleatoria se realizó un diseño de experimentos en el software Minitab 14, en un inicio se consideró un diseño factorial 2^k. Los diseños factoriales tienen k factores cada uno a dos niveles. Estos niveles pueden ser cuantitativos, como cada factor en el experimento tiene 2 niveles los cuales serán llamados, nivel bajo (-) y nivel alto (+) [38]. Es importante realizar réplicas de cada tratamiento o combinación en el experimento ya que esto permite comparar entre valores (datos obtenidos en los diferentes niveles de un factor fijando los demás factores) y dentro de valores (datos obtenidos de una misma combinación). Los factores contemplados fueron:

A: Concentración inicial de flúor en Sosa, **B:** Tiempo (hrs), **C:** RPM, **D:** pH, **E:** Temperatura, (°C) y **F:** Relación de iones a adicionar con respecto al flúor.

Al realizar la adición de los iones en solución hay un efecto de dilución del flúor, por lo que se considera este nuevo valor en la concentración inicial de flúor al realizar el tratamiento de la sosa, en la Tabla 4 se muestra las concentraciones iniciales del flúor en la sosa.

Tabla 4. Condiciones para el diseño de experimentos con 6 factores y 2 niveles

Factores Niveles	Concentración inicial de F ⁻ , [F ⁻] _i (mg/L)			Tiempo (horas) (B)	Velocidad de agitación (rpm) (C)	pH (D)	Temperatura (°C) (E)	Relación (F)		
	(A)							[Ca ²⁺ : PO ₄ ³⁻ /F ⁻]	[Ca ²⁺ /F ⁻]	[Ba ²⁺ /F ⁻]
	Ca ²⁺ - PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Ba ²⁺							
-1	17.1	25.75	25.75	1	200	6	20	3:1:1	3:1	3:1
1	25	37.5	37.5	4	400	12	40	5:3:1	5:1	5:1

De acuerdo al diseño factorial 2^k los resultados fueron de 192 corridas contemplando las 3 réplicas, ya que fueron 6 factores de los cuales $2^6 = 2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2 = 64$ corridas.

Este bloque de experimentos fue para la combinación de iones (calcio y fosfato), se determinó que serían la misma cantidad de experimentos para el ion calcio y el ion bario, es decir que finalmente serían 576 experimentos ($192 \times 3 = 576$).

Los diseños factoriales 2^k son principalmente útiles cuando el número de factores a estudiar está entre 2 y 5, es decir $2 < k < 5$, rango en el cual el número de tratamientos se encuentra entre 2 y 32, cantidad manejable en muchas situaciones experimentales. Si el número de factores es mayor que 5 se recomienda utilizar un diseño factorial fraccionado 2^{k-p} [39].

3.7 Diseño factorial fraccionado 2^{k-p}

Se propuso utilizar un diseño factorial fraccionado 2^{k-p} ya que es posible que muchos de los factores considerados en un principio en el diseño factorial 2^k tengan un efecto reducido ó nulo sobre la respuesta, y tales efectos serán conocidos al realizar el análisis del diseño de experimentos. En general este diseño nos permite analizar un gran número de factores al mismo tiempo y así como seleccionar los factores más importantes que afectan a la respuesta. Algunos de los motivos para utilizar a este diseño son los siguientes:

- El número de tratamientos necesarios excede los recursos disponibles.
- Solo se requiere información sobre los efectos principales y las interacciones de bajo orden.
- Se necesitan estudios exploratorios para muchos factores.
- Se supone que solo unos cuantos factores son significativos.

El diseño factorial fraccionado (DFF) 2^{k-p} , el cual tiene dos niveles y k factores y p generadores (interacción de varios factores); se eligió para llevar a cabo las coprecipitaciones en las condiciones propuestas. Se continuó utilizando el software Minitab 14, para obtener resultados de los tratamientos y el número de

corridas. Se seleccionó un diseño con dos niveles (un alto (+) y un bajo (-), con 3 réplicas.

Cabe mencionar que este diseño fue para la adición de iones calcio-fosfato, se realizó algo similar con los iones de calcio y para los iones de bario y se obtuvo el mismo número de corridas es decir 24 corridas para cada ion de acuerdo a $2^{k-p} = 2^{6-3} = 2 \times 2 \times 2 = 8$ corridas siendo 3 réplicas serían 24 corridas. Finalmente se contempló (24 x 3 iones) 72 experimentos. En la Tablas 5 se muestran los datos alimentados al software Minitab 14.

Tabla 5. Matriz de alimentación (combinación iones calcio y fosfato)

Niveles	[F ⁻] _i	Tiempo	rpm	pH	Temperatura	Relación M
1	17.1	1	200	6	20	3:1:1
-1	25.0	4	400	12	40	5:3:1

Considerando dos niveles uno alto (1) y uno bajo (-1), en la matriz anterior se muestra cada una de las condiciones de los factores involucrados durante la experimentación.

En un diseño factorial fraccionado la resolución se utiliza para saber cómo están formadas las confusiones. El diseño utilizado es de resolución III ya que ningún efecto principal se confunde con otro efecto principal, pero sí con las interacciones de dos factores y estas entre sí [40]. Considerando los 6 factores será un bloque con 8 corridas es decir, 3 réplicas en la experimentación y toma un octavo como fracción del diseño factorial completo. En la tabla 6 se muestran los detalles.

Tabla 6. Condiciones del diseño de experimentos arrojada en Minitab 14

Factores: 6	Diseño Base: 6, 8	Resolución: III
Corridas: 24	Réplicas: 3	Fracción: 1/8
Bloques: 1	Puntos centrales (total): 0	

NOTA: Algunos efectos principales se confunden con interacciones de dos factores.

Generadores del diseño: D = AB, E = AC, F = BC

Sólo se consideró efectos principales y algunas interacciones importantes, por el tipo de resolución. En la Tabla 7 se muestra las estructuras de las alias. Dos efectos estimados por la misma secuencia de signos se conocen como alias, es decir que son los efectos que tienen el mismo contraste.

Tabla 7. Estructura de alias

I + ABD + ACE + BCF + DEF + ABEF + ACDF + BCDE

A + BD + CE + BEF + CDF + ABCF + ADEF + ABCDE
 B + AD + CF + AEF + CDE + ABCE + BDEF + ABCDF
 C + AE + BF + ADF + BDE + ABCD + CDEF + ABCEF
 D + AB + EF + ACF + BCE + ACDE + BCDF + ABDEF
 E + AC + DF + ABF + BCD + ABDE + BCEF + ACDEF
 F + BC + DE + ABE + ACD + ABDF + ACEF + BCDEF
AF + BE + CD + ABC + ADE + BDF + CEF + ABCDEF

Dos efectos estimados por la misma secuencia de signos se conocen como alias. Es decir que son los efectos que tienen el mismo contraste.

En la Tabla 8 se puede observar el arreglo de las corridas con 3 réplicas de forma aleatoria, en donde arroja el mejor arreglo para llevar a cabo la experimentación.

Se puede observar que son 6 factores donde:

A ⇒ Concentración inicial de F^- (mg/L), expresado como $[F^-]_i$

B ⇒ Tiempo (horas)

C ⇒ Velocidad de agitación (rpm)

D ⇒ pH

E ⇒ Temperatura ($^{\circ}C$)

F ⇒ Relación $[Ca^{2+}, Ba^{2+}, PO_4^{3-}] / [F^-]$

Y como respuesta es el porcentaje de remoción de flúor en la sosa real.

Tabla 8. Arreglo del diseño factorial fraccionado con 3 réplicas

No. de experimento	A	B	C	D	E	F	Respuesta (% remoción)
1	-1	-1	-1	1	1	1	
2	1	-1	-1	-1	-1	1	
3	-1	1	-1	-1	1	-1	
4	1	1	-1	1	-1	-1	
5	-1	-1	1	1	-1	-1	
6	1	-1	1	-1	1	-1	
7	-1	1	1	-1	-1	1	
8	1	1	1	1	1	1	
9	-1	-1	-1	1	1	1	
10	1	-1	-1	-1	-1	1	
11	-1	1	-1	-1	1	-1	
12	1	1	-1	1	-1	-1	
13	-1	-1	1	1	-1	-1	
14	1	-1	1	-1	1	-1	
15	-1	1	1	-1	-1	1	
16	1	1	1	1	1	1	
17	-1	-1	-1	1	1	1	
18	1	-1	-1	-1	-1	1	
19	-1	1	-1	-1	1	-1	
20	1	1	-1	1	-1	-1	
21	-1	-1	1	1	-1	-1	
22	1	-1	1	-1	1	-1	
23	-1	1	1	-1	-1	1	
24	1	1	1	1	1	1	

Este mismo arreglo también fue el que arrojó para la adición de iones calcio y de iones bario, aunque en la matriz alimentada fue un poco diferente la concentración inicial de flúor con respecto a la adición combinada de iones calcio y fosfato, así también la relación molar. La siguiente matriz es la que se alimentó para los iones calcio y bario.

Tabla 9. Matriz de alimentación (iones calcio y bario)

Niveles	[F ⁻] _i	Tiempo	rpm	pH	Temperatura	Relación M
+1	25.75	1	200	6	20	3:1
-1	37.50	4	400	12	40	5:1

Se contemplaron los mismos factores para la adición de iones calcio y de iones bario, la matriz alimentada fue similar en ambos casos, y arrojó el mismo arreglo de la Tabla 8 para los 3 casos (adición en combinación iones calcio-fosfato, adición de iones calcio y adición de iones bario).

3.8 Método de análisis de flúor en agua y soluciones de hidróxido de sodio

El método colorimétrico SPANDS adaptado a métodos estándar para análisis de agua y aguas residuales, 4500-F B&D, fue utilizado para medir las concentraciones de flúor en el agua subterránea y en las soluciones de hidróxido de sodio. Está basado entre la reacción del flúor y el zirconilo del complejo Zr⁴⁺ Spands formando otro anión complejo incoloro (ZrF₆²⁻). Al aumentar el contenido de flúor, la intensidad del color disminuye. Siendo la absorbancias inversamente proporcional a la concentración de flúor [41,42]. La concentración de flúor es medida usando un espectrofotómetro en 580 nanómetros. Este método tiene un rango analítico lineal de 0 a 2 mg/L.

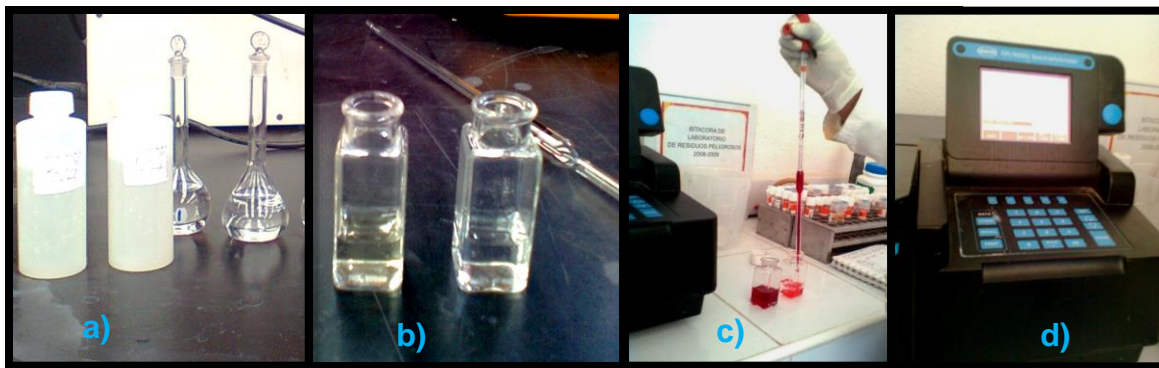


Figura 22. Procedimiento de medición de concentración de flúor

- a) Las muestras de agua y soluciones de hidróxido de sodio con flúor se mantienen en frascos de polietileno, y para determinar su concentración se deben diluir en un rango de 0 a 2 mg de F⁻/L.
- b) Se coloca 10 mL de agua desionizada en una celda de cuarzo para el blanco y en otras se toman 10 mL de cada una de las muestras ya diluidas.
- c) Se adiciona 2 mL de reactivo a cada una de las celdas y se agitan para que reaccionen durante 1 minuto.
- d) Se coloca el blanco en el equipo (Espectrofotómetro Hach 4000) Y posteriormente las muestras para tomar las lecturas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

CONCLUSIONES

Del presente trabajo se concluye que las soluciones sintéticas de sosa tienen mayores porcentajes de remoción respecto a las soluciones reales de sosa, por lo que cuando se realicen experimentos con sosa sintética se deberá de realizar un ajuste para relacionar los resultados con soluciones de sosa real, considerando que el agua de subterránea o de pozo, contienen ciertas impurezas tales como carbonatos y trazas de calcio y magnesio, que interfieren en las reacciones para remover el flúor de la sosa.

El efecto de los factores respecto a la eficiencia de remoción para el caso de la adición de $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$ sigue el siguiente orden:

Tiempo > pH > concentración inicial de flúor > Relación molar >> Temperatura > Interacción concentración inicial de flúor/Relación molar > Agitación.

Para el caso de la adición de CaCl_2 sigue el siguiente orden:

Concentración inicial de flúor >> pH > Interacción concentración inicial de flúor/Relación molar > Relación molar > Tiempo > Temperatura > Agitación.

Y para el caso de la adición de BaCl_2 sigue el siguiente orden:

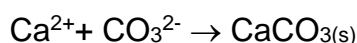
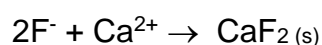
Concentración inicial de flúor >> pH > Agitación > Relación molar > Interacción concentración inicial de flúor/Relación molar > Tiempo > Temperatura.

Las reacciones que se llevaron a cabo en los sistemas estudiados son las siguientes:

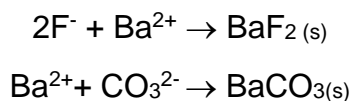
Para el caso de $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$ se tiene la siguiente reacción:



Para el caso de CaCl_2 se tiene la siguiente reacción:



Y para el caso de BaCl₂ se cumple la siguiente reacción:



Se analizó por difracción de rayos X para determinar el compuesto formado el cual resultó ser en un 99.5 % la fluoroapatita, de acuerdo a la reacción planteada en la hipótesis se pudo comprobar la presencia de este compuesto en el precipitado.

Con iones calcio el factor con mayor efecto fue la concentración inicial de flúor, el pH, una interacción entre la concentración inicial y la relación molar, ambos factores de esta interacción son contemplados como factores con influencia en la reacción entre el cloruro de calcio y flúor, otro factor que tuvo un efecto fue la relación molar y por último el tiempo. El tiempo es un factor determinante para llevarse a cabo la completa reacción y para la formación de los precipitados, de acuerdo a las gráficas la relación molar puede ser en niveles altos y bajos, también se caracterizó el precipitado (cristales blancos), notándose la presencia de fluorita y carbonato de calcio.

Con iones bario el factor que tuvo mayor efecto fue la concentración inicial de flúor, ya que a mayor concentración inicial de flúor en un tiempo de 4 horas se dió el mayor porcentaje de remoción. La solubilidad del cloruro de bario afectó su desplazamiento de la fase líquida a la fase de la sosa, siendo que el cloruro de bario tiene menor solubilidad con respecto a los otros compuestos adicionados ya que sólo removió alrededor de un 30 % de flúor a 40 °C. El precipitado analizado por difracción de rayos X, ayudó a identificar el fluoruro de bario y se comprobó la hipótesis planteada de acuerdo a la reacción y se redujo en un 30 % la concentración de flúor en la sosa.

Se observó en esta segunda etapa que siendo la concentración alta de flúor en la sosa también tiene una concentración de iones carbonato, y las condiciones del diseño propician a que se lleve a cabo la reacción con los cationes calcio o bario, formando así carbonato de calcio o bario.

La adición de $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$ en forma sólida demostró dar mejores resultados que la adición de $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$ en forma de solución, respecto a la eficiencia de remoción de flúor. La velocidad con la que se llevó a cabo la reacción fue mayor en esta experimentación, comparada con la adición de iones calcio ó bario. Ocurrió rápidamente la formación del precipitado formando así la fluoarapatita. Se llevó a cabo un proceso de adsorción del flúor en un centro activo de las partículas sólidas seguida de una reacción superficial donde participa el flúor adsorbido para que llegue al centro activo.

En los tres sistemas los factores tuvieron efectos diferentes y el único factor que tienen en común los sistemas fue la concentración inicial de flúor.

En los casos estudiados se determinó que tanto en la sosa real como en la sintética, y en adición sólida como en solución, las eficiencias de remoción con cloruro de calcio y fosfato de potasio dibásico son los compuestos que alcanzaron el mayor porcentaje de remoción de flúor en la sosa, de ahí el compuesto que sigue en remover el flúor de la sosa es el cloruro de calcio y por último el cloruro de bario.

PERSPECTIVAS

PERSPECTIVAS

- ♣ Realizar nuevos experimentos con la sosa real estableciendo nuevas condiciones, es decir tomando en cuenta sólo los factores que tuvieron un mayor efecto en la remoción de flúor en las experimentaciones realizadas.
- ♣ Caracterizar los precipitados ya que se puede realizar un análisis adicional al de difracción de rayos X, contemplando un microanálisis composicional para determinar elementos del precipitado con microscopía electrónica de barrido -Espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS).
- ♣ Realizar pruebas de regeneración del carbón de hueso granular con la sosa tratada, con el fin de probar la efectividad en el proceso de regeneración.
- ♣ Realizar una caracterización del agua tratada después de utilizar el carbón regenerado con sosa tratada, para descartar compuestos y/o concentraciones de estos que puedan poner en riesgo la salud humana y seres vivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Centro panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del ambiente, Guía para el mejoramiento de la calidad del agua a nivel casero, 2005. Perú, Lima.
- [2] Cordero Ch. (1972). Remoción parcial de fluoruros del agua potable. Consultor OPS/OMS.
- [3] Trejo R., Bonilla A. (2001). Exposición a fluoruros del agua potable en la ciudad de Aguascalientes, México. Revista Panamericana de Salud Pública 10(3), 108-113.
- [4] Sánchez S., Pontigo A., Ponce E, Ugalde J. (2004). Fluorosis dental en adolescentes de tres comunidades del estado de Querétaro. Revista Mexicana de Pediatría 71(1), 5-9.
- [5] Obasi U. (1983). Evaluation of an activated alumina sorption system for removal of fluoride from water. Thesis of Master of Science in Chemical Engineering, Texas Tech University.
- [6] Shrikant P., Nitin I. (2012). Studies on defluoridation- a critical review. Journal of Engineering Research and Studies 3, 111-119.
- [7] Díaz F. (1996). Los residuos peligrosos en México. Evaluación del riesgo para la salud. Ensayo. Salud Pública Mexicana 38, 280-291.
- [8] Hawley G. (1992). Diccionario de química y de productos químicos. Ediciones omega.
- [9] Valenzuela L., Ramírez J., Sol A., Reyes J. (2010). Alternativas para la Eliminación Doméstica de Flúor en el Agua de Consumo Humano. Información Tecnológica 22(2), 201.

[10] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. (1996). Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México, DF: Diario Oficial de la Federación.

[11] Rivera M. (2010). Remoción de fluoruros del agua mediante un sistema electroquímico. IMTA-SEMARNAT.

[12] García M., Sosa M., Rodríguez I., Cangas R. (2002). Sistema de vigilancia de fluoruro en aguas de consumo en Cuba. Revista Cubana High Epidemiol, 40(2), 136-42.

[13] <http://www.drinking-water.org/html/es/Treatment/Fluoride-Contamination.html>

[14] Feenstra L., Vasak L., Griffioen J. (2007). Fluoride in groundwater: Overview and evaluation of removal methods. International groundwater resources assessment centre. Report nr. SP 2007-1.

[15] Ruiz C., Luque O., Rodríguez O., Alarcón M. (2006). Desarrollo de un sistema de tratamiento para la remoción de flúor del agua mediante el uso de vetiver *Vetiveria zizanioides* L., en Guarataro, Yaracuy, Venezuela.

[16] González M. (2009). Estudio de la celda electroquímica sobre la remoción de fluoruros en el agua para consumo doméstico del estado de Aguascalientes. Tesis en Tecnología Avanzada. Instituto Tecnológico Nacional. Centro de Investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada unidad legaría.

[17] Zhu J. et al. (2006). Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process. Journal of Separation and Purification Technology 56, 184–191.

[18] Behbahani M et al. (2011). Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology. *Journal of Desalination* 271, 209-218.

[19] Muñiz F. (2005). Fluorosis en el Agua Potable, problemática y soluciones. Informe 2005 INTERAPAS.

[20] ENOHSA Ente Nacional de Obras Hídricas de Saneamiento. Fundamentación. Remoción de flúor / Cap. VIII – 5, 2.

[21] Piñeda H, Reartes N., Sereno S., Frangie S. y Bologna C., Sereno L. (2008). Eliminación de fluoruros utilizando Hidroxiapatita.

[22] Recognized Treatment Techniques for Meeting Drinking Water Regulations for The Reduction Of Fluoride From Drinking Water Supplies Using Point-of-Use/Point-of-Entry Devices And Systems. (2005). Technical Application bulletin USA.

[23] Kaseva M. E. (2006). Optimization of regenerated bone char for fluoride removal in drinking water: a case study in Tanzania. *Journal of Water and Health*.

[24] Bommaraju T.V., Sokol O. and Sokol E. (2007). Brine Electrolysis, Process Technology Optimization. *Electrochemistry Encyclopedia*, USA.

[25] Kawasaki S. et al. (1973). Method for purification of sodium hydroxide. Patent Number 3,922,154.

[26] Noyes R. (1991). Handbook of Pollution Control Processes. Library of Congress Cataloging, 230.

[27] Kust R., Srendra K. (1995). Fluoride Removal System. Patent Number 5,403.495.

[28] Espigares M., Pérez J. Precipitación química ablandamiento del agua, 6.

[29] Tafu M., Hohji T. 2006. Reaction between calcium phosphate and fluoride in phosphogypsum. *Journal of the European Ceramic Society* 26, 767–770.

[30] <http://www.bookrags.com/research/coprecipitation-enve-01/>

[31] Coprecipitated. (2010). *The Great Soviet Encyclopedia*. The Gale Group. 3rd Edition (1970-1979).

[32] KwangBok Y. (2004). Ceria–zirconia oxide high temperature desulfurization sorbent. A Dissertation Submitted to the Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College. Requirements for the degree of Doctor of Philosophy In The Gordon A. and Mary Cain Department of Chemical Engineering.

[33] <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+WQ+E-2010-6023+0+DOC+XML+V0//ES>

[34] <http://www.educarchile.cl/Portal.Base/Web/VerContenido.aspx?ID=185413>

[35] Piñón M., Pérez A., Talamás R. y Bautista R. (2002). Reutilización del hidróxido de sodio (NaOH 0.5%) en el proceso de adsorción en alúmina activada para la disminución de flúor en agua potable.

[36] Patil S., Ingole N. (2012). Studies on defluoridation-A critical review. *Journal of engineering Research and studies* 3(1), 111-119.

[37] Burton J. (2008). Bone Chemistry and trace element analysis. Cap. 14. Biological Anthropology of the Human Skeleton, Second Edition. Edited by M. Anne Katzenberg and Shelley R.

[38] Montgomery C.D. (2001). Design and analysis of Experiments, fifth Edition, Arizona State University.

[39] <http://es.scribd.com/doc/111283484/disenio-factorial>

[40] Valenzuela V. (2010). Análisis de los resultados de un diseño factorial con datos faltantes. Tesis de master Interuniversitario en Estadística e Investigación Operativa.

[41] NMX-AA-077-SCFI-2001. Análisis de aguas - Determinación de fluoruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas (cancela a la NMX-AA-077-1982)

[42] Fluoride in Drinking Water. (2009). Guidline Technical Document. Report of Committee on Drinking Water. Canadá.

[43] Brunt. R., Vasak L., Griffioen J. (2004). Fluoride in groundwater: Probability of occurrence of excessive concentration on global scale. International groundwater resources assessment centre Report nr. SP 2004-2.

[44] Isarbe L., Viles E., Alvarez M., Tanco M. Aplicación del Diseño de Experimentos (DOE) para la mejora de procesos, Universidad de Navarra, San Sebastián, España.

ANEXOS

A1 Curvas de calibración para medición de agua

Tabla A-1. Lecturas de patrones para curvas de calibración

Patrón (mg/L)	HACH	ABS	Lectura (mg/L)
0.25	0.26	-0.108	0.285244
0.5	0.49	-0.212	0.528906
0.75	0.71	-0.317	0.761974
1	0.93	-0.42	0.995042
1.25	1.17	-0.515	1.249298
1.5	1.44	-0.618	1.535336
1.75	1.67	-0.697	1.778998
2	1.9	-0.763	2.02266

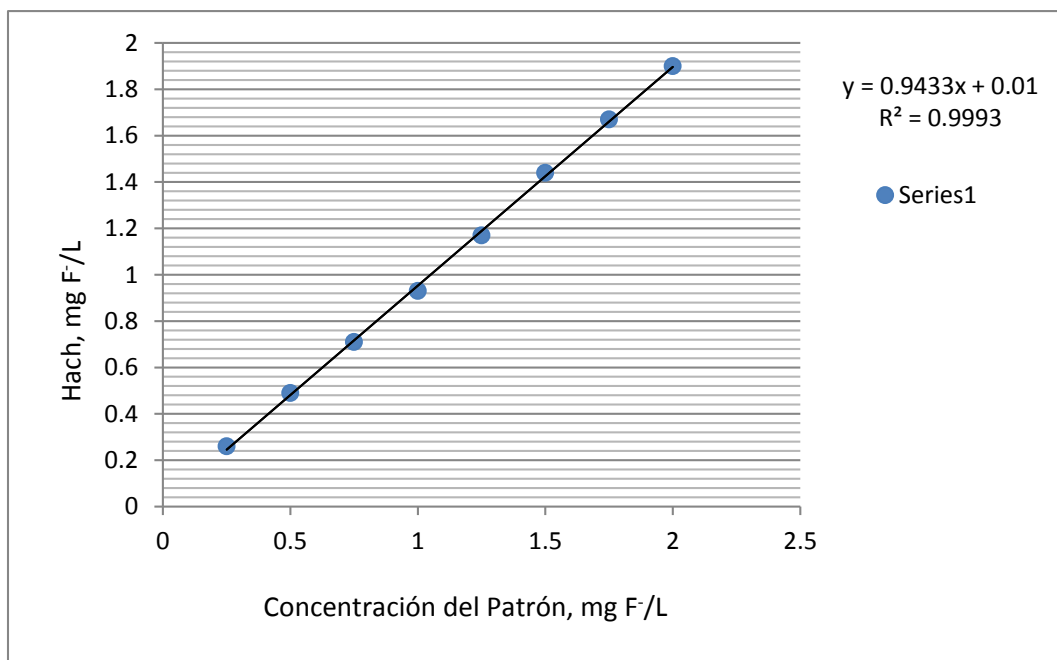


Figura A-1. Curva de calibración para flúor

La siguiente gráfica nos muestra la concentración del patrón vs. absorbancias.

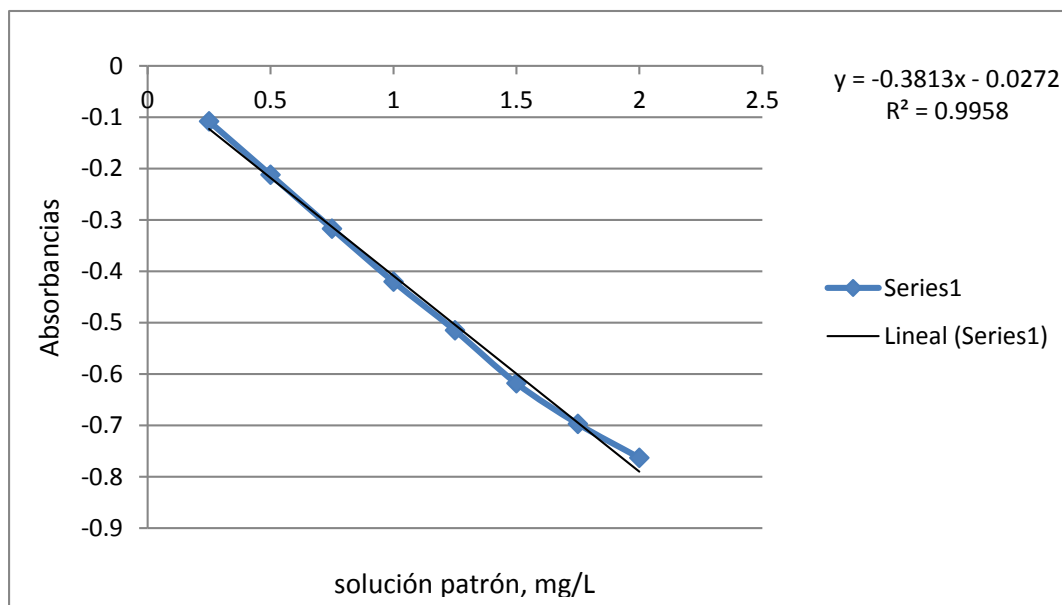


Figura A-2. Curva de calibración con lecturas de absorbancias de flúor

A2 Medición de cloro en agua

Se midió cloro en agua desionizada, en la muestra de agua de pozo y en agua potable:

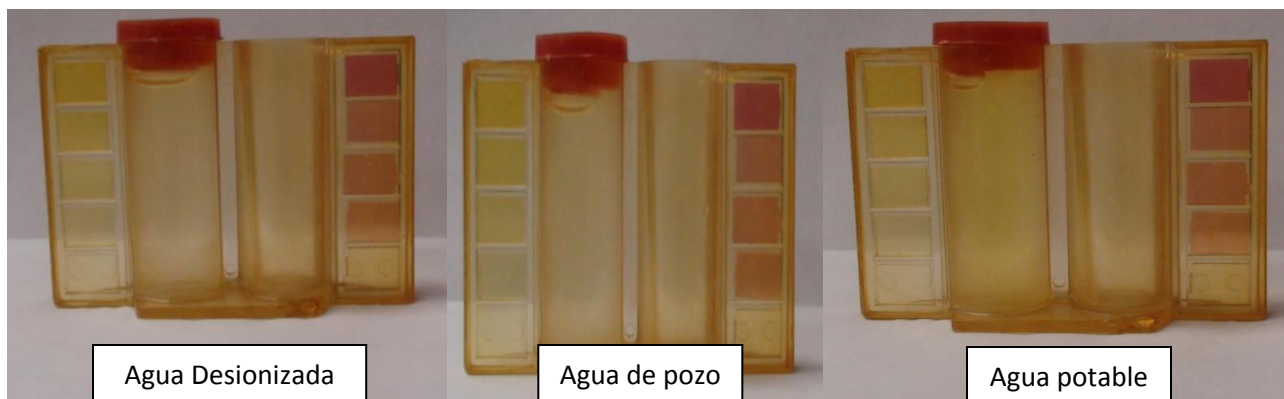


Figura A-3. Medición de cloro

Se vació en contenido de las celdas en vasos de precipitados para apreciar la coloración de estos.



Figura A-4. Aguas. Izq. Agua desionizada, centro: agua del pozo y derecha: agua potable

En el agua desionizada no se mostró ninguna coloración y en el agua de pozo solo se veía una tenue coloración amarilla y en la potable si se tornó amarilla.

También se midió el cloro con DPD en el agua de pozo, se agrega esta sal a 25 mL de muestra y si la muestra contiene cloro cambia la coloración a un tono morado o rosa.

Se tomó un volumen de 25 mL en un matraz y se adicionó esta sal y la muestra no presentó ninguna coloración.



Figura A-5. Reactivo DPD y tiras para medir cloro libre

También se midió el cloro con las tiras Hach de las cuales se pudo ver lo siguiente: 0 ppm de cloro libre, 0 ppm de cloro total, 120 granos por galón (CaCO₃) y pH= 8.4

A3 Curvas de calibración para hidróxido de sodio con flúor

En las siguientes gráficas se muestran las curvas de calibración para el hidróxido de sodio a diferentes concentraciones de flúor, esto se realizó con el fin de verificar que la concentración hidróxido de sodio no tuviera interferencia en las lecturas de concentración de flúor.

Tabla A-2. Lecturas de patrones para curvas de calibración para hidróxido de sodio

Conc. Patrón (mg F/L)	0.05 % NaOH		0.10 % NaOH		0.15 % NaOH		0.20 % NaOH	
	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.
0.5	0.39	-0.156	0.46	-0.198	0.35	-0.136	0.4	-0.169
1	0.82	-0.363	0.91	-0.405	0.81	-0.355	0.89	-0.398
1.5	1.31	-0.565	1.4	-0.599	1.33	-0.57	1.31	-0.571
2	1.76	-0.711	1.82	-0.741	1.8	-0.73	1.9	-0.762

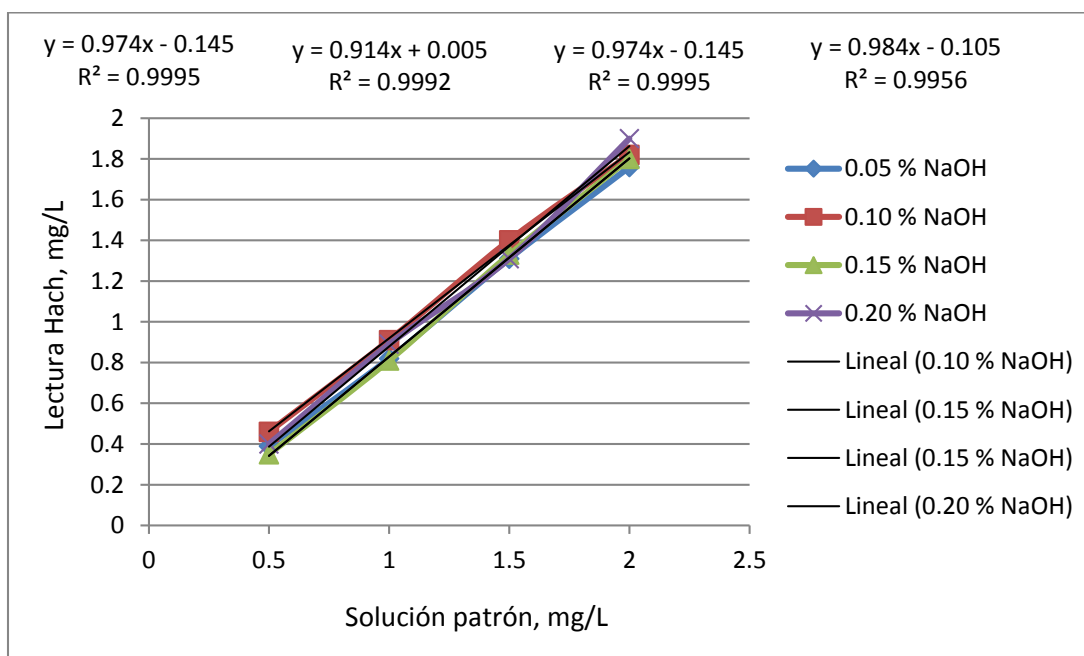


Figura A-6. Curva de calibración con soluciones patrón con NaOH/F⁻

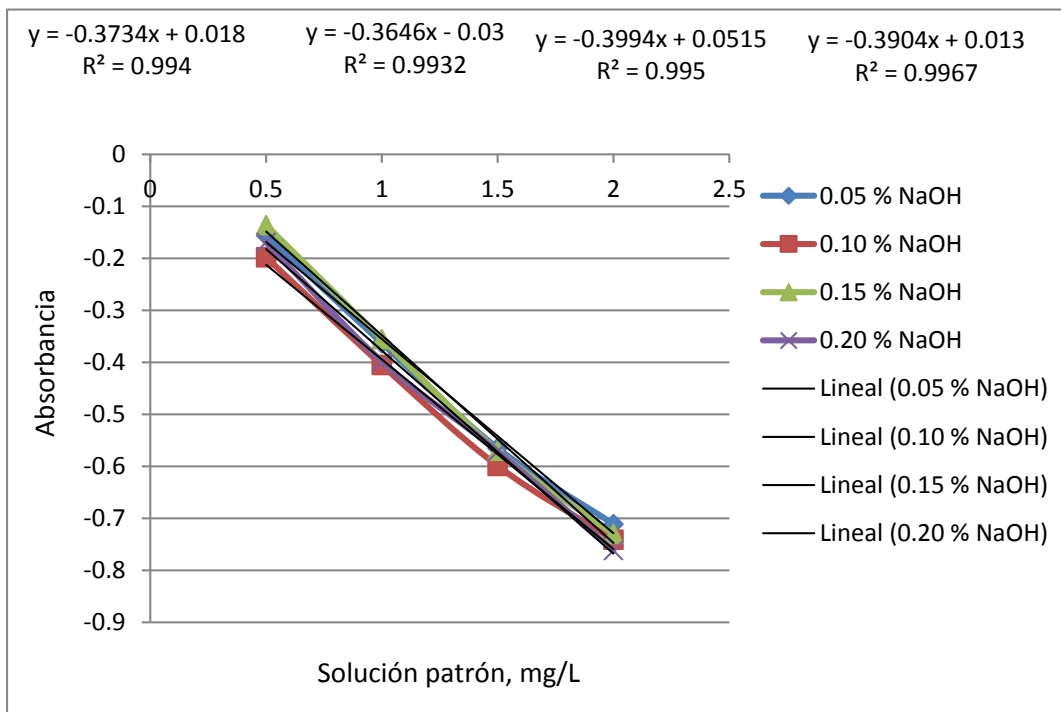


Figura A-7. Curva de calibración con absorbancias de NaOH/F⁻

A4 Preparación de hidróxido de sodio

Se preparó un volumen de 20 litros de hidróxido de sodio al 2 %. Se calculó el volumen que se tomó de una solución al 50 %. Utilizando la siguiente ecuación:

$$V_i C_i = V_f C_f$$

$$V_f = \frac{V_i C_i}{C_f} = \frac{(20 \text{ L})(0.02)}{1.5 \frac{\text{kg}}{\text{L}} (0.5)} = 0.533 \text{ L}$$

Después de realizar el tratamiento del agua se regeneró con la solución de hidróxido de sodio al 2 %, y se tomó muestra de esta sosa al final de la regeneración.

A5 Determinación de la concentración del hidróxido de sodio

Cuando se regenera el carbón de hueso granular en la columna su concentración disminuye ya que se diluye con el resto del agua que queda en la columna.

Se tomó sosa de la primera regeneración para determinar su concentración. Se pesó por triplicado biftalato de potasio entre 0.30 y 0.35 g, esta cantidad pesada se disolvió con 25 mL de agua desionizada y se valoró con la sosa que se tomó de la 1ª regeneración.

Se agregan de 3 a 5 gotas de fenolftaleína y después se titula con la sosa.

1. 0.3106 g de biftalato de potasio se gastó 3.1 ml de NaOH.
2. 0.3010 g de biftalato de potasio se gastó 3.1 ml de NaOH.
3. 0.3073 g de biftalato de potasio se gastó 3.1 ml de NaOH

El peso equivalente del biftalato de potasio es de 204.22 ± 0.01 g/Eqv

Concentración de NaOH en primera regeneración

$$N = \frac{\text{peso}_{\text{Biftalato}}(g)}{PE_{\text{biftalato}}\left(\frac{g}{\text{Eqv}}\right)} \frac{10^3\left(\frac{mL}{L}\right)}{Vol_{\text{NaOH}}(mL)}$$

Para la primera alícuota

$$= \frac{0.3106 g}{204.22 \left(\frac{g}{\text{Eqv}}\right)} \frac{10^3\left(\frac{mL}{L}\right)}{3.1(mL)} = 0.49 N$$

Para la segunda alícuota

$$N = \frac{0.3010 g}{204.22 \left(\frac{g}{\text{Eqv}}\right)} \frac{10^3\left(\frac{mL}{L}\right)}{3.1(mL)} = 0.4754 N$$

Para la tercera alícuota

$$N = \frac{0.3073 \text{ g}}{204.22 \left(\frac{\text{g}}{\text{Eqv}}\right)} \frac{10^3 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}}\right)}{3.1(\text{mL})} = 0.4854 \text{ N}$$

Obteniendo un promedio de las 3 alícuotas se tiene: 0.4836 N, que en porcentaje fue de 1.24 % en NaOH. Se pudo apreciar como disminuía su concentración en el proceso de regeneración.



Figura A-8. Valoración del NaOH utilizado en el proceso de regeneración

Se repitió varias veces la misma metodología anterior para determinar la concentración de la sosa durante el proceso de regeneración.

A6 Cálculos de efectos de los factores

Tabla A-3. Cálculo de efectos de los factores en adición de calcio y fosfato

Corrida	A	B	C	D=AB	E=AC	F=BC	% Remoción
1	-1	-1	-1	1	1	1	30.2
2	1	-1	-1	-1	-1	1	44.2
3	-1	1	-1	-1	1	-1	68.8
4	1	1	-1	1	-1	-1	6.9
5	-1	-1	1	1	-1	-1	24.0
6	1	-1	1	-1	1	-1	22.6
7	-1	1	1	-1	-1	1	82.0
8	1	1	1	1	1	1	62.0
9	-1	-1	-1	1	1	1	33.2
10	1	-1	-1	-1	-1	1	38.2
11	-1	1	-1	-1	1	-1	66.1
12	1	1	-1	1	-1	-1	48.2
13	-1	-1	1	1	-1	-1	13.3
14	1	-1	1	-1	1	-1	30.5
15	-1	1	1	-1	-1	1	82.0
16	1	1	1	1	1	1	34.4
17	-1	-1	-1	1	1	1	33.2
18	1	-1	-1	-1	-1	1	34.4
19	-1	1	-1	-1	1	-1	66.1
20	1	1	-1	1	-1	-1	44.2
21	-1	-1	1	1	-1	-1	21.3
22	1	-1	1	-1	1	-1	22.6
23	-1	1	1	-1	-1	1	82.0
24	1	1	1	1	1	1	30.5
Contraste	-61.17	108.50	-2.17	-86.03	-6.83	50.57	
Efecto	-15.29	27.13	-0.54	-21.51	-1.71	12.64	
suma de cuadrados	467.67	1471.53	0.59	925.22	5.84	319.62	
Coficiente de regresión	-7.65	13.56	-0.27	-10.75	-0.85	6.32	
promedio global							42.5

* Existe un valor para el efecto de la interacción A*F de -1.19, siendo este valor no significativo se considera que esta interacción no afecta porque no contiene un factor principal.

Cálculo de efectos

$$l = [2(\text{contraste})]/N = \text{contraste}/(N/2) \text{ donde } N = 2^3 = 8$$

Donde:

N= no. De las corridas,

k= Número de factores, en este caso son 6 (A,B,C,D,E y F) y

p= generadores, (las interacciones que se generan de factores unidos, ejemplo: como se tiene 6 factores, I=ABC tiene 3 generadores D = AB, E = AC y F = BC)

$$\text{Efecto A} \rightarrow l_A = [\text{contraste}]/(8/2)$$

$$\text{Efecto A} \rightarrow l_A = [-30.2+44.2-68.8+6.9-24.0+22.6-82.0+62.0-33.2+38.2-66.1+48.2-13.3+30.5-82.0+34.4-33.2+34.4-66.1+44.2-21.3+22.6-82.0+30.5]/[4] = -61.17 / 4 = -16.62$$

Y así sucesivamente de esta forma se calculan los efectos de cada uno con sus respectivos signos tomados del diseño.

Cálculo de suma de cuadrados

Ejemplo para obtener la SSA

$$SSA = [\text{contraste A}]^2/N$$

$$SSA = (-61.17)^2/8 = 467.7$$

Y así sucesivamente se siguen calculando los coeficientes de regresión.

Es útil utilizar un software en este tipo de cálculos y análisis de datos, ya que por la cantidad de datos que se generan se recurrió a utilizar el software Minitab.