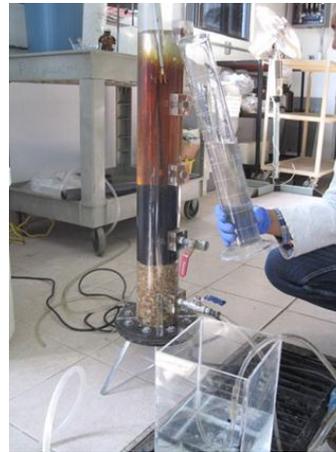


Análisis técnico económico de tecnologías para remoción de fluoruros 2ª parte y evaluación de riesgos a la salud por exposición a fluoruros presentes en agua

Proyecto interno TC1203.1

Informe final



COORDINACIÓN DE TRATAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA

SUBCOORDINACIÓN DE POTABILIZACIÓN

Autores:

M. en I. María de Lourdes Rivera Huerta
M. en C. Juana Enriqueta Cortés Muñoz
Dra. Alejandra Martín Domínguez
M. en I. César G. Calderón Mólgora
M en A. Leticia Montellano Palacios
M. en C. Sara Pérez Castrejón

Colaboradores:

M. en C. Fabián Almazán García
Biol. Areli Gómez Rojas
I. Q. José de Jesús Linares Ocampo

RESUMEN

En México, la fluorosis dental es una afección que tiene una prevalencia importante en las zonas donde la cantidad de flúor en el agua de consumo humano sobrepasa a 1.5 ppm (Aguascalientes, Chihuahua, Durango, San Luis Potosí, Hidalgo, Jalisco, Estado de México, Puebla, Sonora, Tamaulipas, Baja California, Guanajuato). La relevancia de este problema no solo se relaciona con su repercusión en los aspectos estéticos, sino además involucra las alteraciones físico-químicas del diente en desarrollo, posible neurotoxicidad y disrupción en el sistema hormonal.

Asimismo, en el país hay regiones en donde la concentración de flúor en el agua puede ser considerada dentro de la normativa nacional e internacional y sin embargo, existe fluorosis. Por este motivo, se han propuesto diversas teorías según las cuales hay otros factores de riesgo, entre los que destacan el consumo de alimentos o de sustancias con fluoruros, el estado de nutrición, la temperatura de la zona y la altitud. Tal es el caso de la fluorosis dental en habitantes del municipio de Tula de Allende y otras localidades en el estado de Hidalgo.

De aquí se deriva la necesidad de llevar a cabo un estudio de evaluación de riesgos a la salud, asociado al contenido de fluoruros en el agua para uso y consumo humano, y para esto se seleccionó una zona, como el Valle del Mezquital, que no se encuentra localizada en el “cinturón de fluoruros” del país, pero que presenta problemas por este contaminantes y además en la que el acuífero se recarga con agua residual utilizada en el riego agrícola. Asimismo, es necesario contar con alternativas de tratamiento de agua para su potabilización acordes a las condiciones de las diferentes regiones del país.

Por lo anterior, el presente estudio tuvo como finalidad: a) mediante la aplicación de una metodología de evaluación de riesgos, caracterizar los riesgos a la salud asociados con la ingestión de flúor a través de agua de consumo humano y, b) escalar a nivel semipiloto las tecnologías de adsorción de flúor en agua para analizar los costos.

Estudio de evaluación de riesgos a la salud

De la revisión y análisis de literatura se concluye que los beneficios y toxicidad de los fluoruros sobre el tejido óseo y en particular los dientes, se encuentra bien documentada. La fluorosis dental es un problema endémico de salud pública que afecta a la población infantil y adolescente de varias regiones del mundo. Esta alteración se puede observar desde manchas

que van de un color blanquecino hasta manchas de color café oscuro y, en casos graves, existe pérdida del esmalte dentario, por lo que el problema va más allá de la estética.

En el presente estudio se evaluó la exposición a fluoruros a través del consumo de agua en 1063 mujeres y hombres residentes de 11 municipios del Valle del Mezquital: Ajacuba, Atitalaquia, Atotonilco de Tula, Chilcuautla, Ixmiquilpan de Juárez, Progreso de Obregón, Tepetitlán, Tetepango, Tezontepac, Tlahuelilpan, Tlaxcoapan y Tula de Allende.

De acuerdo con la encuesta, el tipo de agua que los participantes prefieren para beber es la de garrafón o embotellada, solamente 257 ingieren agua de la red de distribución y 47 beben agua de la llave y de garrafón. Esto ocurre porque a la gente no le gusta el sabor del agua de la llave, porque no hay servicio continuo de agua, o bien porque no confían en la calidad de la misma.

Con excepción de la fuente de abastecimiento en Tetepango, la población de los municipios incluidos en el estudio consumen agua cuya concentración de flúor como fluoruro se encuentra por arriba de 0.7 mg/L, considerado óptimo para una buena salud bucal de acuerdo con la SSA [2006]; además de este municipio, solamente en Ajacuba y Tepetitlán se cumple con el límite máximo permisible de 1.5 mg/L establecido en la modificación a la NOM-127-SSA1-1994, por lo que la población de otros municipios está potencialmente expuesta a altas concentraciones de fluoruros.

La principal contribución a la carga corporal de fluoruros en el organismo, se debe en este caso al agua que ingiere la población directamente y al agua con la cual preparan los alimentos y bebidas en el hogar, pues la dosis crónica diaria (mg/kg/d) depende del volumen de agua ingerido y de la concentración de fluoruros en la misma, en cualquier caso dicha dosis no debe ser superior a 0.04 mg/kg/d.

Cocientes de riesgo promedio para efectos no cáncer, superiores a la unidad, asociados con el consumo de agua de bebida y preparación de alimentos, así como a tés y bebidas envasadas, se obtuvieron para los municipios de Chilcuautla (1.52), Ixmiquilpan (1.24), Progreso (1.17) y Tula (2.59).

Para la muestra total, el cociente y el índice de peligro son superiores a la unidad, de tal manera que lo importante es dar tratamiento al agua para su potabilización, de hecho la evaluación de diferencias entre grupos llevan a la misma conclusión.

Entre municipios hubo diferencias estadísticamente significativas (probabilidad <0.05) en el volumen de agua que ingiere la población (muestra) y como consecuencia en la dosis de fluoruros ingerido y los índices de peligro.

También hubo diferencias estadísticamente significativas en los cocientes de peligro de acuerdo con el tipo de agua. El índice de peligro para los voluntarios que consumen solamente agua de la red pública de distribución es de 2.29 vs 1.68 para los que consumen agua de la red y de garrafón/embotellada y es aproximadamente tres veces superior al de los voluntarios que sólo consumen agua de garrafón o embotellada.

De las variables relacionadas con el estatus de salud de los voluntarios entrevistados, solamente se obtuvo diferencia significativa (chi cuadrada de 5.39 y probabilidad 0.0203) para alteraciones del sueño con respecto al índice de peligro.

De acuerdo con la literatura y tomando en cuenta los cocientes de peligro estimados para los municipios del Valle del Mezquital, se considera que el agua debe contener entre 0.7 y 1.2 mg/L de fluoruros por lo tanto se debería analizar con mayor detalle la distribución de sal fluorada.

Tecnologías de remoción de fluoruros

En lo que se refiere al análisis de tecnologías de remoción de fluoruros, el estudio se desarrolló con agua de origen subterráneo proveniente de un pozo de la ciudad de Celaya, algunas de las características sobresalientes del agua son: fluoruros = 2.5 mg/L, sílice reactiva = 84 mg/L, sulfatos = 62 mg/L y dureza total = 121 mg/L como CaCO_3 .

En la primera parte de este estudio (Proyecto TC1108.1) se identificaron mediante pruebas de adsorción en lotes al carbón de hueso y a la alúmina activada como los mejores adsorbentes de fluoruros de un grupo de cuatro materiales seleccionados previamente con base a una revisión de literatura especializada.

En esta segunda parte del estudio, utilizando el mismo tipo de agua y en pruebas a flujo continuo con columnas a escala laboratorio y semi piloto, se observó que el pH del agua sometida a tratamiento es crítica para determinar la eficiencia del sistema, ambos adsorbentes presentan mayores eficiencias a valores de pH ácidos, sin embargo la estabilidad del adsorbente al ácido limita su uso a pH igual o mayor a seis. Otra variable importante para el proceso de adsorción es el tiempo de contacto de lecho vacío (TCLV), se observó que la

adsorción de fluoruros en carbón de hueso requiere un tiempo de contacto mayor que la alúmina activada.

Con columnas a escala laboratorio y condiciones óptimas de estos dos parámetros, un metro cúbico de carbón de hueso puede tratar 1313 m³ de agua y la alúmina activada 1302 m³, antes de sobrepasar el límite permitido por la NOM 127 SSA1 para fluoruros (1.5 mg/L), lo que indica que ambos medios tienen un desempeño similar para la calidad de agua con la que se realizó el estudio.

Los dos medios adsorbentes se pueden regenerar con soluciones de hidróxido de sodio. El carbón de hueso pierde el 30% de su capacidad de adsorción después de cinco regeneraciones; la alúmina activada después del mismo número de regeneraciones pierde sólo el 25%.

Por otro lado, se llevaron a cabo pruebas con membranas de nanofiltración de rechazo nominal de 70% (como NaCl), en este caso se observó una eficiencia de remoción de fluoruros de 25.5%, sin embargo dada la concentración inicial de este ion, la concentración final promedio (2.07 mg/L) no satisface la NOM-127-SSA1-1994. En una siguiente etapa se utilizó una membrana con rechazo nominal de 90% (como NaCl), en este caso la eficiencia de remoción de fluoruros fue del orden de 97%. La limitante que enfrentan los procesos de membrana para aplicarse en la región del bajío, es el alto contenido de sílice en el agua, ya que esto limita la recuperación de la misma.

Considerando reactivos para la regeneración y material adsorbente, para potabilizar agua con 10 mg/L de fluoruros, los costos de operación con carbón de hueso son de \$9.1/m³ y de \$12.9/m³ con alúmina activada. El costo de tratamiento para agua con 2.6 mg/L de fluoruros, empleando carbón de hueso, es de \$2.6/m³, en tanto que, mediante un diseño apropiado de nanofiltración el costo es de \$2.48/m³. Este último precio se refiere a un sistema en el que se mezcla agua cruda proveniente del pozo con el permeado de un equipo de nanofiltración para diluir la concentración del contaminante. El sistema debe tratar el 59% del caudal de la fuente de abastecimiento (agua cruda) mediante membranas de NF con rechazo nominal del 90% (como NaCl), y mezclar el agua permeada con el 49 % restante del caudal de agua cruda para obtener agua cuya concentración final de fluoruros sea menor que 1.5 mg/L. Sin embargo, debe considerarse la pérdida de agua por rechazo de la membrana que es aproximadamente el 20% del agua extraída.

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
2	OBJETIVOS.....	3
3	Evaluación de riesgos a la salud	4
3.1	Planteamiento del problema.....	4
3.2	Metodología	6
3.2.1	Obtención de la información en población.....	9
3.2.2	Determinación de fluoruros en agua de consumo, té, agua embotellada y bebidas edulcoradas.....	9
3.2.3	Determinación de la dosis diaria de flúor ingerido	10
3.2.4	Caracterización del peligro (evaluación de la toxicidad)	11
3.2.5	Caracterización del riesgo.....	12
3.2.6	Análisis de datos	13
3.3	Obtención de la información para el desarrollo de la evaluación de riesgos en el Valle del Mezquital	14
3.3.1	Localización	14
3.3.2	Clima.....	16
3.3.3	Acuífero del Valle del Mezquital	16
3.3.4	Aspectos demográficos.....	18
3.3.5	Servicios de salud en los municipios del Valle del Mezquital.....	19
3.3.6	Servicios básicos en la vivienda.....	21
3.3.7	Salud y educación.....	24
3.3.8	Transición epidemiológica.....	24
3.4	Identificación del peligro e Importancia económica del flúor	27
3.4.1	Geoquímica de los fluoruros.....	30
3.4.2	Estudios hidrogeoquímicos y de calidad del agua del acuífero del Valle del Mezquital.....	33

3.4.3	Transporte ambiental, distribución y transformación	33
3.4.4	Niveles ambientales	36
3.5	Efectos de los fluoruros sobre la salud humana	42
3.5.1	Farmacocinética.....	42
3.5.2	Efectos adversos a la salud humana.....	44
3.6	Evaluación de la exposición	50
3.6.1	Fuentes de exposición humana a fluoruros.....	50
3.6.2	Estándares y regulaciones para fluoruros en agua potable	51
3.6.3	Población potencialmente expuesta a niveles altos de fluoruros en el país.....	54
3.6.4	Volumen de agua ingerido por habitante por día	57
3.6.5	Fluoruros en el agua de abastecimiento, agua embotellada y bebidas edulcoradas 59	
3.7	Caracterización del riesgo.....	61
4	Metodos de remoción de fluoruros	65
4.1	Marco teórico	65
4.1.1	Adsorción.....	65
4.1.2	Isotermas	66
4.1.3	Columnas de lecho fijo.....	68
4.1.4	Columnas a pequeña escala.....	75
4.2	Metodología	79
4.2.1	Calidad del agua en estudio.....	79
4.2.2	Técnicas analíticas.....	79
4.2.3	Adsorbentes empleados y su caracterización	80
4.2.4	Pruebas de disolución del material adsorbente en función del pH.....	81
4.2.5	Determinación de los parámetros de operación	83
4.2.6	Operación de dos columnas en serie	88
4.2.7	Evaluación de la etapa de regeneración	88

4.2.8	Remoción de fluoruros por nanofiltración	94
4.3	Resultados	96
4.3.1	Carbón de hueso.....	96
4.3.2	Alúmina activada.....	133
4.3.3	Nanofiltración	157
4.3.4	Costos de tratamiento	159
5	CONCLUSIONES.....	166
6	BIBLIOGRAFÍA	169

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Paradigma de la evaluación de riesgos a la salud, incluyendo la formulación del problema [IPCS, 2010]	8
Tabla 3.2. Municipios que conforman el Valle del Mezquital en el estado de Hidalgo.....	15
Tabla 3.3. Concentración recomendada de fluoruros en agua para consumo, en función de la temperatura ambiental.....	16
Tabla 3.4. Disponibilidad de servicios básicos (%) en viviendas habitadas en la zona de estudio	22
Tabla 3.5. Participantes en la encuesta, servicio de agua entubada en el predio y sanitarios ...	23
Tabla 3.6. Principales problemas de salud identificados en la encuesta.....	26
Tabla 3.7. Producción total anual de fluorita en México.....	29
Tabla 3.8. Productos fluorados fabricados y distribuidos en México	29
Tabla 3.9. Fluoruros en algunas matrices ambientales.....	36
Tabla 3.10. Concentración de fluoruros en aguas superficiales.....	39
Tabla 3.11. Clases de probabilidad de encontrar alto contenido de fluoruros en agua subterránea	40
Tabla 3.12. Prevalencia de fluorosis dental en comunidades del estado de Hidalgo en las que la altitud se asoció con fluorosis, se ha distribuido sal fluorada, y donde el contenido de fluoruros del agua fue desconocido, insignificante, óptimo o superior al óptimo.....	50
Tabla 3.13. Entidades federativas en donde se han detectado acuíferos con concentraciones de flúor mayores a 0.7 mg/L.....	54
Tabla 3.14. Población potencialmente expuesta a concentraciones de fluoruros superiores a 0.7 mg/L vía agua de consumo humano.....	56
Tabla 3.15. Volumen medio de agua ingerido por persona por día.....	58
Tabla 3.16. Volumen total medio de agua ingerido (bebidas y preparación de alimentos) por persona por día	58
Tabla 3.17. Fluoruros en las fuentes de abastecimiento de los municipios seleccionados en el Valle del Mezquital	59
Tabla 3.18. Fluoruros en agua embotellada y bebidas edulcoradas de diversas marcas comerciales	60
Tabla 3.19. Fluoruros en té naturales y comerciales de mayor consumo en el Valle del Mezquital.....	60
Tabla 3.20. Dosis ingerida de fluoruros (mg/kg/d) a través del consumo de agua de la red pública y/o agua embotellada	61

Tabla 3.21. Cocientes de riesgo por exposición a fluoruros a través de la ingestión de agua....	61
Tabla 3.22. Índice de riesgo por exposición a fluoruros a través del agua de consumo, bebidas envasadas (jugos y refrescos) y tés	62
Tabla 3.23. Prueba de Kruskal Wallis para evaluar igualdad entre municipios	62
Tabla 3.24. Índices de peligro de acuerdo con el tipo de agua de consumo directo y para preparación de alimentos	63
Tabla 3.25. Índices de peligro por fluoruros a través de la vía oral: consumo de agua, sal fluorada y dieta.....	64
Tabla 3.26. Alteraciones del sueño con respecto al índice de riesgo por exposición a fluoruros a través del agua de consumo, tés y bebidas envasadas.....	64
Tabla 4.1. Parámetros fisicoquímicos analizados en el estudio	80
Tabla 4.2. Datos técnicos del carbón de hueso	80
Tabla 4.3. Datos técnicos de la Alúmina activada.....	81
Tabla 4.4. Matriz experimental codificada del DCC para las pruebas con carbón de hueso	85
Tabla 4.5. Valores reales de los factores del DCC para pruebas con carbón de hueso.....	85
Tabla 4.6. Masa y altura del lecho de carbón de hueso en cada ensayo	86
Tabla 4.7. Matriz experimental codificada para el DCC, para las pruebas de adsorción con alúmina activada	87
Tabla 4.8. Valores reales de los factores del DCC para pruebas con alúmina activada.....	87
Tabla 4.9. Masa y altura del lecho alúmina activada en cada ensayo.....	87
Tabla 4.10. Características de las soluciones utilizadas en el proceso de regeneración, pruebas en mini columna, volumen de lecho = 25 mL =17.8 g de adsorbente	90
Tabla 4.11. Características de las soluciones utilizadas en el proceso de regeneración, pruebas a escala semi piloto, VL =1060 mL = 795.3	91
Tabla 4.12. Características de las soluciones utilizadas en el proceso de regeneración de alúmina activada, pruebas en mini columna	93
Tabla 4.13 Pérdida de peso del material adsorbente a diferentes valores de pH.....	96
Tabla 4.14 Disolución de elementos del material filtrante a diferentes pH's.....	97
Tabla 4.15 Resultados de la prueba 1 de la matriz de experimentos con carbón de hueso.....	99
Tabla 4.16 Resultados de la prueba 2 del diseño de experimentos con carbón de hueso	100
Tabla 4.17 Resultados de la prueba 3 del diseño de experimentos con carbón de hueso	101
Tabla 4.18 Resultados de la prueba 4 del diseño de experimentos con carbón de hueso	102
Tabla 4.19 Resultados de la prueba 5 del diseño de experimentos con carbón de hueso	103
Tabla 4.20 Resultados de la prueba 6 del diseño de experimentos con carbón de hueso	104

Tabla 4.21 Resultados de la prueba 6(2) del diseño de experimentos con carbón de hueso...	105
Tabla 4.22 Resultados de la prueba 7 del diseño de experimentos con carbón de hueso	106
Tabla 4.23 Resultados de la prueba 8 del diseño de experimentos con carbón de hueso	107
Tabla 4.24 Resultados de la prueba 9 del diseño de experimentos con carbón de hueso	108
Tabla 4.25 Resultados de la prueba 10 del diseño de experimentos con carbón de hueso	109
Tabla 4.26 Resultados de la prueba 11 del diseño de experimentos con carbón de hueso	110
Tabla 4.27 Valores de los Volúmenes de Lecho obtenidos en las pruebas del diseño de experimentos.....	111
Tabla 4.28 Análisis de varianza en función de los valores de VL para el carbón de hueso.....	112
Tabla 4.29 Resultados de la prueba de columnas de adsorción con lecho de carbón de hueso en serie	114
Tabla 4.30. Eficiencia de regeneración del carbón de hueso a diferentes concentraciones de sosa.	118
Tabla 4.31 Primera corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en mini columnas	119
Tabla 4.32 Segunda corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en mini columnas	120
Tabla 4.33 Tercera corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en mini columnas	121
Tabla 4.34 Cuarta corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en mini columnas	122
Tabla 4.35 Quinta corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en mini columnas	123
Tabla 4.36 Sexta corrida de saturación del carbón de hueso en mini columnas.....	124
Tabla 4.37. Resultados de la primera corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en columna semi piloto.....	127
Tabla 4.38. Resultados de la segunda corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en columna semi piloto.....	128
Tabla 4.39 Resultados de la tercera corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en columna semi piloto.....	129
Tabla 4.40. Resultados de la cuarta corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en columna semi piloto.....	130
Tabla 4.41 Resultados de la prueba 1 del diseño de experimentos con alúmina activada.....	135
Tabla 4.42 Resultados de la prueba 2 del diseño de experimentos con alúmina activada.....	136

Tabla 4.43 Resultados de la prueba 3 del diseño de experimentos con alúmina activada.....	137
Tabla 4.44 Resultados de la prueba 4 del diseño de experimentos con alúmina activada.....	138
Tabla 4.45 Resultados de la prueba 5 del diseño de experimentos con alúmina activada.....	139
Tabla 4.46 Resultados de la prueba 6 del diseño de experimentos con alúmina activada.....	140
Tabla 4.47 Resultados de la prueba 7 del diseño de experimentos con alúmina activada.....	141
Tabla 4.48 Resultados de la prueba 8 del diseño de experimentos con alúmina activada.....	142
Tabla 4.49 Resultados de la prueba 9 del diseño de experimentos con alúmina activada.....	143
Tabla 4.50 Resultados de la prueba 10 del diseño de experimentos con alúmina activada.....	144
Tabla 4.51 Resultados de la prueba 11 del diseño de experimentos con alúmina activada.....	145
Tabla 4.52 Valores de los Volúmenes de Lecho obtenidos en las pruebas del diseño de experimentos con alúmina activada.....	146
Tabla 4.53 Análisis de varianza en función de los valores de VL para la alúmina activada	147
Tabla 4.54 Eficiencia de regeneración de alúmina con diferentes concentraciones de sosa ...	148
Tabla 4.55. Resultados de la primera corrida de saturación del lecho de alúmina activada.....	150
Tabla 4.56. Resultados de la segunda corrida de saturación-regeneración del lecho de alúmina activada.....	151
Tabla 4.57. Resultados de la tercera corrida de saturación-regeneración del lecho de alúmina activada.....	152
Tabla 4.58. Resultados de la cuarta corrida de saturación-regeneración del lecho de alúmina activada.....	153
Tabla 4.59. Resultados de la quinta corrida de saturación-regeneración del lecho de alúmina activada.....	154
Tabla 4.60. Resultados de la sexta corrida de saturación-regeneración del lecho de alúmina activada.....	155
Tabla 4.61 Pruebas con membrana de nanofiltración NE4040-70 y agua de Celaya, Gto.....	157
Tabla 4.62 Pruebas con membrana de nanofiltración NE4040-70 y permeado adicionado con F ⁻	158
Tabla 4.63 Características de agua concentrada que entró a tratamiento, permeado obtenido y eficiencias de remoción con membrana de rechazo nominal del 90% de NaCl.	158
Tabla 4.64 Costo de tratamiento de agua por adsorción empleando carbón de hueso.....	160
Tabla 4.65 Costos de tratamiento por adsorción empleando alúmina activada	161
Tabla 4.66 Costos de tratamiento de agua por Nanofiltración	164

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Determinación de relaciones entre la concentración de fluoruros, volumen de agua consumido y efectos en salud. Representación esquemática del proceso (paradigma) de evaluación de riesgos. Fuente: Adaptado de Renwick, <i>et al.</i> , 2003 e IPCS, 2009.	7
Figura 3.2. Marco teórico inicial para la evaluación de riesgos a la salud por exposición a fluoruros. [Fordyce, <i>et al.</i> , 2007]	8
Figura 3.3. Pasos en la caracterización de riesgos.....	13
Figura 3.4. Localización de los municipios del Valle del Mezquital en el estado de Hidalgo	15
Figura 3.5. Acuífero del Valle del Mezquital.....	17
Figura 3.6. Distribución de la población por municipio y por sexo en el Valle del Mezquital	18
Figura 3.7. Jurisdicciones sanitarias de interés para el estudio de evaluación de riesgos	19
Figura 3.8. Cobertura de los servicios de salud (% de población derechohabiente) en los municipios que conforman el Valle del Mezquital	21
Figura 3.9. Esperanza de vida al nacer estimada por el CONAPO [2010] Fuente: Datos del CONAPO, 2010.....	25
Figura 3.10. Mortalidad infantil (tasa bruta por mil), fecundidad (tasa global por mil), natalidad (tasa bruta por mil), mortalidad general (tasa bruta por mil) y crecimiento natural (tasa por cien) en el estado de Hidalgo en el período de 1990 a 2010 [datos tomados del CONAPO, 2010]. ...	26
Figura 3.11. Cadena industrial de flúor: principales fuentes, productos intermedios, subproductos y aplicaciones	28
Figura 3.12. Ciclo de los fluoruros en el ambiente	34
Figura 3.13. Ciclo de los fluoruros a través de la biogeósfera.....	35
Figura 3.14. Probabilidad de la ocurrencia de concentraciones excesivas de fluoruros en aguas subterráneas	40
Figura 3.15. Probabilidad de la ocurrencia de concentraciones excesivas de fluoruros en aguas subterráneas en América del Norte	41
Figura 3.16. Proporción de pacientes con fluorosis dental por entidad federativa en los Servicios de Salud a nivel estatal.	48
Figura 3.17. La fluorósfera. Una representación esquemática de los reservorios y flujos de fluoruros en el planeta.....	51
Figura 3.18. Modo de empleo intencional de fluoruros/exposición colectiva e individual	52
Figura 3.19. Zonas del país en donde no debe distribuirse sal yodada-fluorada	55

Figura 3.20. Entidades federativas en donde se han detectado concentraciones superiores a 0.7 mg/L de fluoruros en fuentes de abastecimiento, valor considerado óptimo para la salud dental	57
Figura 4.1. Secuencia experimental de pruebas de disolución de adsorbentes en función del pH	82
Figura 4.2. Pruebas para determinar la disolución de adsorbentes en función del pH del agua	83
Figura 4.3. Sistema experimental en mini columnas de adsorción	84
Figura 4.4. Secuencia de la fase de regeneración.....	90
Figura 4.5. Pruebas de regeneración de alúmina activada con diferentes concentraciones de NaOH.....	92
Figura 4.6 Disolución de los elementos del carbón de hueso y pérdida del material, con tamaño de partícula de 0.4018 mm a diferentes pH's	97
Figura 4.7 Disolución de los elementos del carbón de hueso y pérdida del material, con tamaño de partícula de 1.54 mm a diferentes pH's	98
Figura 4.8 Comportamiento de VL en función del EBCT	111
Figura 4.9 Comportamiento de VL en función del pH	112
Figura 4.10 Superficie de respuesta del modelo obtenido con el diseño de experimentos para el carbón de hueso.....	113
Figura 4.11 Concentración de F ⁻ en el efluente vs tiempo de operación de columnas de adsorción en serie empleando carbón de hueso como adsorbente. EBCT de cada columna = 2.6 min y pH del agua alimentada = 6.3	117
Figura 4.12 Pruebas de saturación y regeneración del carbón de hueso en mini columnas	125
Figura 4.13. Tiempo de operación hasta la saturación de las pruebas de saturación-regeneración del lecho con carbón de hueso en mini columnas.....	125
Figura 4.14 Volúmenes de lecho tratado y velocidad de uso del carbón de hueso durante las pruebas de saturación-regeneración del medio en mini columnas.	126
Figura 4.15. Pruebas de saturación y regeneración del carbón de hueso	131
Figura 4.16. Tiempo de operación hasta la saturación de las pruebas de saturación-regeneración del lecho en columnas semi piloto	131
Figura 4.17. Volúmenes de lecho tratado y velocidad de uso del carbón de hueso durante las pruebas de saturación-regeneración del medio en columnas semi piloto	132
Figura 4.18. Pérdida de alúmina activada en función del pH, diámetro de partícula 0.4018 mm	133
Figura 4.19. Comportamiento de VL en función del EBCT, alúmina activada	146

Figura 4.20. Comportamiento de VL en función del pH, alúmina activada	147
Figura 4.21. Superficie de respuesta del modelo obtenido con el diseño de experimentos para la alúmina activada.	148
Figura 4.22. Pruebas de saturación y regeneración de la alúmina activada	156
Figura 4.23. Tiempo de operación hasta la saturación de las pruebas de saturación-regeneración del lecho, alúmina activada.....	156
Figura 4.24. Volúmenes de lecho tratados y velocidad de uso de la alúmina activada durante las pruebas de saturación-regeneración del medio	157
Figura 4.25 Costo de tratamiento de agua por adsorción vs número de veces que se usa el lecho, concentración de F ⁻ en el agua antes de tratamiento = 10 mg/L.....	162

1 INTRODUCCIÓN

El flúor (F^-), es el treceavo elemento más abundante en la corteza terrestre; es el elemento químico más electronegativo y uno de los más reactivos, lo que significa que tiene una fuerte tendencia a adquirir carga negativa y formar iones fluoruro (F^-) en solución; consecuentemente no se encuentra en estado elemental en la naturaleza, sino en forma de sales [Ayoob y Gupta, 2006; Kaminsky, et al., 1990; Hem, 1989].

El flúor como ión F^- es ubicuo en la naturaleza y debido a las altas concentraciones en la corteza terrestre, en varias regiones del mundo es frecuente que el agua de bebida contenga altos niveles de F^- y constituya una de las principales fuentes de exposición a éstos [SSA, 2006; Valdez, *et al.*, 2011; Galicia, *et al.*, 2009].

Actualmente, debido a esta ubicuidad ambiental así como al número de personas potencialmente expuestas a F^- vía agua potable y los efectos a la salud humana, el F^- está incluido entre las diez sustancias químicas de interés en el mundo [WHO, 2010].

Desde principios del siglo XX, los beneficios del flúor en la salud bucal y su toxicidad han sido bien documentados [Dean and Elvove, 1936; Dean, 1938], pues como toda sustancia utilizada con fines terapéuticos, el F^- , tiene efectos delimitados por la dosificación con que es administrado.

Cuando el uso y consumo de F^- son adecuados, éste actúa como un micronutriente. Tiene un efecto benéfico sobre la salud bucal en niños y adultos (previene las caries a través de varios mecanismos y vías): cuando está presente en la saliva constantemente y en bajas concentraciones, estos iones aceleran la remineralización de las lesiones en el esmalte del diente; interfieren con la glucólisis, el proceso por el cual las bacterias cariogénicas metabolizan azúcares para producir ácido; tiene una acción bactericida sobre bacterias cariogénicas y otras bacterias y, finalmente, cuando se ingiere fluoruro durante el período de desarrollo de los dientes, éste hace que el esmalte sea más resistente a ataques ácidos posteriores.

Cuando la ingestión de flúor es superior a las dosis óptimas (0.7 a 1.2 ppm en el agua), se producen daños fisiológicos cuyas consecuencias dependerán de la intensidad y la frecuencia con la cual se ha rebasado el límite de seguridad [ATSDR, 2003; SSA, 2006], así como de la edad a la que ocurre dicha exposición [Valdez, *et al.*, 2011]. A nivel global, la hidrofluorosis, derivada de la contaminación del agua subterránea con altas concentraciones de F^- , es un

problema de salud pública en al menos 25 países, incluyendo a México, sin que a la fecha, se conozca la magnitud real del problema:

- En 1993, se estimaba que tan solo en la India, 15 de los 32 estados presentaban fluorosis endémica [Qian, *et al.*, 1999]
- En 1999, la OMS planteó que más de 60 millones de personas en la India y China y más de 70 millones en el mundo se encontraban afectadas por fluorosis
- De acuerdo con datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS) [OMS, 2004], en China más de 26 millones de personas padecía fluorosis dental asociada al agua de consumo y se atribuyeron más de un millón de casos de fluorosis ósea a la misma fuente de exposición

Con la finalidad de proteger la salud humana, la OMS [WHO, 2011], ha planteado que “en el establecimiento de normas nacionales o locales o en la evaluación de las posibles consecuencias de la exposición a fluoruros, es esencial considerar la ingesta diaria promedio de agua por parte de la población de interés y la exposición a fluoruros de otras fuentes (por ejemplo, alimentos y aire). Cuando se estime que la ingesta probablemente sea superior a 6 mg/día, se considera conveniente establecer una directriz o estándar local en una concentración inferior a 1.5 mg/L”.

Entre otras recomendaciones de OMS, para mitigar los riesgos a la salud destacan [WHO, 2010; WHO, 2011]:

- Considerar cuidadosamente las causas de la fluorosis para seleccionar el medio más adecuado para abordar la exposición a altos niveles de F^- , teniendo en cuenta las condiciones locales y subpoblaciones sensibles.
- Asegurar los niveles de fluoruros en el agua de abastecimiento no dará lugar a efectos adversos a la salud humana mediante:
 - Búsqueda de fuentes alternativas de agua, particularmente donde el consumo de agua es alto debido a temperaturas ambientales elevadas.
 - Remover los fluoruros del agua para consumo directo y preparación de alimentos (p. ej., cocción), mediante procesos de tratamiento tales como adsorción en carbón de hueso, precipitación, coagulación-floculación, sedimentación utilizando sulfato de aluminio, y adsorción con alúmina activada.

- Investigación sobre esquemas comunitarios para el tratamiento de agua, considerando los niveles naturales de fluoruros.
- Monitoreo ambiental de F^- , especialmente en áreas en donde hay población expuesta a concentraciones elevadas de fluoruros debido a actividades humanas, y determinar la sobreexposición a este ión.
- Promover la lactancia materna, ya que esta leche es óptima para la salud infantil y tiene un bajo contenido de F^- .
- Disminuir el uso de carbón rico en fluoruros

Estos planteamientos deben ser tomados en cuenta en México, ya que a la fecha se carece de información suficiente sobre la magnitud de la exposición de la población tanto a través del uso y consumo de agua como a los llamados fluoruros ocultos.

Dado que se estima que a nivel nacional alrededor del 4% de las consultas odontológicas se deben a fluorosis dental y más de cinco millones de personas en los estados del norte, centro-norte y centro-occidente del país están expuestas a agua de uso y consumo humano cuyas concentraciones de F^- rebasaban el límite máximo permisible de 1.5 mg/L, establecido en la modificación a la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994, [SSA, 2000], se plantea llevar a cabo un estudio de evaluación de riesgos a la salud y llevar a cabo pruebas de tratabilidad para la defluoración de agua a escala semipiloto.

2 OBJETIVOS

- a) Mediante la aplicación de una metodología de evaluación de riesgos, caracterizar los riesgos a la salud asociados con la ingestión de flúor a través de agua de consumo humano.
- b) Escalar a nivel semipiloto las tecnologías de adsorción de flúor en agua para el análisis de costos

3 EVALUACIÓN DE RIESGOS A LA SALUD

3.1 Planteamiento del problema

El fluoruro adicionado a productos de consumo humano como el agua y la sal ha demostrado efectos benéficos en poblaciones de otros países, manifestándose en una reducción significativa en la prevalencia de caries dental. En México, aunque existe una normatividad nacional respecto a los niveles óptimos en estos productos, se tiene antecedentes de una problemática llamada fluorosis dental que contrapone la relación riesgo-beneficio de esta medida.

En México, la fluorosis dental es una afección que tiene una prevalencia importante incluso en las zonas donde la cantidad de flúor en el agua de consumo humano sobrepasa a 1.5 ppm (Aguascalientes, Chihuahua, Durango, San Luis Potosí, Hidalgo, Jalisco, Estado de México, Puebla, Sonora, Tamaulipas, Baja California). La relevancia de este problema no solo se relaciona con su repercusión en los aspectos estéticos, sino además involucra las alteraciones físico-químicas del diente en desarrollo, posible neurotoxicidad y disrupción en el sistema hormonal.

La dieta representa la mayor fuente de consumo de flúor, ya sea de forma inadvertida o intencional siendo el consumo diario promedio de flúor a través de alimentos sólidos de alrededor de 0.3-0.5 mg. La modificación a la Norma Oficial Mexicana 127A1SSA1-1994, establece como límite máximo la concentración de 1.5mg/L en los sistemas de abastecimiento públicos y privados. La NOM-013-SSA2-1994, establece que la protección específica masiva contra la caries dental debe realizarse mediante la adición de fluoruro a la sal de consumo humano, argumentando que no debe adicionarse fluoruro a ningún otro condimento, alimento, golosina, refresco, goma de mascar y agua (redes de suministro a la población o agua envasada) porque puede causar fluorosis dental.

La fluoración de la sal de mesa en México se reglamentó en 1988 (NOM-OF 8,1988), y en octubre de 1991 se estableció un programa a nivel nacional. Esta medida aunque ha probado su eficacia en otros países con un bajo costo y amplia cobertura, no ha podido hasta ahora ser monitoreada en México.

Es de notar que se establece que en las áreas geográficas del país en donde la concentración del ion flúor sea igual o mayor de 0.7 ppm se debe evitar consumir fluoruro por vía sistémica y la utilización de productos fluorados. Sin embargo, la documentación sobre las variaciones en el

consumo de agua, tipo de agua y consumo de sal doméstica difícilmente aseguran una dosis correcta para la mayoría de los consumidores, y hay probabilidad de incurrir en una sobredosis para algunos grupos poblacionales.

La fluorosis dental es un trastorno que se presenta durante la formación dentaria cuando se consumen dosis excesivas de flúor. Clínicamente los grados más severos de fluorosis dental se manifiestan con la pérdida de la superficie dentaria, formándose espacios o fosetas en el esmalte. Se ha sugerido que para que se pueda presentar la fluorosis dental en una superficie, debe estar presente el fluoruro en el ambiente del esmalte durante un período crítico de vulnerabilidad conocido como “ventana de susceptibilidad”.

Actualmente se sabe que la ingesta de agua con flúor en altas concentraciones durante la formación del diente, puede dar como resultado un esmalte moteado. La severidad del moteado se incrementa a medida que los niveles de concentración de flúor en agua aumentan. Existen otros factores (clima, altitud y dieta y estado nutricional, entre otros.) que pueden estar determinando una mayor ingesta de flúor a la recomendada la que oscila entre 0.7 a 1.2 ppm. Factores como la temperatura y la edad pueden también afectar la prevalencia y la severidad en la fluorosis dental relacionados y otros problemas como el metabolismo del flúor en el cuerpo humano.

En algunas comunidades de países desarrollados donde existen concentraciones óptimas de fluoruro en el agua recientemente se ha señalado la presencia de fluorosis dental que se atribuye a los productos dentales utilizados (enjuagues, dentífricos, tabletas, gotas, geles, etc.) así como los llamados “fluoruros ocultos” que se encuentran en productos tales como jugos, néctares, concentrados para preparación de bebidas, cereales, yogurt, leche en polvo, leche y aguas embotelladas de los cuales se desconoce su concentración real.

A los efectos del consumo de fluoruros ocultos se le ha denominado “efecto halo”, el cual se ha considerado posible factor en el desarrollo de la fluorosis dental, en áreas donde la ingesta total calculada de fluoruro no explica este efecto.

De lo anterior se deriva la necesidad llevar a cabo un estudio de evaluación de riesgos a la salud, asociado al contenido de fluoruros en el agua para uso y consumo humano, en una zona, como el Valle del Mezquital, en el estado de Hidalgo, que no se encuentra localizada en el “cinturón de fluoruros” del país y en la que el acuífero se recarga con agua residual utilizada en el riego agrícola.

3.2 Metodología

El estudio de evaluación del riesgo de exposición y de daño a la salud se basó en la metodología propuesta por la USEPA [1989], IPCS [2010], Renwick, *et al.* [2003] y en la evaluación de riesgos por fluoruros en países de Europa Central, realizada por Fordyce, *et al.* [2007]. El proceso comienza con la formulación del problema e incluye cuatro pasos adicionales: identificación del peligro, caracterización del peligro (evaluación de la toxicidad), evaluación de la exposición y caracterización del riesgo [Renwick, *et al.*, 2003; IPCS, 2004; IPCS, 2010] (Figura 3.1, Tabla 3.1)

Para el caso particular de fluoruros, de acuerdo con Renwick [2003], se planteó un marco teórico inicial (Figura 3.2), basado en el estado actual del conocimiento, el cual resulta de la revisión y análisis de literatura especializada. Este marco fue posteriormente modificado para su adecuación a las condiciones de la zona específica del estudio.

El primer estadio de este proceso fue identificar los factores que con mayor probabilidad controlen los fluoruros en el agua y el ambiente, así como enfermedades relacionadas y los principales indicadores de riesgo asociados con la exposición a F^- . Los principales factores a considerar en el marco teórico inicial fueron:

a) Calidad del agua

- Información química sobre el agua superficial y subterránea del área con la finalidad de definir regiones con contaminación natural por flúor
- Evaluación de otros parámetros de calidad del agua tales como pH y calcio, los cuales tienen efecto sobre la cantidad y forma química de los F^- en el agua
- Delineación de área de contaminación antropogénica

b) Criterios de salud

- Información sobre principales causas de enfermedad y mortalidad, así como sobre fluorosis en entidades federativas en las cuales se ha documentado alto riesgo de fluorosis dental y otros riesgos sanitarios asociados con la exposición a fluoruros
- Consideración de fuentes de exposición a los llamados fluoruros ocultos, entre éstos el consumo de sal fluorada, té y bebidas edulcoradas

c) Recursos hídricos

- Consideración de la importancia de los recursos hídricos como parte del esquema
- Información sobre el abastecimiento de agua

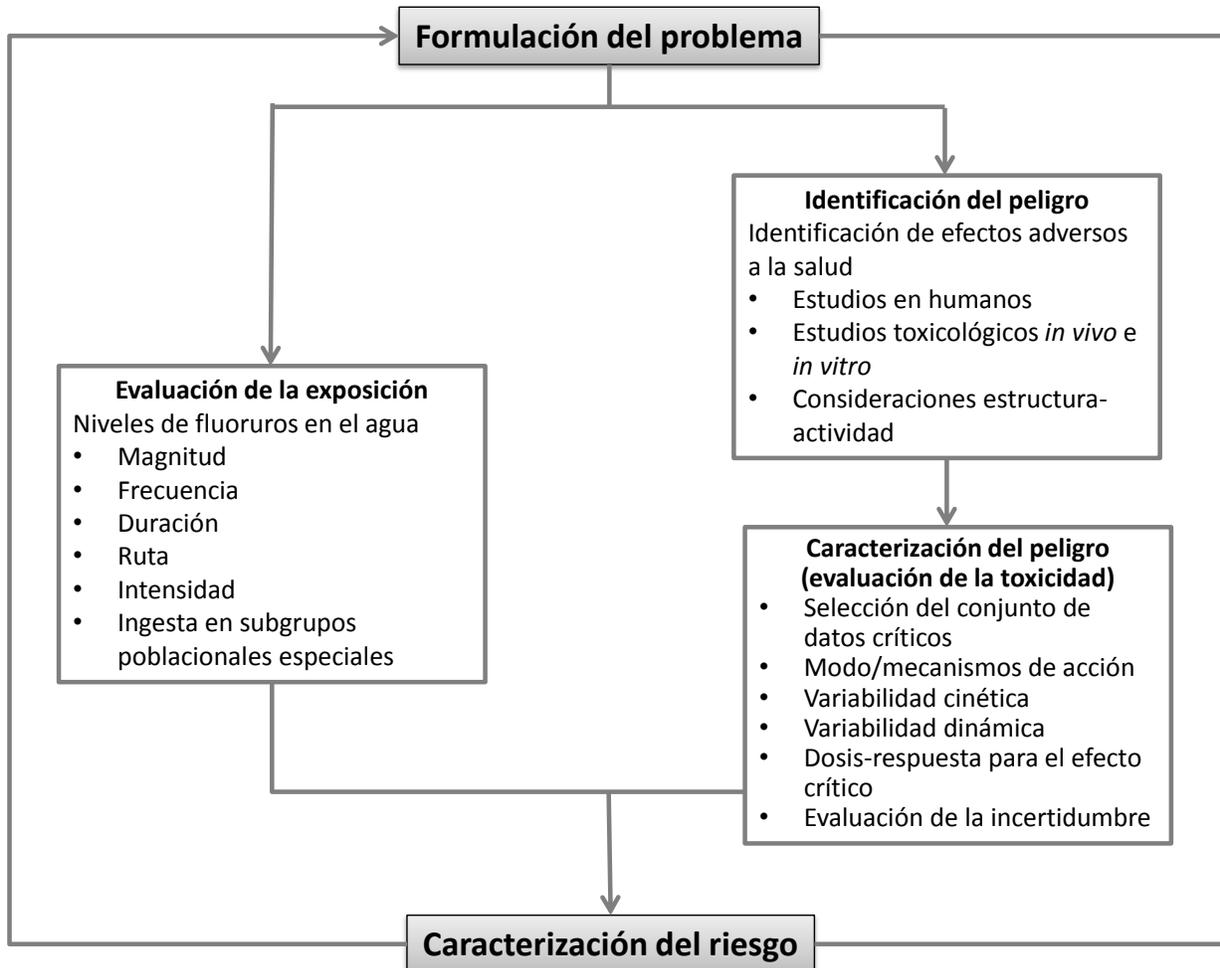


Figura 3.1. Determinación de relaciones entre la concentración de fluoruros, volumen de agua consumido y efectos en salud. Representación esquemática del proceso (paradigma) de evaluación de riesgos. Fuente: Adaptado de Renwick, et al., 2003 e IPCS, 2009.

Tabla 3.1. Paradigma de la evaluación de riesgos a la salud, incluyendo la formulación del problema [IPCS, 2010]

Paso	Descripción	Contenido
Formulación del problema	Se establecen los alcances y objetivo de la evaluación	Definición de la pregunta Conocimiento a priori Resultados esperados
Identificación del peligro	Identifica el tipo y naturaleza de los efectos adversos a la salud	Estudios en humanos Estudios de toxicidad <i>in vivo</i> e <i>in vitro</i> Estudios estructura-actividad
Caracterización del peligro	Descripción cualitativa o cuantitativa de las propiedades que confieren al agente el potencial para causar efectos adversos la salud	Selección del conjunto crítico de datos Modos/mecanismos de acción Variabilidad cinética Variabilidad dinámica Curva dosis-respuesta para el efecto crítico
Evaluación de la exposición	Evaluación de la concentración o cantidad de un agente en particular que llega a la población blanco	Magnitud Frecuencia Duración Ruta Extensión
Caracterización del riesgo	Recomendaciones para la toma de decisiones	Probabilidad de ocurrencia Severidad Población determinada Evaluación de la incertidumbre



Figura 3.2. Marco teórico inicial para la evaluación de riesgos a la salud por exposición a fluoruros. [Fordyce, et al., 2007]

El proceso de evaluación de riesgos inicia con la colección y análisis de datos del sitio y con la identificación de sustancias de interés potencial con el objeto de determinar su relevancia para la caracterización del peligro o evaluación de la toxicidad y el riesgo de exposición. Con ello es posible determinar el cociente de peligro (Hazard Index), así como evaluar los elementos que conforman el modelo conceptual de evaluación de riesgos a la salud pública.

3.2.1 Obtención de la información en población

Se llevó a cabo una encuesta transversal, con la finalidad de caracterizar la exposición a F⁻ y estimar los cocientes de peligro asociados con la ingestión crónica diaria de fluoruros a través del consumo de agua de la red pública de abastecimiento en municipios seleccionados del Valle del Mezquital en el estado de Hidalgo.

En la encuesta se incluyeron hombres y mujeres de 18 y más años, quienes residían de manera permanente en alguno de los municipios. Mediante entrevista directa se obtuvo información socioeconómica, autopercepción de salud, tipo de agua utilizada para preparar bebidas y alimentos en el hogar, frecuencia de consumo agua y alimentos.

El tamaño de muestra fue calculado como sigue [Kageyama, *et al.*, s/f], asumiendo de manera conservadora que la probabilidad *p* de ser seleccionado es de 0.5, precisión *d* de 0.10, y nivel de confianza del 95% (*Z* = 1.96):

Ecuación 3.1
$$N = (1.96)^2(p)(1 - p)/d^2$$

3.2.2 Determinación de fluoruros en agua de consumo, té, agua embotellada y bebidas edulcoradas

Los fluoruros en las diferentes matrices, fueron determinados mediante electrodo de ión selectivo en equipo marca Orion, el cual se calibró con estándares de 0.1 y 1.0 mg/L de F⁻, preparados a partir del estándar de 100 ppm. Por cada lote de 10 muestras, se verificó que la pendiente de calibración (SLP) estuviera dentro del rango establecido de -56 a -60 mV/dec.

3.2.2.1 Fluoruros en tés disponibles en sobre y hojas naturales

Con base en los datos de la encuesta, se vio que los tés de mayor consumo fueron manzanilla, hierbabuena y té de limón. Se midió el flúor al agua de la llave antes y después de hervirla y finalmente después de agregar un sobre de té comercial o planta natural.

En el caso de los tés no procesados en sobre, se agregó una porción (15 gramos) en un litro de agua y se dejó hasta hervir. Se utilizaron cinco vasos, vertiendo 200 mL de la infusión en cada uno. De cada vaso se obtuvieron tres muestras para la medición de la concentración de fluoruros.

3.2.2.2 Fluoruros en agua embotellada y bebidas edulcoradas

En la zona de estudio, se adquirieron 104 botellas de agua, 69 de jugos de frutas y 69 de refrescos gaseosos, para la determinación de fluoruros, mediante el mismo método analítico.

3.2.3 Determinación de la dosis diaria de flúor ingerido

La dosis de fluoruro ingerida (mg/kg/día) se estimó mediante la siguiente información:

- Volumen de agua ingerida al día
- Concentración de fluoruros en el agua de consumo
- Edad y peso corporal
- Cantidad de bebidas procesadas al día (semicuantitativo)

La ecuación para determinar la ingestión crónica diaria de F⁻ a través del agua de la red de abastecimiento es la siguiente:

Ecuación 3.2
$$ID(mgkg^{-1}d) = \frac{CW \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

En donde:

- ID = Ingesta diaria
- CW = Concentración del contaminante en el agua de consumo
- IR = Tasa de ingestión (litros/día)
- EF = Frecuencia de la exposición (días/año)
- ED = Duración de la exposición (años)
- BW = Peso corporal (kg)
- AT = Tiempo promedio (período en el cual se promedia la exposición – días)

Valor de las variables:

- CW: Medida para el sitio específico
- IR: 2 litros/día (90 percentil adultos, EPA, 1989)
 - 1.4 litros/día (promedio adultos; EPA, 1989)

- Valores específicos para cada edad
 - EF: Valor específico para la vía (para residentes, usualmente se considera que es diariamente – 365 días/año)
 - ED: 70 años (período de vida; por convención)
 - 30 años (máximo 90 percentil en una residencia; EPA, 1989)
 - 9 años (tiempo promedio en una residencia; EPA, 1989)
 - BW: 70 kg (adulto, promedio; EPA, 1989)

Valores específicos por edad:

- AT: Período específico de exposición para la vía, para efectos no carcinogénicos (p. ej., ED x 365 días/año)

3.2.4 Caracterización del peligro (evaluación de la toxicidad)

Una vez evaluada la exposición, se lleva a cabo la evaluación de la toxicidad a fin de ponderar el peso de la evidencia disponible sobre el potencial que tiene el flúor para causar efectos en la salud de la población expuesta, permite obtener cuando es posible, una estimación de la relación entre la magnitud de la exposición al contaminante y el incremento en la probabilidad y/o severidad de los efectos. Esta evaluación consiste en:

- Análisis de información cualitativa y cuantitativa para las sustancias a ser evaluadas. Datos en humanos, en animales y otra información de soporte.
- Identificar los períodos de exposición para los cuales los valores de toxicidad son necesarios.
- Considerar los valores de toxicidad para efectos no carcinogénicos
 - Dosis de referencia crónica (RfD). Es una estimación del nivel de exposición diario para la población humana, incluyendo subpoblaciones sensibles, sin que haya probables efectos deletéreos durante la vida. Los RfD's se desarrollaron específicamente para proteger de la exposición a contaminantes durante plazos largos.
 - Nivel en el cual no existen efectos adversos observables (NOAEL, por sus siglas en inglés), este es un dato clave obtenido de estudios dosis-respuesta.
 - Mínimo nivel en el cual se presentan efectos observables (LOAEL, por sus siglas en inglés).

3.2.5 Caracterización del riesgo

El paso final es la caracterización del riesgo, esto es, revisar los resultados de toxicidad y evaluaciones de exposición, cuantificar los riesgos para fluoruros en este caso y combinar los riesgos a través de las diferentes vías de exposición (Figura 3.3).

La medida utilizada para describir el potencial de toxicidad no carcinogénica de una sustancia, es el cociente de peligro, no está expresada como la probabilidad de que un individuo sufra un efecto adverso, así, el potencial para efectos sistémicos o no carcinogénicos se evalúa comparando un nivel de exposición durante un período especificado, con la dosis de referencia derivada de un período similar. Si el nivel de exposición, E , excede el umbral, RfD , ($E/RfD > 1$), debe haber atención en los efectos no carcinogénicos.

Ecuación 3.3

$$CP = \frac{E}{RfD}$$

En donde:

- $CP =$ Cociente de peligro no cáncer
- $E =$ Nivel de exposición (o ingesta)
- $RfD =$ Dosis de referencia

E y RfD se expresan en las mismas unidades y representan el mismo período de exposición (por ejemplo, crónico, subcrónico o corto plazo).

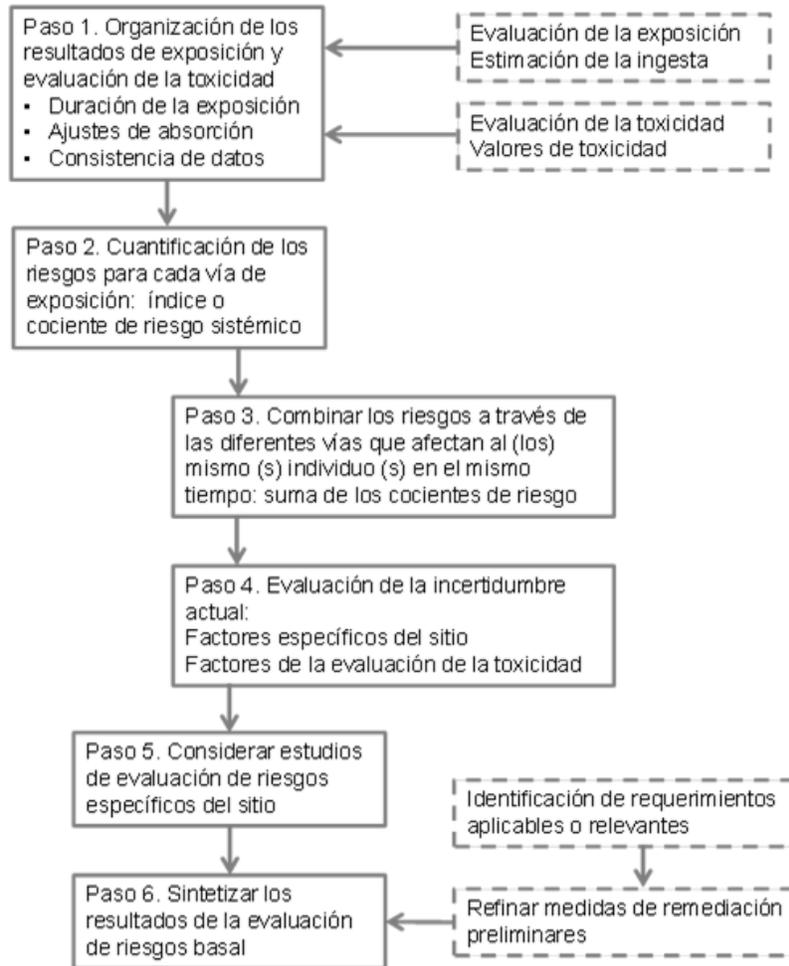


Figura 3.3. Pasos en la caracterización de riesgos

El índice o cociente de peligro (HI, por sus siglas en inglés), evalúa el potencial total de efectos no carcinogénicos debidos a una o más sustancias y vías de exposición. Esta es una estimación que asume que las exposiciones simultáneas a concentraciones menores al umbral de varias sustancias, puede dar lugar a efectos adversos a la salud; también asume que la magnitud de dichos efectos serán proporcionales a la suma de las exposiciones subumbral para exposiciones aceptables. Si el índice es mayor que la unidad, hay peligro de efectos sistémicos o no cáncer en la población expuesta.

3.2.6 Análisis de datos

Los datos se analizarán en STATA 9, mediante ANOVA, y una prueba estadística seleccionada de acuerdo con el tipo de distribución que presenten los datos, para comparación de grupos con un nivel de confianza del 95%.

3.3 Obtención de la información para el desarrollo de la evaluación de riesgos en el Valle del Mezquital

Mediante la encuesta se estimó el volumen promedio diario por persona, y se identificaron fuentes de exposición a fluoruros en la región, asimismo, se aplicaron preguntas sobre el estatus de salud, que no tienen mayor objeto que tener un diagnóstico de la situación general al momento de la realización del estudio, esto es, no hay un diseño robusto para establecer asociaciones o causalidad.

3.3.1 Localización

El Valle del Mezquital se localiza en la meseta central del país, a 60 km de la ciudad de México en la porción central-sur del estado de Hidalgo y en el límite con el Estado de México (Cuenca de México) y Querétaro, al interior está limitado por las regiones de la Sierra Gorda, la Sierra Baja y la Comarca Minera (Figura 3.4 y Tabla 3.2). Está conformado por un conjunto de valles (Actopan, Ixmiquilpan, Tasquillo, Tula y Alfajayucan) además de algunos llanos.

De acuerdo con información del INEGI [2010], en el Valle del Mezquital se asienta el 28.39% (756,557 habitantes) de la población del estado de Hidalgo (2'665,018 habitantes). En los municipios que se localizan en la demarcación del acuífero se estima una población de 377,951 habitantes (14.18% de la población del estado). De acuerdo con la división política del estado de Hidalgo, el Valle del Mezquital, constituye la región 10 que incluye 25 municipios (Figura 3.4). Se localiza en el límite sudeste de la entidad (20°02' longitud norte y 99°15' longitud oeste), con una altitud que va de los 1,300 msnm a los 3,200 msnm, a 40 km de la capital del estado [Gobierno del Estado]. De acuerdo con información del INEGI, estos municipios ocupan una superficie de 598,173 hectáreas y cuentan con 756,547 habitantes que residen en 1,085 localidades de tamaño y características sociodemográficas diversos [INEGI, 2005].

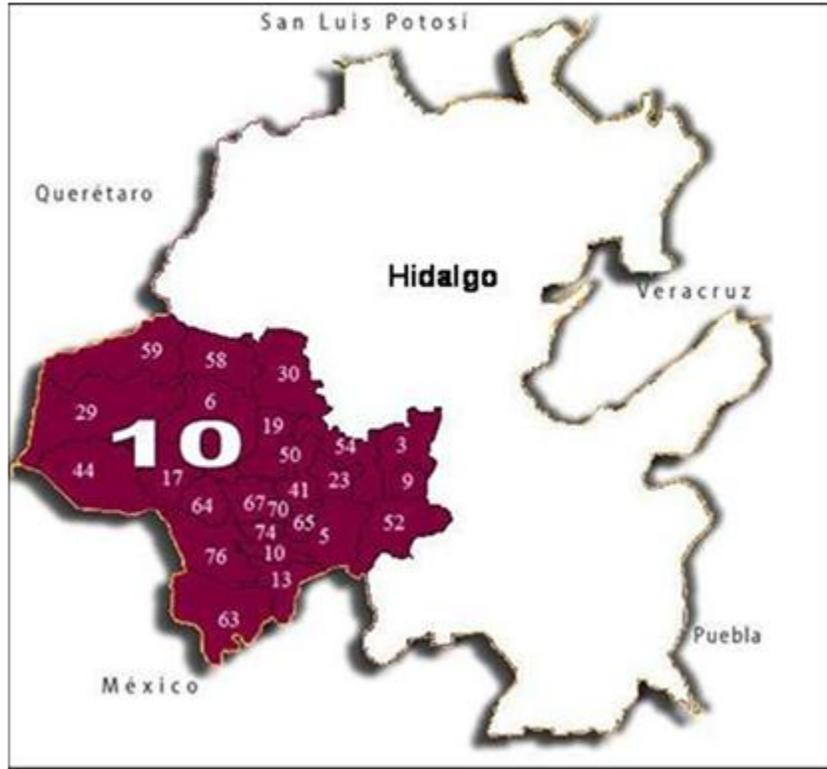


Figura 3.4. Localización de los municipios del Valle del Mezquital en el estado de Hidalgo

Tabla 3.2. Municipios que conforman el Valle del Mezquital en el estado de Hidalgo

Número	Municipio	Número	Municipio
3	Actopan	50	Progreso de Obregón*
5	Ajacuba*	52	Sn. Agustín Tlaxiaca
6	Alfajayucan	54	San Salvador
10	Atitalaquia*	58	Tasquillo
13	Atotonilco de Tula*	59	Tecoautla
17	Chapantongo	63	Tepeji del Río de Ocampo
19	Chilcuautla*	64	Tepetitlán*
9	El Arenal	65	Tetepango*
23	Fco. I. Madero (Tepatepec)	67	Tezontepec de Aldama*
29	Huichapan	70	Tlahuelilpan*
30	Ixmiquilpan*	74	Tlaxcoapan*
41	Mixquiahuala de Juárez	76	Tula de Allende*
44	Nopala de Villagrán		

* Municipios seleccionados para el monitoreo de fuentes de abastecimiento y aplicación de la encuesta para la evaluación de riesgos a la salud

3.3.2 *Clima*

En la clasificación climatológica, de acuerdo a Köppen, la región se describe como un clima seco semiárido. En 2002 [CONAGUA], la temperatura media anual para esta zona se estimó en 18.3 °C. La temperatura en el Valle es en general menor a 20 °C, registrándose las más bajas en Tepeji (10 °C) y Nopala de Villagrán (12-16 °C); en Ajacuba, Atotonilco de Tula, Chapantongo, El Arenal, Tepatepec, Huichapan, progreso, San Agustín Tlaxica y San Salvador, el rango de temperatura se va de 12 a 18 °C [INEGI, 2009]. Este dato es importante, ya que la concentración recomendada de F⁻ en agua para una buena salud bucal y evitar la fluorosis dental, dependen del volumen del agua ingerido y de la temperatura ambiental promedio de la zona (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Concentración recomendada de fluoruros en agua para consumo, en función de la temperatura ambiental

Temperatura ambiental (°C)		Concentración recomendada de fluoruros (mg/L)	
Promedio	Máxima	Mínimo	Máximo
10	12	0.9	1.7
12.1	14.6	0.8	1.5
14.7	17.6	0.8	1.3
17.7	21.4	0.7	1.2
21.5	26.2	0.7	1.0
26.3	32.6	0.6	0.8

Fuente: http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf

De acuerdo con esto, el contenido de fluoruros en el agua de abastecimiento de la zona debería estar entre 0.7 y 1.2 mg/L.

Con respecto a la precipitación pluvial presenta valores de 500 mm anuales hacia el norte del Valle, los cuales se incrementan a alrededor de 800 mm hacia el suroeste. El rango de precipitación en Mixquiahuala es de 400 a 600 mm, 500 a 700 mm en Atotonilco de Tula y posteriormente 500 a 900 mm a la altura de Tepeji. La precipitación media anual calculada para la zona fue de 450 mm y una evapotranspiración media anual de 2,087 mm.

3.3.3 *Acuífero del Valle del Mezquital*

El acuífero 1310 “Valle del Mezquital” se encuentra en la región centro sur del estado de Hidalgo y centro norte del estado de México, aproximadamente 40 km al oeste de Pachuca, Hidalgo. Sus límites geográficos se encuentran entre los paralelos 19° 30” y 20° 22” de latitud norte y entre los meridianos 98° 56” y 99° 37” de longitud oeste (Figura 3.5).

que se ratifican los límites del mismo y se señala que se tiene una disponibilidad media anual de 208.65 Mm³ que equivale a 6.6 m³/s.

3.3.4 Aspectos demográficos

En el Valle del Mezquital se asienta el 28.39% (756,557 habitantes) de la población del estado de Hidalgo (2'665,018 habitantes). En los municipios que se localizan en la demarcación del acuífero se estima una población de 377,951 habitantes (14.18% de la población del estado). Tula de Allende, Ixmiquilpan y Tepeji del Río, cuentan más de 50,000 habitantes, siendo Tetepango y Tepetitlán los municipios más pequeños, con una población total menor a 10,000 habitantes.

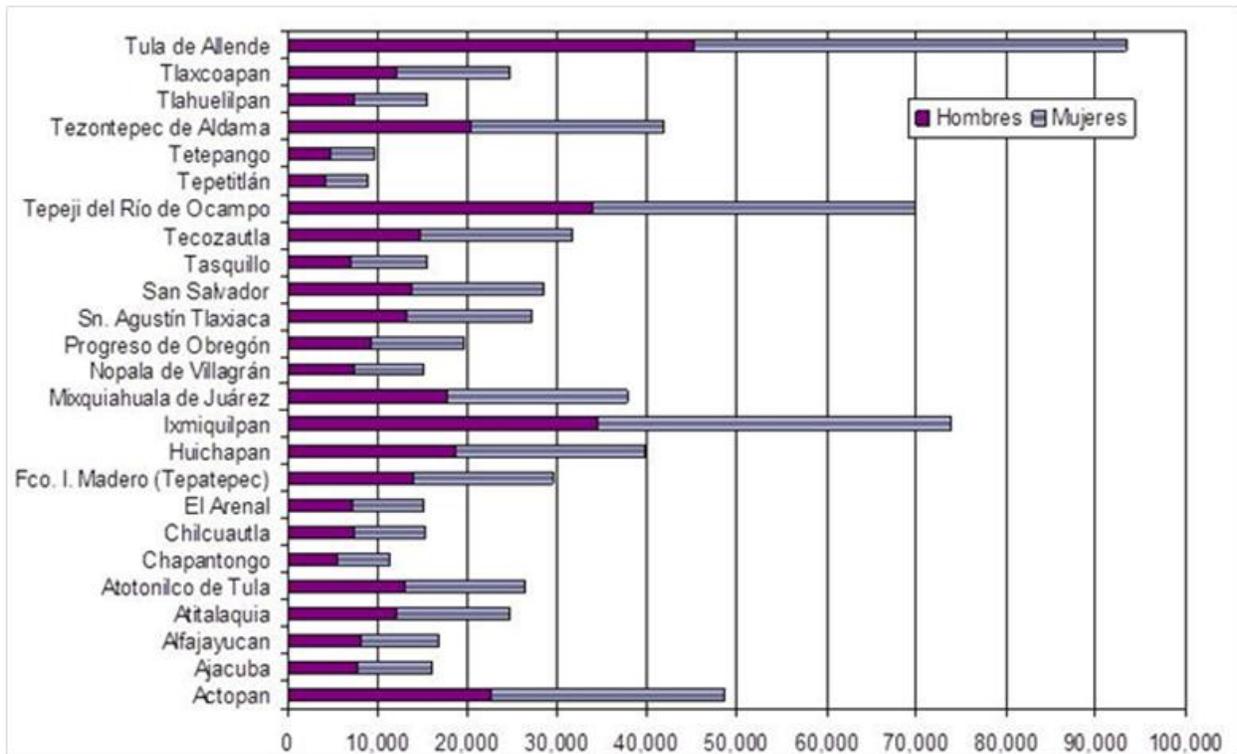


Figura 3.6. Distribución de la población por municipio y por sexo en el Valle del Mezquital

La proporción de mujeres/hombres va de 1.03 en Atitalaquia a 1.21 en Tasquillo, esta proporción es de 1.09 para el Valle y de 1.06 para los municipios asentados en la demarcación del acuífero del Valle del Mezquital (Figura 3.6).

3.3.5 Servicios de salud en los municipios del Valle del Mezquital

Los recursos en salud para la atención de la población abierta se encuentran instalados en el ámbito geográfico de 13 Jurisdicciones. Los municipios de interés para el presente estudio, se incluyen en las Jurisdicciones 03 Tula, 06 Ixmiquilpan y 07 Actopan (Figura 3.7).



Figura 3.7. Jurisdicciones sanitarias de interés para el estudio de evaluación de riesgos

El sistema está constituido por las instituciones de seguridad social (IMSS, ISSSTE, PEMEX, SEDENA y otros), que otorgan servicios a sus derechohabientes (trabajadores del sector formal de la economía y sus familias). Los Servicios de Salud e IMSS-Oportunidades, dan servicios a la población que no tiene seguridad social; el sector privado provee servicios a la población con capacidad de pago, de tal manera que los recursos del sector de seguridad social, para brindar servicios a sus derechohabientes cuenta con recursos gubernamentales, recursos del empleador y contribuciones de los empleados.

El sector privado se costea con pagos directos que hacen los individuos al momento de recibir la atención y con las primas de los seguros médicos privados, cada una de estas instituciones cuenta con personal e instalaciones propias. El Seguro Popular de Salud está financiado con recursos del gobierno federal, estatal y cuotas familiares, y compra servicios de salud para sus afiliados.

En Tula, Ixmiquilpan y Actopan, se localizan tres de los nueve Hospitales Generales que brindan atención de segundo nivel a la población abierta; en construcción se encuentran, tres Unidades Especializadas destinadas a la prevención y control: dos Centros de Atención Primaria en Adicciones en Tula e Ixmiquilpan, y un Centro para Enfermedades Crónicas en Tula. Las unidades de apoyo al sector salud, consisten en una Unidad de Transfusión Sanguínea, un laboratorio de Salud Pública y una Coordinación de Investigación en Salud.

De acuerdo con tabulados básicos del Censo de Población y Vivienda 2010 [INEGI, 2010], la cobertura de los servicios de salud públicos o privados, son semejantes a nivel nacional (64.88% de la población), estatal (65.52%), en la región del Valle del Mezquital (66.35%) y el en el conjunto de municipios seleccionados para el monitoreo de fuentes de abastecimiento y aplicación de la encuesta (65.33% de la población), pero a nivel municipal se aprecian diferencias importantes.

Tanto a nivel estatal como en la región del Valle del Mezquital y en la zona de estudio, la seguridad social está dada básicamente por el Seguro Popular o para Una Nueva Generación, cubriendo entre el 20.59% y el 73.28% de la población en Tula de Allende y Tecozautla respectivamente. El servicio proporcionado por PEMEX tiene presencia importante en Atitalaquia y Tula de Allende, y el IMSS en Atotonilco de Tula, Tula de Allende y Tepeji del Río (Figura 3.8).

Tabla 3.4. Disponibilidad de servicios básicos (%) en viviendas habitadas en la zona de estudio

Ámbito: nacional, estatal y municipal	Viviendas habitadas	Disponibilidad del servicio al interior de la vivienda					
		Energía eléctrica	Agua entubada		Excusado o sanitario	Drenaje	
			Sí	No		Sí	No
Nacional	28,159,373	97.71	88.10	11.28	95.34	90.24	8.96
Hidalgo	669,514	95.86	86.05	12.59	91.35	84.50	13.95
Tula de Allende	27,214	97.72	84.42	14.22	93.20	92.59	5.97
Ixmiquilpan	21,248	96.51	87.79	10.39	89.61	87.21	10.80
Tepeji del Río	20,170	97.82	79.34	20.07	90.86	90.08	9.06
Actopan	13,248	95.81	93.86	5.61	92.60	91.85	7.62
Tezontepec de Aldama	11,947	97.01	95.59	3.80	89.10	88.98	10.35
Mixquiahuala	10,560	97.04	95.15	4.02	93.31	94.14	5.03
Francisco I. Madero	8,142	97.52	94.98	4.20	93.55	93.31	5.43
San Salvador	8,133	97.50	95.56	4.08	87.25	86.36	13.23
Atotonilco de Tula	7,733	98.25	87.96	11.30	92.86	92.86	6.17
San Agustín Tlaxiaca	7,702	96.35	83.46	15.53	83.85	82.47	15.00
Atitalaquia	6,683	97.80	96.44	2.35	95.15	95.96	2.66
Tlaxcoapan	6,100	98.48	91.80	7.75	96.20	95.80	3.69
Progreso de Obregón	5,352	97.09	95.93	3.62	95.59	96.06	3.23
Cardonal	4,568	95.51	82.53	17.14	82.38	71.80	27.76
Tasquillo	4,477	96.05	90.28	8.73	78.98	75.41	23.59
Chilcuautila	4,317	96.66	88.35	11.12	81.58	79.36	20.01
Ajacuba	4,291	96.27	93.61	4.52	89.63	88.28	9.81
El Arenal	4,124	95.93	74.30	24.88	85.11	82.81	15.25
Tlahuelilpan	4,121	97.55	96.02	2.72	94.49	95.78	3.06
Santiago de Anaya	4,050	96.40	96.32	3.28	85.85	82.74	16.37
Tepetitlán	2,715	94.44	94.22	5.34	85.60	84.13	15.06
Tetepango	2,706	90.39	88.47	4.14	85.66	85.55	6.73
Nicolás Flores	1,718	91.91	74.21	25.55	84.87	55.30	43.54

Fuente: Datos de INEGI, 2010

La disposición de excretas, presenta rezagos importantes en municipios como Nicolás Flores, San Agustín Tlaxiaca, Cardonal, Chilcuautila y Tasquillo, ya que menos del 85% de las viviendas cuentan con excusado o sanitario y solamente en los municipios de Atitalaquia, Progreso de Obregón y Tlaxcoapan más del 95% cuentan con este servicio (Tabla 3.4).

Con respecto a la disponibilidad de drenaje, el municipio de Nicolás Flores es el que tiene el mayor rezago, ya que solamente el 55.3% de las viviendas cuentan con servicio de drenaje. Tepetitlán, El Arenal, Santiago de Anaya, San Agustín Tlaxiaca, Chilcuautila, Tasquillo y Cardonal, tienen una cobertura inferior a la media estatal (84.5%), la cual es a su vez, inferior a la nacional que es de 90.24% (Tabla 3.4).

Los datos presentados son consistentes con lo obtenido en la encuesta aplicada a través de entrevista directa a 1063 hombres y mujeres voluntarios adultos de 12 municipios en el Valle del Mezquital (Tabla 3.5), quienes por voluntad propia, podían o no incluir nombre, sexo, edad y otros datos personales tales como ingresos, número de hijos o actividad económica, esto resulta de las actuales condiciones y percepción de seguridad que prevalecen en el país.

Tabla 3.5. Participantes en la encuesta, servicio de agua entubada en el predio y sanitarios

Municipio	Mujeres	Hombres	Total	Agua entubada	Drenaje	Baño	
						Interior	Exterior
Ajacuba	68	24	93	90	86	67	23
Atitalaquia	58	31	93	89	88	63	28
Atotonilco	63	32	95	90	91	64	29
Chilcuautila	65	17	83	80	70	40	41
Ixmiquilpan	72	33	105	104	100	85	19
Progreso	47	28	78	78	63	57	20
Tepetitlán	58	26	85	85	56	46	39
Tetepango	41	14	56	39	37	27	13
Tezontepec	58	32	96	92	87	61	30
Tlahuelilpan	17	6	23	19	22	13	9
Tlaxcoapan	60	25	85	79	78	55	27
Tula	103	51	171	141	132	114	43
Total	710	319	1029	986	910	692	321

De los participantes, 710 fueron mujeres y 319 varones, el resto no aceptó proporcionar información personal; la edad promedio para la muestra total fue de 39.5 años (± 14.4), con un rango de edad de 18 a 86 años. El promedio de ocupantes por hogar fue de 4.4 (± 1.6) personas, con un máximo de 12 y mínimo de uno. El 54.44% de los entrevistados contaba un empleo remunerado; 3.37% estaba desempleado; 4.14%, estudia; 1.25%, está jubilado y 27.72% se dedica sólo al hogar.

En cuanto a los servicios, la cobertura varía de las comunidades rurales, periurbanas y cabeceras municipales. Entre el 85 y el 97% cuentan con agua de red en el interior del domicilio; 910 voluntarios, habitan una casa conectada al servicio de drenaje y alcantarillado, los municipios con mayor rezago fueron Tepetitlán, Chilcuautila y Progreso.

Entre el 48.19 y el 81.73% tienen baño en el interior de la casa; entre el 18.27 y el 49.4% tienen baño en algún lugar exterior a la casa y se identificaron voluntarios que no cuentan con baño en casa en los municipios de Ajacuba (1.1%), Atotonilco de Tula (2.11%), Chilcuautila (2.41%) y Tula de Allende (1.88%).

3.3.7 Salud y educación

En la prevención de enfermedades, el factor educativo es fundamental al combatir la desinformación existente y que repercute en bajo aprovechamiento, ausentismo laboral y escolar, deserción, morbilidad y mortalidad.

Desafortunadamente, en este rubro existe aún un rezago importante, que repercute además en los aspectos de cuidado del medio ambiente. Según información del CONAPO [2005], a nivel estatal, 12.8% y 27.5% de la población de 15 años es analfabeta y no concluyó la primaria respectivamente.

En los municipios de la región del Valle del Mezquital, entre el 4.5 y 18.54% de la población de 15 años y más son analfabetas y, entre el 17.54 y 38.94% no concluyeron la primaria. Los municipios que presentan mayor porcentaje de analfabetismo que la media estatal son Tecozautla (18.54%), Alfajayucan (17.31%), Tasquillo (14.83%), Chilcuautla (14.44%) y Chapantongo (14.19%); en Nopala (38.94%), Alfajayucan (38.78%), Chapantongo (37.46%) y Tecozautla (35.85%), más de la tercera parte de la población de 15 años o más no concluyó la primaria.

3.3.8 Transición epidemiológica

Al igual que en el ámbito nacional, a nivel estatal la dinámica demográfica ha sufrido cambios trascendentes a partir de 1980. Esta información se encuentra parcialmente disponible a nivel de los municipios, por lo que el supuesto que subyace es que hay una tendencia semejante en términos de que en los últimos años han mejorado de manera considerable los niveles de salud de la población y el aumento en la esperanza de vida muestra este efecto. A partir de la década de 1990, en la entidad se observa un incremento progresivo en la esperanza de vida de los habitantes, pasando de 68.6 a 75.1 años para la población general y, de 65.6 a 72.8 años para los hombres y de 71.6 a 77.5 años en las mujeres (Figura 3.9) [CONAPO, 2010].

También es importante notar lo que ocurre con el número de nacimientos, en el estado de Hidalgo se estima que la tasa de fecundidad seguirá descendiendo (Figura 3.9), no obstante que el número absoluto de nacimientos se mantendrá elevado debido al alto número de mujeres en edad reproductiva existentes (41% con respecto al total de la población femenina); esto significa que la atención de partos seguirá representando una fuerte presión para los servicios de salud y continuará en aumento la demanda de servicios de agua, saneamiento y

alimentos.

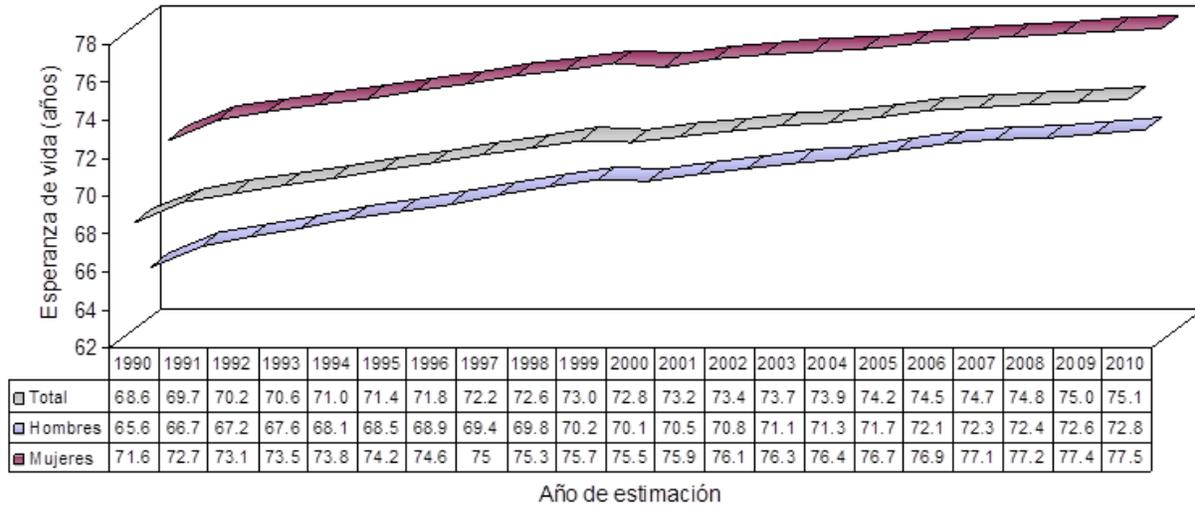


Figura 3.9. Esperanza de vida al nacer estimada por el CONAPO [2010] Fuente: Datos del CONAPO, 2010

Asimismo, la tasa bruta de mortalidad general se mantiene relativamente constante y las tasas de crecimiento natural de la población al igual que la de nacimientos y mortalidad infantil descienden (Figura 3.10), lo cual contribuye al envejecimiento de la población.

Con respecto a la percepción de salud de los participantes en la encuesta, los síntomas que con mayor frecuencia manifestaron presentar, son consistentes con síntomas asociados con las 20 principales causas de morbilidad en la zona de interés (Tabla 3.6). Así, 45 voluntarios padecen diabetes mellitus tipo II y 108 son hipertensos.

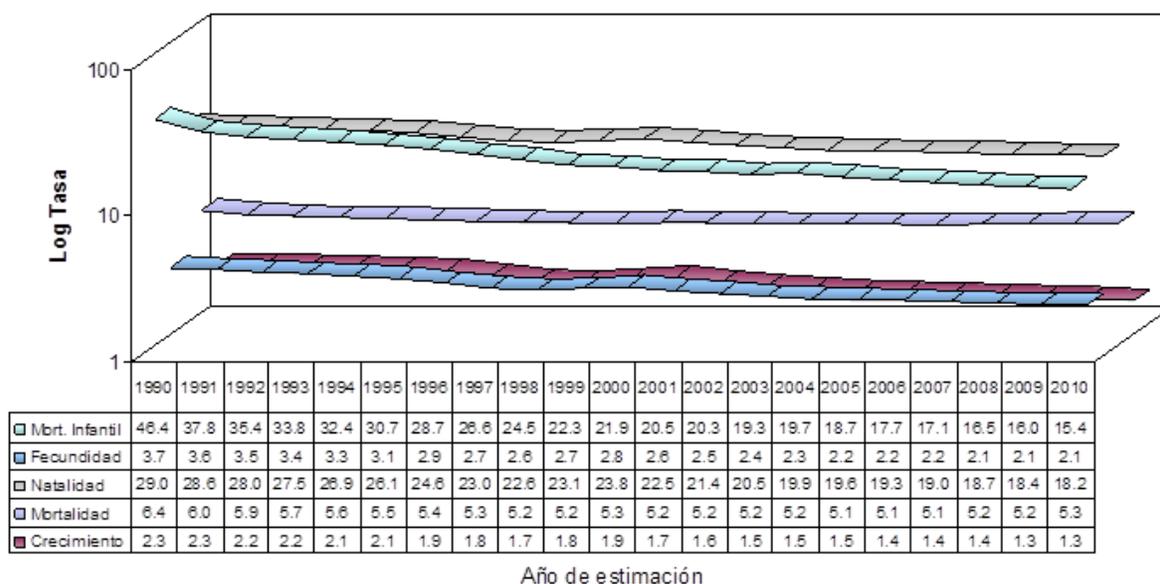


Figura 3.10. Mortalidad infantil (tasa bruta por mil), fecundidad (tasa global por mil), natalidad (tasa bruta por mil), mortalidad general (tasa bruta por mil) y crecimiento natural (tasa por cien) en el estado de Hidalgo en el período de 1990 a 2010 [datos tomados del CONAPO, 2010].

Tabla 3.6. Principales problemas de salud identificados en la encuesta

Municipio de residencia	Pérdida de conciencia		Dolor de cabeza		Problemas renales	
	NO	SÍ	NO	SÍ	NO	SÍ
Ajacuba	93		52	41	93	
Atitalaquia	93	1	55	39	93	1
Atotonilco	94		61	32	95	
Chilcuautla	81	1	50	33	83	
Ixmiquilpan	103	1	73	31	104	
Progreso	77		58	20	78	
Tepetitlán	85		47	38	84	1
Tetepango	56		20	33	56	
Tezontepec	95		70	26	96	
Tlahuelilpan	23		15	8	23	
Tlaxcoapan	90		50	40	89	1
Tula	170		115	54	171	
TOTAL	1,060	3	666	395	1065	3
Municipio de residencia	Tos sin flemas		Tos con flemas		Palpitaciones	
	NO	SÍ	NO	SÍ	NO	SÍ
Ajacuba	74	19	69	24	93	
Atitalaquia	77	18	74	20	94	
Atotonilco	81	14	83	12	95	
Chilcuautla	73	10	74	9	83	
Ixmiquilpan	94	11	96	9	105	
Progreso	73	5	70	8	77	1
Tepetitlán	79	6	71	14	85	
Tetepango	40	16	37	18	56	
Tezontepec	88	8	89	7	95	1

Tlahuelilpan	20	3	20	3	23	
Tlaxcoapan	74	16	64	26	89	1
Tula	139	32	134	37	171	
TOTAL	912	158	881	187	1066	3
Municipio de residencia	Alteraciones del sueño		Cambios de carácter		Nerviosismo	
	NO	SÍ	NO	SÍ	NO	SÍ
Ajacuba	92	86	86	7	93	
Atitalaquia	92	85	85	8	94	
Atotonilco	91	81	81	12	93	2
Chilcuautla	78	76	76	7	82	1
Ixmiquilpan	98	100	100	4	103	1
Progreso	74	76	76	2	76	2
Tepetitlán	81	71	71	13	82	3
Tetepango	56	56	56		55	1
Tezontepec	94	92	92	4	94	2
Tlahuelilpan	23	23	23		23	
Tlaxcoapan	90	87	87	3	89	1
Tula	167	164	164	6	166	5
TOTAL	1036	997	997	66	1050	18

Cabe destacar que se identificaron tres casos de pérdida de conciencia y convulsiones, consistente esto con la tasa de epilepsia en la región; un síntoma importante y que puede asociarse con diversos problemas de salud son las alteraciones del sueño.

3.4 Identificación del peligro e Importancia económica del flúor

El flúor se encuentra en el lugar 13 por su abundancia, pero como ión, los F^- , representan entre el 0.06 y 0.09% de la corteza terrestre, con un abundancia promedio de 300 mg/kg [Tebbutt, 1983]. Los minerales más importantes y de alta importancia industrial son: la fluorita (CaF_2), la criolita ($AlF_3 \cdot 3H_2O$) y la fluoroapatita ($3Ca_3(PO_4)_2 \cdot F$). La fluorita es el mineral fluorado más abundante, pero también está presente en la apatita ($Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$) y en cantidades traza en anfíbol, mica, titanita y piroxenos [Edmunds y Smedley, 1996]. La presencia de F^- en agua se asocia con actividad volcánica (principalmente en cristales volcánicos), líquidos geotérmicos y rocas ígneas intrusivas, rocas sedimentarias y suelos alcalinos [Amini, *et al.*, 2008; Edmunds y Smedley, 1996]. El incremento en la concentración del ión, se ve favorecido por: la interacción del agua con las rocas ricas en minerales fluorados, largos períodos de residencia y evapotranspiración, profundidad y características fisicoquímicas del agua [Amini, *et al.*, 2008]; p. ej., aguas termales con alto pH, tienen concentraciones de fluoruros particularmente altas [Kundu, *et al.*, 2001].

Los compuestos fluorados tienen importancia económica, industrial (Figura 3.11) y ambiental. El principal productor de fluorita en el mundo es China, con cerca de 49% de las ventas mundiales. En México, los minerales de flúor se extraen principalmente en los estados de

Coahuila, Veracruz, Tabasco y Puebla; sin embargo, desde el punto de vista productivo, en San Luis Potosí se encuentra la mina de fluorita más grande del mundo con una producción anual de grava metalúrgica de 350,000 toneladas y de concentrado grado ácido de 280,000 toneladas compitiendo con China. Por su capacidad instalada, en Matamoros, Tamps., se localiza la segunda planta de fluorita más grande del mundo, que exporta el 98% de su producción hacia los Estados Unidos; en ésta se produce ácido fluorhídrico anhidro y acuoso [Mexichem, 2012].

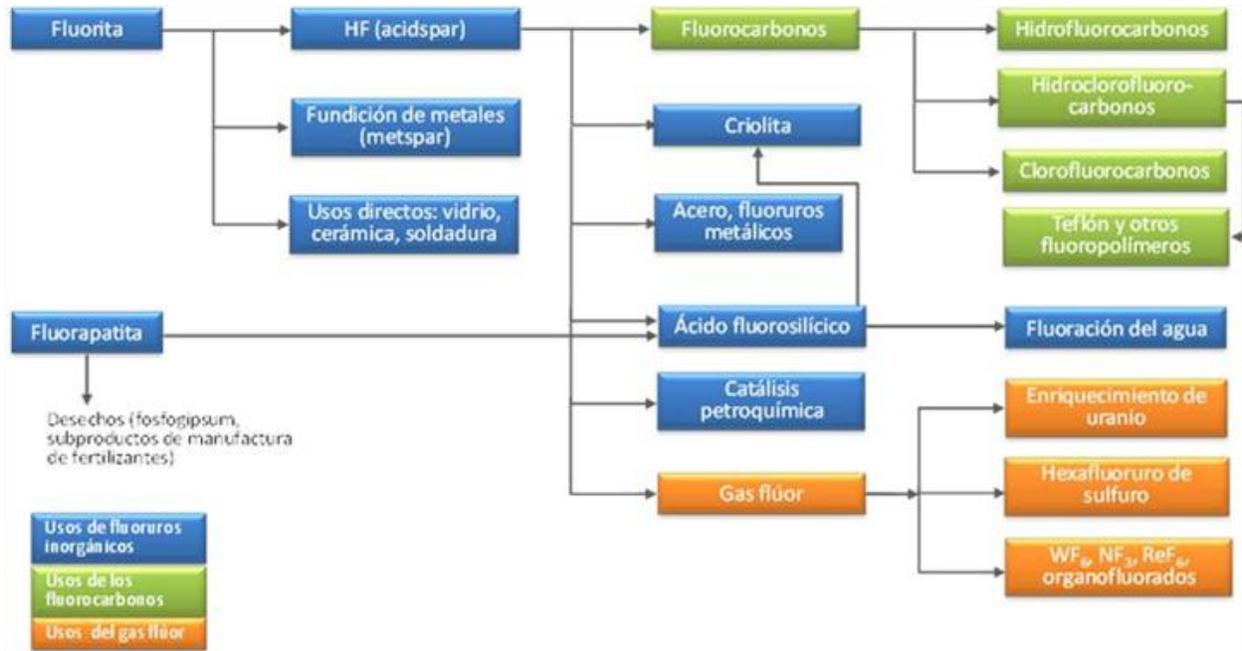


Figura 3.11. Cadena industrial de flúor: principales fuentes, productos intermedios, subproductos y aplicaciones

Fuente: American Heritage Dictionary <http://www.answers.com/topic/fluorine>

En particular, Mexichem, S.A. de C.V., cuenta con dos plantas productoras de fluorita las cuales producen concentrados (grado ácido y grado cerámico). Están ubicadas en Cd. Fernández, municipio colindante a Río Verde (San Luis Potosí) y Álamos de Martínez, municipio de Victoria (Guanajuato). La región de Río Verde/Álamos es un lugar alternativo de producción de este mineral y geológicamente hay evidencias de afloramientos de mineral de fluorita [Mexichem, 2007; 2012], asimismo, el valor de este mineral ha ido en aumento [SGM, 2012] (Tabla 3.7), dado su uso en la industria del acero, vidrio, cemento y cerámica.

Tabla 3.7. Producción total anual de fluorita en México

Año	Volumen anual de fluorita (toneladas)	Valor anual de la fluorita (mm\$)
2004	842,698	783.50
2005	875,450	866.80
2006	936,433	1,253.50
2007	933,361	1,292.20
2008	1,057,649	1,596.30
2009	1,045,940	2,052.30
2010	1,067,388	2,153.80
2011	1,206,907	2,320.40

Fuente: Datos del sistema Geológico Mexicano, 2012

Además de Mexichem, en el país hay empresas que fabrican y/o distribuyen productos basados en el flúor [Boletín Industrial, 2012; Asociación Nacional de la Industria Química, 2012], algunas de éstas se listan en la Tabla 3.8.

Los compuestos orgánicos e inorgánicos del flúor tienen múltiples aplicaciones. Algunos se emplean para la conservación de la madera, al evitar el ataque de los hongos; los freones son compuestos organofluorados que se han venido usando como propelentes y como fluidos refrigerantes; en la industria de los plásticos, los derivados fluorados de polietileno (perfluoroetilenos) se utilizan para la fabricación de teflón; en la industria nuclear, los compuestos fluorados de uranio y de otros elementos radiactivos permiten la separación de isótopos y, es importante anotar que en algunos países la adición del flúor a las aguas potables o a la sal, ha contribuido a mejorar la salud dental de la población.

Tabla 3.8. Productos fluorados fabricados y distribuidos en México

Empresa	Productos del flúor	Localización
Fluorocarbons Works S. A. de C.V.	Fabricante y distribuidor de politetrafluoroetileno, tetrafluoroetileno y teflones entre otros	Ciudad de México
Ningbo Changqi fluorine plastic products Co. Ltd.	Importación-distribución de cintas aislantes, contenedores de plástico y membranas	China
TIBChem Corp. Mexicana, S.A. de C.V.	Fabricante de: ácido fluorobórico y, fluoroboratos de cobre, estaño y plomo	San Luis Potosí
Mexichem flúor (Química flúor), S.A. de C.V.	Fabricante de: ácido fluorhídrico y fluorita	Tampico, Tamps.
Solvay y flúor de México. S.A. de C. V.	Fabricante de: ácido fluorhídrico, bifluoruro de amonio, ácido fluorosilícico, fluoruro de amonio y fluoruro de potasio	Cd. Juárez, Chih.
Dupont México, S.A. de C.V.	Distribuidor de agentes surfactantes fluorados, copolímeros acrílicos fluorinados, fluoroelastómeros, hexafluoroisopropanol, membranas fluorinadas, resinas fluoradas, politetrafluoroetileno; fabricante de clordifluorometano,	Ciudad de México
Industria del Alkali, S.A. de C.V.	Fabricante de fluoruro de sodio fluorado	Estado de México
Quimobásicos, S.A. de C.V.	Distribuidor de diclorodifluorometano, hidroclofluorocarbones espumantes; fabricante de diclorofluorometano, hidrofluorocarbonos propelentes y refrigerantes	Ciudad de México

Empresa	Productos del flúor	Localización
Univar de México, S.A. de C.V.	Distribuidor de productos químicos fluorados.	Ciudad de México
Rhodia de México, S.A. de C.V.	Distribuidor de trifluoroetanol, anhídrido trifluoroacético y ácido trifluoroacético,	Ciudad de México
Atlanta Química, S.A. de C.V.	Distribuidor de fluorita	Ciudad de México
3M México, S.A. de C.V.	Fluoroquímicos para la industria de papel, textil y cuero.	Ciudad de México
Quimic, S.A. de C.V.	Fabricante de fluoruros de aluminio e hidrógeno	Morelia, Mich.
Avantor Performance Materials, S.A. de C.V.	Fabricante de fluoruro de amonio	Estado de México
Infra S.A. de C.V.	Distribuidor de flúor, fluoruro de hidrógeno hexafluoruro de azufre, perfluoropropano	No disponible
Praxair, S.A. de C.V.	Distribuidor de hexafluoruro de azufre, perfluoropropano y tetrafluorometano	Monterrey, Nuevo. León
Arkema México S.A. de C.V.	Distribuidor de hidrofluorocarbonos, recubrimientos fluorados	Estado de México
Productos químicos Mardupol	Distribuidor de: fluoruro de sodio, fluorosilicato de sodio, silicofluoruro de sodio	Ciudad de México
Pochteca, S.A. de C.V.	Distribuidor de ácido fluorhídrico, silicofluoruro de sodio	Ciudad de México

Fuentes: ANIQ, 2012; Boletín Industrial.com, 2012

Actualmente, a nivel global, teniendo en cuenta el volumen de las emisiones en el medio ambiente, las concentraciones en éste y los efectos toxicológicos en los organismos vivos, se considera que los fluoruros (F^-) inorgánicos más importantes son: el fluoruro de hidrógeno, el fluoruro de calcio, el fluoruro de sodio, el hexafluoruro de azufre y los silicofluoruros [IPCS-INCHEM, 2002].

3.4.1 Geoquímica de los fluoruros

Considerando que para la población en varias regiones del mundo el agua de bebida es la principal fuente de exposición a fluoruros, entender la geoquímica de su presencia en el agua subterránea es relevante en la etiología de los efectos adversos a la salud asociados con el consumo excesivo de F^- .

El flúor forma compuestos iónicos tales como fluoruro de hidrógeno (HF) o fluoruro de sodio (NaF) y formas disociadas del ión fluoruro (F^-) cargadas negativamente [Ayoob y Gupta, 2006], así, la principal forma es como F^- disuelto libre, pero en valores de pH bajos, las especies HF^0 pueden estar estabilizadas (a pH 3.5 ésta puede ser la especie dominante) [Edmunds y Smedley, 1996].

El alto contenido de F^- en agua subterránea está frecuentemente asociado con pH neutro a alcalino (7.6 a 8.6), baja concentración de calcio y altas concentraciones de sodio y bicarbonatos [Saxena y Ahmed, 2003; Kundu, *et al.*, 2001; Edmunds y Smedley, 1996; Handa, 1975], de tal manera que su concentración en el agua subterránea está limitada por la solubilidad de la fluorita (CaF_2), como se ha reportado en varios estudios [Chae, *et al.*, 2006].

Handa [1975], y posteriormente Ayoob y Gupta [2006] basados en una amplia revisión bibliográfica, explican la ocurrencia de F^- en el agua subterránea, en función de la composición del suelo: contenido de CO_2 , aire, reacciones de la materia orgánica, actividad bacteriana y, sales secundarias presentes (mezcla de $NaHCO_3$, $NaCl$ y Na_2SO_4) que están en continua lixiviación. Asimismo, considera la posible aplicación de agroquímicos que pueden contribuir a la carga de F^- . Simultáneamente, ocurren reacciones de intercambio iónico de cationes que resultan en complejos como:



en donde X es el mineral en la tierra

La disolución de CO_2 tiende a favorecer la concentración de ión hidronio en el agua subterránea. Si están presente minerales calcáreos, particularmente $CaCO_3$, también se disolverán como:



El agua alcalina puede movilizar los iones F^- del suelo, rocas erosionadas y CaF_2 precipitando $CaCO_3$ como:



En presencia de un alto contenido de bicarbonato de sodio en el agua subterránea, se incrementa la disolución de fluoruros:



Por lo anterior, como ya se anotó el mineral que limita predominantemente la concentración de fluoruros en el agua es la fluorita, ya que su producto de solubilidad es muy bajo:



En México, Ortega [2009], estudió la presencia, distribución y origen de F^- y otros elementos traza disueltos en agua subterránea (As, Se, Sb, V, Cr, Mo, Re, Pb, Cu, Cd, Co y Zn), en la cuenca de la Independencia, tributaria de la cuenca Lerma–Chapala. Treinta y tres de 246

pozos analizados presentaron altas concentraciones de As (0.025–0.12 mg/L) y F⁻ (1.5–16 mg/L) en la porción noreste de la cuenca, en un área aproximada de 500 km², región donde se ubica un importante cono de abatimiento piezométrico regional.

El autor reporta que el origen e hidrogeoquímica del F⁻ se encuentra asociado a altas concentraciones de HCO₃⁻ y Na⁺, producto de la disolución de feldespato sódico, principalmente, y de otros minerales constituyentes de las riolitas e ignimbritas que forman el acuífero fracturado, con largos periodos de residencia del agua subterránea (hasta de 35,000 años). En este sitio, el enriquecimiento en F⁻ estuvo asociado con la disolución de fluorita, a altas concentración de Li⁺, Cl⁻, Cs, Br⁻ y a agua termal. Asimismo, los isótopos estables, en 125 muestras, indicaron un origen meteórico local del agua subterránea, alturas variables de recarga y que durante ésta no ocurrieron procesos de evaporación, incluyendo aquella cuya edad representa miles de años de residencia [Ortega, 2009].

Concentraciones particularmente altas de F⁻ (hasta 7.59 mg/dm³) han sido detectadas en el agua subterránea de la zona de “La Victoria”, que abastece a la ciudad de Hermosillo, Sonora. El estudio geoquímico reveló que la alta concentración de fluoruro se encuentra asociado con la profundidad, tiempo de residencia, altas concentraciones de bicarbonatos, pH alcalino y alta temperatura, así como con baja concentración de calcio [Vázquez, *et al.*, 2006], lo cual es consistente con lo reportado en otras regiones del mundo.

En San Luis Potosí, también hay niveles considerables de F⁻ en el agua subterránea (≈3.7 mg/L) que abastece a la población, relacionado con contaminación natural. La poca agua existente, induce un flujo de agua fría con bajo contenido del ión, así como un flujo rico en fluoruros a profundidades variadas, de tal manera que la concentración de F⁻ en el agua (mg/L) son también dependientes de la temperatura (T en °C) en el acuífero (ecuación 4.10). El flujo y mezcla de agua se lleva a cabo según el régimen de extracción, hidrogeología local y, el diseño construcción y operación del pozo. Así, en este caso, como en otras aguas termales, la concentración de fluoruros es controlada por la fluorita, independientemente del tiempo de residencia [Carrillo, *et al.*, 2002].

Ecuación 3.13.
$$F = (Td25.005)/3.562$$

En síntesis, la presencia de fluoruros en el agua se debe a varios factores, entre los que destacan:

- las características geológicas del sitio, que explican la contaminación natural del agua subterránea con F^-
- las características fisicoquímicas del agua y su interacción con las rocas
- la erosión química de rocas en condiciones áridas y semiáridas con relativamente alta alcalinidad
- la fluorita limita el contenido de F^- disueltos
- la profundidad a la cual se encuentra el agua y la temperatura explican en algunas regiones el alto contenido de F

3.4.2 Estudios hidrogeoquímicos y de calidad del agua del acuífero del Valle del Mezquital

El valle del Mezquital es una planicie con ligera pendiente que desciende hacia el norte, limitada por elevaciones topográficas que son en su mayoría conos volcánicos y productos asociados. El valle está constituido por una alternancia de material piroclástico, lava y sedimentos lacustres conocidos como Formación Tarango del Paleógeno, que se encuentran cubiertos por una delgada capa de aluvión del Cuaternario. Las sierras que bordean el valle del Mezquital están formadas por rocas volcánicas, principalmente lava y en menor proporción toba del Paleógeno. La sierra al norte del valle del Mezquital y algunos puntos de Bomintzhá, están constituidos por sedimentos marinos calcáreos del Cretácico.

La CEAS [2008], llevó a cabo un censo de fuentes de abastecimiento localizada en la zona del acuífero. En este documento, los pozos se encuentran identificados de manera precisa y se reporta además el caudal y población servida, dado que básicamente es un estudio geohidrológico. Con respecto a la calidad del agua, en el estudio no se incluye la determinación de parámetros orgánicos no regulados ni emergentes, si bien proporciona resultados de los parámetros de la modificación a la NOM-127-SSA1-1994, excepto radiactividad. Entre los principales resultados se encuentran altas concentraciones de fluoruros (0.2 a 4.83 mg/L) y plomo [Lesser y Lesser, *et al.*, 2011].

3.4.3 Transporte ambiental, distribución y transformación

El flúor no puede ser destruido en el ambiente; solamente puede cambiar de forma. Mishra, *et al.* [2009], propone un ciclo de distribución de los F^- en los diferentes compartimientos ambientales (aire, agua y suelo) y biota (Figura 3.12), que a diferencia del ciclo en la

biogeósfera (Figura 3.13), propuesto por la Organización Mundial de la Salud [WHO, 2002], no incluye las fuentes naturales de liberación de F^- al ambiente.

A partir ambos modelos conceptuales, puede concluirse que hay más de una vía de exposición humana a fluoruros: ingestión (agua, alimentos y partículas), inhalación (vapores, gases, aerosoles) y contacto dérmico (partículas de suelo, agua). En la atmósfera, los F^- se pueden encontrar en forma gaseosa (HF , SiF_4 , ácido fluorosilícico y hexafluoruro de sulfuro) o particulada (Na_3AlF_6 , AlF_3 , CaF_2 , Na_2SiF_6 , PbF_2 y $Ca_5(PO_4)_3F$) que pueden recorrer largas distancias, transportados por el viento o por turbulencias atmosféricas, o bien eliminarse mediante depositación húmeda y seca o hidrólisis

Con excepción del hexafluoruro de azufre (persistencia de 500 a varios miles de años de en la atmósfera), otros compuestos fluorados tienen poca permanencia en la tropósfera y se desplazan poco hacia la estratósfera [WHO, 2002].

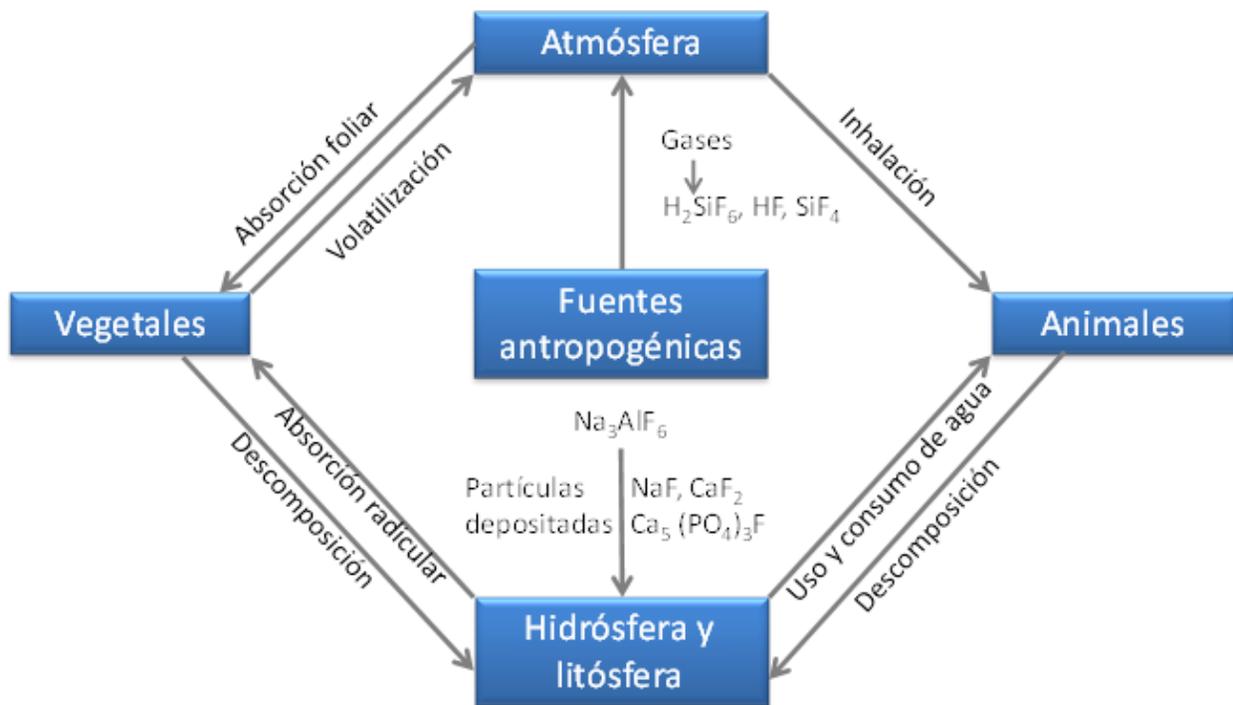


Figura 3.12. Ciclo de los fluoruros en el ambiente

Fuente: tomado de Mishra, *et al.*, 2009

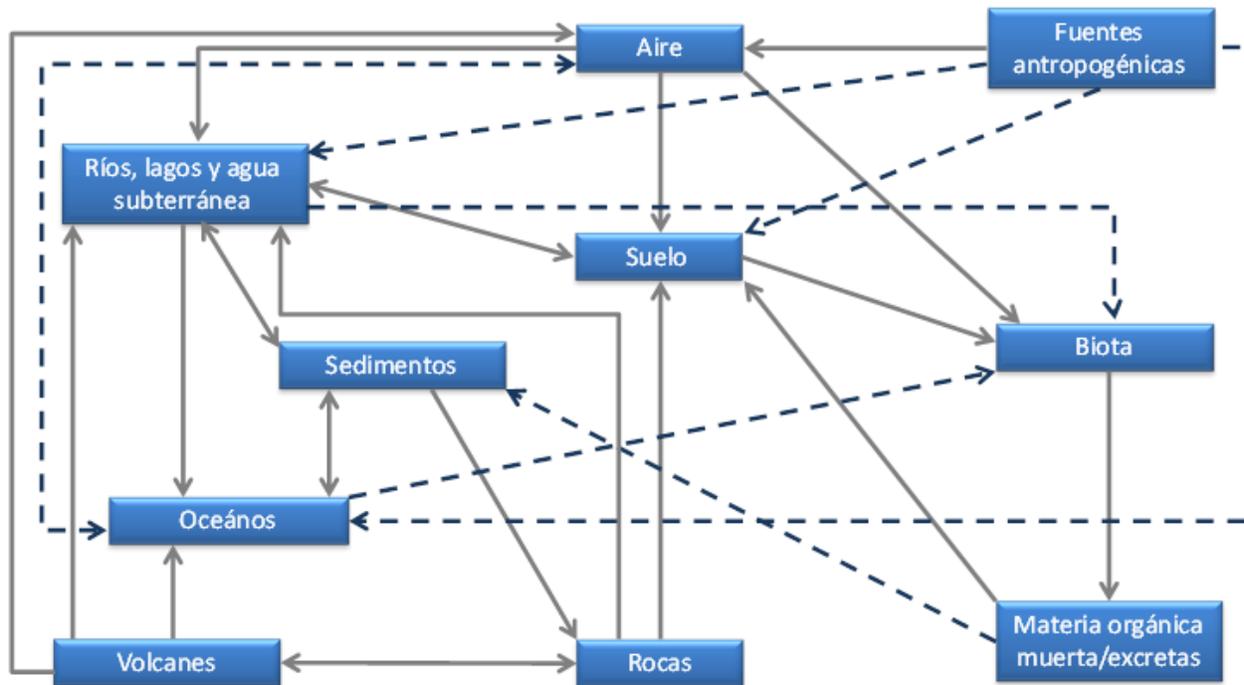


Figura 3.13. Ciclo de los fluoruros a través de la biogeósfera

Fuente: tomado de WHO, 2002

El transporte y la transformación de los F^- en el agua, dependen del pH, la dureza [Day, *et al.*, 2012] y la presencia de materiales intercambiadores de iones, como la arcilla. Los fluoruros suelen transportarse a través del ciclo hidrológico formando complejos con aluminio, hierro, cobre, berilio, sílice y plomo [WHO, 2002; Jackson, *et al.*, 2002; NAP, 2006].

Hay muy poca información publicada sobre los efectos de los fluoruros sobre el sistema de distribución de agua potable; sin embargo, los F^- probablemente favorezcan la corrosión de la misma manera que los cloruros o los sulfatos [Jackson, *et al.*, 2002].

En el suelo, el transporte y la transformación de los F^- dependen del pH y de la formación de complejos, sobre todo con el aluminio y el calcio. La adsorción a la fase sólida del suelo es más fuerte con un pH ligeramente ácido (5.5 – 6.5). No es fácil su lixiviación en este compartimiento ambiental [WHO, 2002].

La absorción de los F^- por la biota depende de la vía de exposición, de su biodisponibilidad y de la cinética de absorción/excreción del organismo. Cierta biota acuática y terrestre bioacumula F^- solubles [WHO, 2002].

El tejido blanco para la bioacumulación de F⁻ inorgánicos depende del nivel evolutivo del organismo expuesto. No se identificó información relativa a la biomagnificación de los fluoruros en las cadenas alimentarias acuática o terrestre, pero está documentado que las plantas terrestres pueden acumular fluoruros de partículas suspendidas en el aire a través de la absorción foliar o bien por absorción radicular del agua y del suelo [Mezghani, *et al.*, 2005; Kusa, *et al.*, 2004]. En general, en vertebrados, se acumula en tejido óseo y dientes, en tanto que en invertebrados el proceso ocurre en el exoesqueleto y en el caso del langostino marino *Palaemon elegans* también hay acumulación en músculo [El-Said y Sallam, 2008]; en los vegetales la acumulación se lleva a cabo en la pared celular del organismo [WHO, 2002].

3.4.4 Niveles ambientales

Con excepción de algunos cuerpos de agua superficial y acuíferos, no se tiene información referente a los niveles ambientales de F⁻ en México. A nivel global, diversas agencias internacionales reportan que los niveles de fluoruros varían en función del lugar y de la proximidad a fuentes de emisión (Tabla 3.9).

Tabla 3.9. Fluoruros en algunas matrices ambientales

Matriz	Concentración	Matriz	Concentración
Aire sin influencia de emisiones industriales	0.1 µg/m ³	Aire en zonas vecinales a emisiones	2 - 3 µg/m ³
Aire influido por combustión de carbón rico en F ⁻ (China)	Hasta 6 µg/m ³	Suelos sin depósitos naturales de PO ₄ o F ⁻	20 - 1,000 µg/g
Aire intramuros en Holanda	2 - 49 µg/m ³	Aire intramuros en China	Hasta 155 µg/m ³
Exoesqueleto de camarón del antártico	>2,000 mg/kg	Mamíferos acuáticos (peso seco)	Promedio 135 - 18,600 mg/kg
Líquenes en un área de 2 a 3 km influida por emisiones	Promedio 150 - 200 mg/Kg	Mamíferos pequeños en la vecindad de una fundidora de aluminio	Promedio 7,000 - 8,000 mg/kg
Agua superficial	0.01 - 0.3 mg/L	Agua marina	1.2 - 1.5 mg/L
Agua con influencia geotérmica o actividad volcánica	25 - 50 mg/L	Aguas termales y geiseres (Lagos del Valle de África Oriental)	Hasta 2,800 mg/L
Leche materna	<2 - 100 µg/L, 5 - 10 µg/L la mayoría	Enjuagues bucales (para uso diario)	230 - 500 mg/L
Enjuagues bucales para uso semanal o quincenal	900 - 1,000 mg/L	Dentífricos p/niño	250 - 500 µg/g
		Dentífricos p/adultos	1,000 - 1,500 µg/g

Fuente: Elaborada con datos de ATSDR, 2003

3.4.4.1 Aire

Los fluoruros suspendidos en el aire se encuentran en forma gaseosa y particulada, procedentes de fuentes tanto naturales como humanas e industriales. Estos fluoruros emitidos

como materia gaseosa y particulada suele depositarse en las proximidades de la fuente de emisión, aunque algunas partículas pueden reaccionar con otros componentes de la atmósfera. La distribución y deposición de los fluoruros suspendidos en el aire dependen de la intensidad de la emisión, las condiciones meteorológicas, el tamaño de las partículas y la reactividad química [Villar, *et al.*, 1989; WHO, 2002].

Los fluoruros volcánicos pueden causar efectos deletéreos sobre el medio ambiente debido a no sólo a su toxicidad sino también por las grandes cantidades que pueden ser liberadas durante las erupciones, que constituyen la principal fuente natural de F^- en la atmósfera [Alluppa, *et al.*, 2006].

En zonas no situadas en las inmediaciones de las fuentes de emisión, las concentraciones medias de fluoruros en el aire son generalmente inferiores a $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y los niveles pueden ser ligeramente más altos en las zonas urbanas que en las rurales [Villar, *et al.*, 1989]; sin embargo, incluso en las proximidades de las fuentes de emisión los niveles de fluoruros suspendidos en el aire no suelen ser superiores a $2-3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En algunas zonas de China donde se utiliza carbón con un contenido elevado de fluoruros como fuente de combustible, se han notificado concentraciones de fluoruros en el aire de hasta $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [WHO, 200].

La contaminación intramuros en China ha sido documentada por algunos autores. He *et al.* [2006], reportaron que en un período de 24 horas, la concentración promedio de fluoruro en aire varió de 1.7 a $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la provincia de Guizhou y de aproximadamente 0 a $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la provincia de Shaanxi, un dato nuevo, significativamente inferior a los valores umbral de toxicidad ponderados en el tiempo que es de $2500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 8 horas (directrices de la ACGIH).

3.4.4.2 Suelo

Los fluoruros forman parte de la mayoría de los tipos de suelos, con concentraciones totales de entre 20 y $1000 \mu\text{g}/\text{g}$ en zonas sin depósitos naturales de fosfatos o fluoruros y de hasta varios miles de μg por gramo en suelos minerales con depósitos de fluoruros. Los F^- gaseosos y particulados suspendidos en el aire tienden a acumularse en la capa superficial del suelo, pero pueden desplazarse por toda la rizósfera, incluso en suelos calcáreos.

La retención de fluoruros en el suelo depende fundamentalmente del contenido de arcilla y carbono orgánico, así como del pH del suelo. Los fluoruros del suelo están asociados fundamentalmente con su fracción coloidal o arcillosa. En todos los tipos de suelos, los fluoruros biológicamente importantes para las plantas y los animales son los solubles.

En un estudio realizado en Ghana, en suelos superficiales (1 a 30 cm de profundidad) ligeramente ácidos (pH 5.7 a 6.2), el contenido de F^- en los suelos osciló entre 219.26 y 1,163.01 mg/kg en peso seco. Los autores reportan que la biodisponibilidad y paso de los iones al agua subterránea es controlada por las características físicas y químicas de los suelos [Abugri y Pelig, 2011].

3.4.4.3 Biota

Los organismos acuáticos pueden absorber fluoruros directamente del agua o en menor medida a través de los alimentos. Los fluoruros tienden a acumularse en el exoesqueleto o en el tejido óseo de los animales acuáticos. Se han registrado concentraciones medias de fluoruros >2000 mg/kg en el exoesqueleto del krill; las concentraciones medias de fluoruros en los huesos de mamíferos acuáticos, como focas y ballenas, oscilan entre 135 y 18,600 mg/kg de peso seco.

Las concentraciones de F^- en la biota terrestre son superiores en las zonas con niveles de fluoruros más elevados, procedentes de fuentes naturales y humanas. Con frecuencia se han utilizado líquenes como bioindicadores de F^- . En los líquenes que crecían en un radio de 2-3 km de las fuentes de emisión, se determinaron concentraciones medias de fluoruros de 150-250 mg/kg, en comparación con un nivel de referencia de <1 mg/kg.

La mayor parte de los fluoruros presentes en el suelo son insolubles y, por consiguiente, están menos disponibles para las plantas. Sin embargo, factores como una concentración alta en el suelo o un pH bajo y la presencia de arcilla y/o materia orgánica, pueden aumentar sus niveles en solución, aumentando la absorción a través de las raíces de las plantas. Si se absorben fluoruros a través de las raíces, sus concentraciones son con frecuencia más altas en éstas que en los brotes, debido a su baja movilidad en la planta. Se ha observado una correlación entre la concentración de fluoruros en la vegetación y los incrementos del crecimiento anual, las características del viento, la distancia de la fuente de fluoruros y la concentración de fluoruro de hidrógeno en las emisiones aéreas [WHO, 2002].

Los fluoruros se acumulan en el tejido óseo de los vertebrados terrestres, en función de factores como la alimentación y la proximidad de las fuentes de emisión. Por ejemplo, se han registrado concentraciones medias de fluoruros de 7,000-8,000 mg/kg en los huesos de pequeños mamíferos en las cercanías de una fundición de aluminio [WHO, 2002].

3.4.4.4 Alimentos

Prácticamente todos los productos alimenticios contienen al menos concentraciones traza de F^- . Se han reportado concentraciones elevadas en peces y hojas de té. Gautam, *et al.* [2010], estudiaron la transferencia de fluoruro de un nivel de trófico a otro y la acumulación de flúor en la cadena alimentaria. Los autores reportan que en el área de estudio, Rajasthan, India, la concentración de flúor en cultivos de cereales varió entre 1.88 $\mu\text{g/g}$ (en Bajra de la aldea de Chitawa) a 15.88 $\mu\text{g/g}$ (en Chana de Chosla). Vegetales cultivados en la zona endémica de fluoruro, mostraron alto contenido de flúor con máximos de 25.7 $\mu\text{g/g}$ en hojas de espinaca (*Spinacea oleoracea*) y 24.86 $\mu\text{g/g}$ en hojas de sarso (*Brassica campestris*).

En la misma área, Rajasthan, India, la concentración de flúor en cebolla (*Allium cepa*), rábano (*Raphanus sativus*) y Methi (*Trigonella foenum-graecum*) fue de 23.92 $\mu\text{g/g}$, 22,2 $\mu\text{g/g}$ y 18.24 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. Otros vegetales también presentaron altos contenidos de flúor: hojas de Bathua (*Chenopodium alba*), 13.94 $\mu\text{g/g}$; Kachri (*Citrullus melo* var *momordica*), 13.94 $\mu\text{g/g}$; Guarfali (*Cyamopsis tetragonaloba*), 13.24 $\mu\text{g/g}$, y guisante (*Pisum sativum*) 8.34 $\mu\text{g/g}$.

3.4.4.5 Agua superficial

Las concentraciones de F^- en agua superficial generalmente van de 0.01 a 0.3 mg/L (ATSDR, 2003), pero como ya se anotó varían en función de la localización geográfica, actividad volcánica y fuentes de emisión. Así, en aguas no contaminadas, las concentraciones de fluoruros suelen ser bajas, en tanto que en algunas regiones del planeta existen cuerpos de agua superficial con un alto contenido de este ión, cuyo origen puede ser natural o antropogénico (Tabla 3.10).

Tabla 3.10. Concentración de fluoruros en aguas superficiales

Localización	Concentración de fluoruros (mg/L)	Localización	Concentración de fluoruros (mg/L)
Aguas superficiales cuyo contenido de fluoruros es naturalmente bajo			
Canadá	0.05	Estados Unidos	0.035-0.052
Estados Unidos (río Cache la Poudre)	0.3-0.5	Bélgica (río Meusa)	0.13 - 0.2
Noruega (lagos)	(0.037 <0.005 – 0.56)	Francia (ríos)	0.08 – 0.25
Gales (corrientes)	0.02 -0.22)	España (río Duratón)	0.10
India (ríos)	0.038 – 0.25	Nigeria (río Níger)	0.1 – 1.2
		Tibet (ríos)	0.04
Aguas superficiales cuyo contenido de fluoruros es naturalmente alto			
Manantiales termales y geiseros, parque nacional de Yellowstone (Estados Unidos)	25 - 50	Ríos Fairehole y Madison (Estados Unidos)	1 - 14
		Kenia (lagos)	>2,800

Fuente: Elaborada con datos de WHO, 2002

3.4.4.6 Agua subterránea

Los fluoruros son un constituyente natural del agua subterránea. El origen natural de éstos está asociado a varios tipos de rocas y actividad volcánica. Las fuentes antropogénicas con el uso de fertilizantes fosfatados en la agricultura y actividades industriales también contribuyen a las altas concentraciones de F^- en el agua subterránea. En la Tabla 3.11, se sintetizan los factores hidrogeológicos que contribuyen a la probabilidad de encontrar altas concentraciones de fluoruros en aguas subterráneas en diversos países del mundo (Figura 3.14) [Brunt, *et al.*, 2004].

Tabla 3.11. Clases de probabilidad de encontrar alto contenido de fluoruros en agua subterránea

Probabilidad	Hidrogeología	Clima
Alta	Formaciones con agua subterránea rica en F^-	Hiperárido/semiárido
Media	Formaciones con agua subterránea rica en F^-	Semiárido/subhúmedo-seco
	Potencial de alto contenido de F^- además de un problema conocido en el país o en la vecindad	Hiper a semiárido
Baja	Formaciones con agua subterránea rica en F^-	Húmedo-subhúmedo/húmedo
	Potencial de alto contenido de F^- además de un problema conocido en el país o en la vecindad	Seco- subhúmedo a húmedo
Riesgo asumido	Se desconoce el potencial y el problema de agua con alto contenido de F^- en el país	Hiper-árido/seco-subhúmedo
No confirmado	Desconocido	Desconocido

Fuente: Tomada de Brunt, *et al.*, 2004

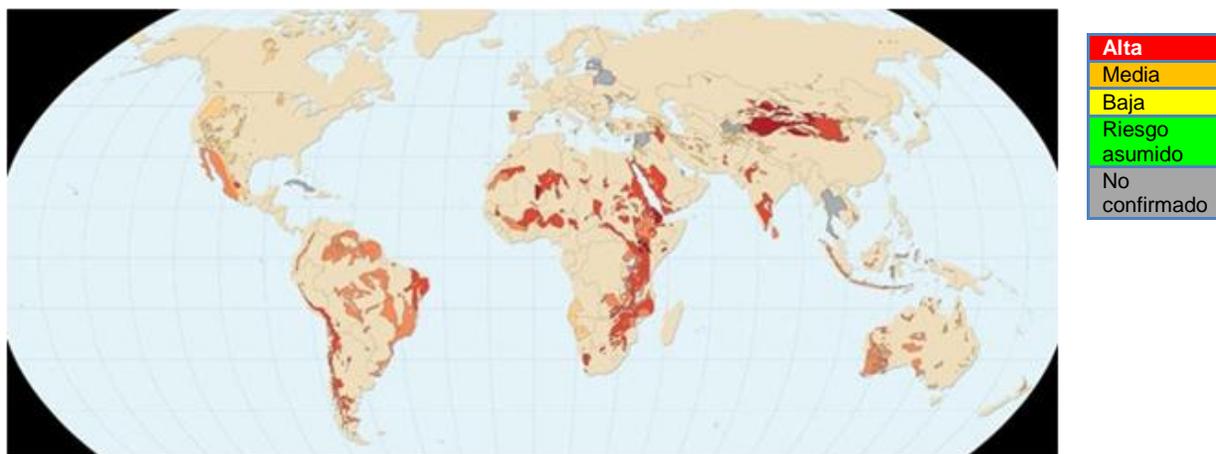


Figura 3.14. Probabilidad de la ocurrencia de concentraciones excesivas de fluoruros en aguas subterráneas

Fuente: tomado de: National Academy Sciences, <http://www.drinking-water.org/html/es/Overview/index.html>

El Centro Internacional de Evaluación de Recursos de Agua Subterránea (IGRAC, por sus siglas en inglés), publicó el mapa de probabilidad de encontrar altas concentraciones de F^- en los acuíferos de las diferentes regiones del mundo; en México, se tiene probabilidad media en el centro del país, baja en la costa occidental y norte-occidente, y se asume la existencia de riesgo en la región centro y centro norte del país (Figura 3.15).



Figura 3.15. Probabilidad de la ocurrencia de concentraciones excesivas de fluoruros en aguas subterráneas en América del Norte

Fuente tomado de IGRAC, <http://www.un-igrac.org/publications/152>

Un "cinturón de fluoruro" ha sido reportado en los Estados de Coahuila, Zacatecas, San Luis Potosí, Guanajuato y Querétaro [Ortega, 2009]. A pesar de que el estado de Hidalgo no se encuentra en esta zona, las características geológicas en Tula de Allende, de depósitos no minerales de roca sedimentaria, hidrotermal, metamórfica y volcánica, determinan la naturaleza del acuífero. Por otra parte, en esta zona, hay depósitos de piedra caliza, caolín, arcilla, cuarzo y silicio, que se asocian con la presencia natural de F^- en el agua [Vázquez, *et al.*, 2010]. En el Valle del Mezquital, Jiménez, *et al.* [1999], reportaron concentraciones entre 0.1 y 1.379 mg/L de fluoruros en agua subterránea, en tanto que la Comisión Estatal de Agua y Saneamiento [2008], registraron concentraciones entre 0.1 y 4.815 mg/L.

3.5 Efectos de los fluoruros sobre la salud humana

Se han llevado a cabo estudios epidemiológicos sobre los posibles efectos adversos resultantes de la ingestión prolongada de F^- a través del agua de consumo. Estos estudios demuestran claramente que el ión afecta principalmente a los tejidos óseos (huesos y dientes). En regiones geográficas con un índice alto de exposición al F^- , éste es una causa significativa de morbilidad. Las concentraciones bajas protegen, sobre todo a los niños, de las caries dentales. Los efectos protectores pre- y pos eruptivos del F^- (por la incorporación del fluoruro a la matriz del diente durante su formación, el desarrollo de surcos dentales menos profundos, que son menos proclives, por consiguiente, a cariarse, y el contacto con la superficie del esmalte) aumentan al aumentar la concentración de iones de F en el agua de consumo hasta aproximadamente 2 mg/L, siendo la concentración mínima necesaria para producir el efecto protector 0,5 mg/L aproximadamente [WHO, 2011].

3.5.1 Farmacocinética

La farmacocinética de fluoruro se rige principalmente por pH y almacenamiento en el hueso. El ácido fluorhídrico (HF) se difunde a través de las membranas celulares mucho más fácilmente que los iones de flúor. Debido a que el HF es un ácido débil con un pKa de 3.4, la mayoría del fluoruro está en forma de HF. En consecuencia, el pH y factores que lo afectan — desempeñan un papel importante en la absorción, distribución y excreción de fluoruro. El fluoruro se incorpora fácilmente en los tejidos calcificados, como los huesos y dientes, sustituyendo a hidróxidos en cristales de hidroxiapatita. Intercambios de fluoruro entre fluidos corporales y el hueso, tanto en la capa superficial del hueso (proceso a corto plazo) y en áreas internas (un proceso a largo plazo) [NAP, 2006].

La principal ruta de absorción del fluoruro es por el tracto gastrointestinal, aunque también puede entrar al organismo a través de los pulmones (debido al fluoruro presente en la atmósfera) y por la piel, aunque esto último sólo bajo condiciones muy especiales y sobre todo por contacto con HF. Son absorbidos rápidamente en la mucosa del intestino delgado y del estómago. Una vez absorbido, el flúor pasa a la sangre y se distribuye en los tejidos, depositándose preferentemente en los tejidos duros; se elimina por todas las vías de excreción, principalmente por orina. Generalmente se concentra en huesos, cartílagos, dientes y placa bacteriana. El depósito de F^- varía con la edad y la excreción. En los niños, el 50% se fija en huesos y dientes en formación, en tanto que en adultos se deposita básicamente en huesos [SSA, 2006; Valdez, *et al.*, 2011; Galicia, *et al.*, 2009].

La absorción de los fluoruros presentes en la dieta depende de la concentración, solubilidad y grado de ionización del compuesto ingerido, así como de otros componentes en la dieta. La absorción del fluoruro proveniente de compuestos solubles es rápida y casi completa. El fluoruro se absorbe bien en el tracto digestivo, normalmente de 70% a 90%. El NaF y otras formas solubles, son casi 100% absorbidos. La absorción se reduce en el estómago a mayor pH y altas concentraciones de calcio, magnesio y aluminio, ya que en altas concentraciones, los metales son capaces de formar complejos, obteniéndose formas relativamente insolubles y así alterar la absorción sales de flúor relativamente insolubles. No obstante, Maguire, *et al.* [2004], al comparar la biodisponibilidad de fluoruros en agua dura y agua suave en humanos jóvenes y sanos, encontraron pocas diferencias. El F^- puede incrementar la absorción de aluminio en huesos [Ahn *et al.* 1995] y cerebro [Varner *et al.* 1998].

Cuando se bebe un líquido que contiene fluoruro en solución, una pequeña cantidad es detenida por fluidos bucales y puede ser incorporada a la estructura dentaria por acción tópica, pero la mayor parte del fluoruro es absorbida rápidamente por difusión simple a través de las paredes del tracto intestinal. La tasa de absorción gástrica está influida por la acidez gástrica y el mecanismo consiste en que cuando el fluoruro iónico entra en el medio ácido del estómago, es convertido en HF, que es una molécula sin carga que pasa rápidamente a través de las membranas biológicas, incluyendo la mucosa gástrica. El fluoruro que no es absorbido en el estómago, lo será rápidamente en el intestino delgado, que posee una gran capacidad de absorción debido a su mayor área superficial, acrecentada por la presencia de las vellosidades y microvellosidades; la concentración plasmática máxima se alcanza en menos de una hora y una vez en el plasma, será distribuido por todo el organismo.

La concentración de fluoruro plasmático no está controlada homeostáticamente, sino que aumenta o disminuye de acuerdo con los patrones de ingesta de fluoruro. En consecuencia no existe una “concentración fisiológica normal”, el nivel de fluoruro plasmático en una persona sana, en ayunas, que ha vivido durante un tiempo prolongado en una comunidad con agua de consumo fluorada es aproximadamente 1 micromolar (0.019 ppm). En áreas cuyas aguas tienen niveles elevados de fluoruro hay fluctuaciones diarias considerables en la concentración plasmática de éste. Además los niveles de fluoruro plasmático están influidos por la tasa de reabsorción ósea y por la excreción renal; a largo plazo existe una correlación directa entre las concentraciones de fluoruro en el hueso y en el plasma [Rivas y Huerta, 2005].

Debido a que los niveles de fluoruro en el hueso tienden a aumentar con la edad, hay también una relación directa entre la concentración plasmática y la edad del individuo, así mismo, existe aparentemente un ritmo circadiano en la concentración plasmática, que es independiente de la ingesta; este ritmo responderá a variaciones en el metabolismo del fluoruro a nivel del esqueleto y de los riñones.

La absorción, la distribución por los tejidos blandos y calcificados y la excreción renal son todos hechos simultáneos, aunque, si se entiende la concentración plasmática del fluoruro como una función de tiempo, pueden distinguirse tres fases: una inicial, de aumento de la concentración, una segunda fase, de caída rápida durante una hora, y una declinación suave, estas fases representan respectivamente la absorción, la distribución y la eliminación; el aumento inicial del fluoruro en el plasma refleja su absorción desde el tracto gastrointestinal hacia la sangre.

Cuando se alcanza el pico plasmático, la absorción disminuye y aumenta la distribución del fluoruro desde la sangre hacia los tejidos, la fase caída abrupta de la concentración es la distribución de los fluoruros, sobre todo en los tejidos blandos, el fluoruro se distribuye rápidamente en los tejidos bien irrigados, como el corazón, riñones e hígado, y debido a su afinidad por los tejidos calcificados, en los huesos y en los dientes.

3.5.2 Efectos adversos a la salud humana

Algunas zonas o regiones dentro de la república mexicana, en la actualidad, son consideradas como zonas endémicas por su alto contenido de fluoruro en el agua de consumo, lo que trae como consecuencia en mucha de su población efectos cosméticos dentales, aunque en investigaciones más complejas, se ha demostrado que también existen efectos adversos sobre la salud sistémica, como por ejemplo la fluorosis esquelética. Aunque la fluorosis dental y la esquelética son las dos afecciones producidas por el exceso de depósito de fluoruro en el tejido mineralizado, no son las únicas estructuras, aparatos o sistemas que se ven afectados por la abundancia de depósitos fluorados, también se ha demostrado que afecta en diferentes grados a los siguientes aparatos y sistemas: óseo, digestivo, reproductivo, urinario, digestivo, inmunológico, endocrino y sistema nervioso central, produciendo efectos genotóxicos y carcinogénicos.

El consumo prolongado de fluoruros disueltos en concentraciones que exceden a la permitida por la normatividad puede causar trastornos gastrointestinales, disfunción renal y nefropatías, anemia, modificaciones en el metabolismo de calcio, daños cerebrales fetales, daño pulmonar,

esterilidad funcional, hipertrofia e hiperplasia en el músculo esquelético y lesiones patológicas en la tráquea, así como impactos ambientales adversos, principalmente al medio acuático y la vegetación [WHO, 2002; Cicek *et al.*, 2005; Eren *et al.*, 2005; Yildiz y Oral, 2006].

3.5.2.1 Efectos sobre sistemas gastrointestinal y renal

En el caso del sistema renal se ha demostrado en animales que cuando se presentan también concentraciones altas de fluoruro se puede presentar necrosis de los túbulos renales, nefritis, y de manera general, toxicidad renal; también se ha demostrado que el exceso de este mineral produce desde irritación estomacal hasta gastritis.

3.5.2.2 Efectos sobre el sistema inmune

Respecto al sistema inmune, se ha encontrado una alta hipersensibilidad de la piel en las personas que habitan las regiones consideradas como endémicas. En la actualidad se están realizando estudios para demostrar la relación entre el exceso de fluoruro y las mutaciones producidas por la inhibición de proteínas del DNA [NAP, 2006; ATSDR, 2002].

3.5.2.3 Efectos en el sistema nervioso central

En el recién nacido, cerca del 90% del F⁻ absorbido es retenido en el sistema óseo. Esta afinidad decrece con la edad y se estabiliza. En los niños, alrededor de un 50% del F absorbido se fija al esqueleto al completarse la fase de desarrollo y el 50% restante es excretado a través del riñón. El F es capaz de atravesar la barrera hematoencefálica, lo que puede producir cambios bioquímicos y funcionales en el sistema nervioso durante la gestación, ya que el F⁻ se acumula en el tejido cerebral antes del nacimiento; se ha reportado que la exposición al F durante el desarrollo embrionario está relacionada con trastornos de aprendizaje. En este sentido, otras investigaciones mencionan que existe una asociación entre el consumo de niveles altos de F y una disminución en la inteligencia en niños.

Estudios realizados para evaluar la toxicidad del F sobre el neurodesarrollo durante la gestación han mostrado que existen diferencias significativas en el desempeño neurológico conductual de los neonatos de sujetos de áreas endémicamente ricas en fluoruros en comparación con el grupo control o no expuesto.

A nivel de sistema nervioso central, diversos trabajos, tanto clínicos como experimentales (ensayos *in vitro* y animales de laboratorio), han reportado que el F provoca alteraciones sobre la morfología y bioquímica cerebral, que afectan el desarrollo neurológico de los individuos y,

por ende, de funciones relacionadas con procesos cognoscitivos, tales como el aprendizaje y la memoria, por lo que algunos autores recomiendan considerar la situación geográfica en la que se encuentra la población y la calidad del agua que consume a fin de tomar medidas preventivas en localidades en las que la concentración de fluoruros sea mayor de 0.7mg/L [Valdez, *et al.*, 2011].se evalúa la reacción de orientación visual y auditiva.

Por otro lado, se ha observado que el nivel de neurotransmisores, tales como de norepinefrina, 5-hidroxitriptamina, y de sus receptores se encuentra disminuido en el cerebro de fetos abortados en áreas que presentan casos con fluorosis endémica, en tanto que el nivel de epinefrina es mayor comparado con los niveles detectados en aquellos sujetos de áreas que no presentan este problema, por lo que estos resultados sugieren que la acumulación de F⁻ en el tejido cerebral puede interrumpir la síntesis de ciertos neurotransmisores y receptores en las células nerviosas, y puede llegar a producir una displasia neural u otros daños.

El fluoruro también puede producir un efecto adverso en el esmalte dental y puede provocar fluorosis dental leve en concentraciones de 0.9 a 1.2 mg/L en el agua de consumo, en función de la ingesta. Asimismo, las ingestas elevadas de fluoruro pueden producir efectos más graves en los tejidos óseos. Se ha concluido que existe un claro riesgo adicional de efectos óseos adversos si la ingesta total es de 14 mg/día e indicios que sugieren un incremento del riesgo de efectos en el esqueleto cuando la ingesta total de fluoruro supera los 6 mg/día aproximadamente [WHO, 2011].

3.5.2.4 Efectos sobre el sistema hemático

Entre las alteraciones hematológicas encontradas con mayor frecuencia en sujetos con fluorosis aguda o crónica están: a) anemia hipocrómica; b) variaciones en el tamaño y forma de los eritrocitos (anisocitosis); c) presencia de cuerpos de Heinz en los eritrocitos; d) alteraciones en la cuenta leucocitaria (leucocitosis, eosinofilia y linfopenia) e) aumento en la cantidad de metahemoglobina y f) alteraciones en el hematocrito. Además, experimentos hechos *in vitro* con cultivos de médula ósea de diversas especies, incluyendo al humano, han demostrado que las células hematopoyéticas presentan un fenómeno de apoptosis cuando son expuestas a cantidades de NaF superiores a 1.5 ppm [Gutiérrez, *et al.*, 2011].

3.5.2.5 Efectos sobre el sistema endocrino

Existe alguna evidencia de que los fluoruros tienen potencial para actuar como disruptores endocrinos, pues la exposición crónica a éstos se ha asociado con decremento en la función

tiroidea [Xiang, *et al.*, 2009; Susheela, *et al.*, 2005], incremento en la actividad calcitonina y paratiroidea, hiperparatiroidismo secundario, tolerancia a la glucosa y posibles efectos sobre el tiempo para alcanzar la madurez sexual [NRC, 2006].

3.5.2.6 Efectos reproductivos

Estudios realizados en humanos, reportan que en poblaciones con sistemas de fluoración en el agua de al menos 3 mg/L existe una asociación negativa entre el F^- y la tasa de fertilidad total (TFR). En una población expuesta ocupacional y ambientalmente a F^- (2.0 - 16.14 mg/día) se observó con respecto a un grupo control con menor exposición, un aumento significativo de FSH y una disminución también significativa de testosterona libre e inhibina-B; además de una correlación significativa entre la concentración de fluoruro en orina y las concentraciones séricas de inhibina-B y de testosterona libre.

3.5.2.7 Efectos sobre el sistema óseo

En el caso del sistema óseo, puede haber afecciones por exceso de calcificación en la región sacro y la porción superior del fémur, esto asociado con problemas de osteoporosis, predisponen al paciente a sufrir fracturas óseas. El consumo diario de agua con niveles de F^- de entre 2 y 8 mg/L, se ha asociado directamente con fluorosis esquelética, padecimiento que produce alto grado de dolor debido a un aumento en la densidad de los huesos y rigidez de las articulaciones. Los cambios observados en el tejido óseo son estructurales y funcionales, con una combinación de osteosclerosis, osteomalacia, osteoporosis y formación de exostosis e hiperparatiroidismo secundario en algunos pacientes [Dhar y Bathnagas, 2009].

La Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR, 2003], a partir de una amplia revisión de estudios clínicos y epidemiológicos, estimó como máximo nivel de riesgo (MRL) un valor de 0.05 mg/kg/día, a partir de un valor de efectos adverso no observables (NOAEL), en el órgano blanco (tejido óseo) de 0.15 mg/kg/d y un factor de incertidumbre de 3, para considerar la variabilidad humana; también se usó un factor de incertidumbre parcial para subpoblaciones de hombres y mujeres sensibles y edad avanzada.

3.5.2.8 Fluorosis dental

Cuando la cantidad de F^- en el agua de consumo sobrepasa la concentración de 1.2 mg/L, generalmente se produce una alteración de los dientes en formación, conocida como fluorosis dental, caracterizada por una superficie irregular y moteado amarillo-café de los dientes, que es más severo conforme incrementa la concentración de F^- . El consumo prolongado de agua con

concentraciones de F^- arriba de 2 mg/L puede dar lugar a la presencia de un esmalte dentario frágil y fácilmente astillable, además al mismo tiempo se desarrollan gran número de cavidades.

La fluorosis dental es una hipoplasia del esmalte dental inducida por la ingestión excesiva de fluoruros durante la etapa pre y post eruptiva del órgano dentario [Pérez, *et al.*, 2007]. En la fluorosis dental se observan manchas dentales blancas y amarillas que eventualmente se pueden tornar a cafés. La fluorosis dental no solamente involucra un problema cosmético, sino un serio problema social también, en términos de autoestima y relaciones interpersonales [Rao, 2003]. De acuerdo con los estudios epidemiológicos, una persona presentará fluorosis dental si cuando tiene menos de 12 años de edad ingiere agua con más de 1.5 mg/L en forma crónica (por más de un año) [Trejo, *et al.*, 2008].

En algunas regiones del país, se han encontrado niveles importantes de flúor en el agua de consumo humano. La Figura 3.16 muestra la proporción de pacientes con fluorosis dental por entidad federativa, e indica el tipo de sal que se distribuye. En ella se puede observar que en los Estados donde existe una proporción considerable de la enfermedad, ésta puede atribuirse, en parte, al alto contenido de flúor en el agua.

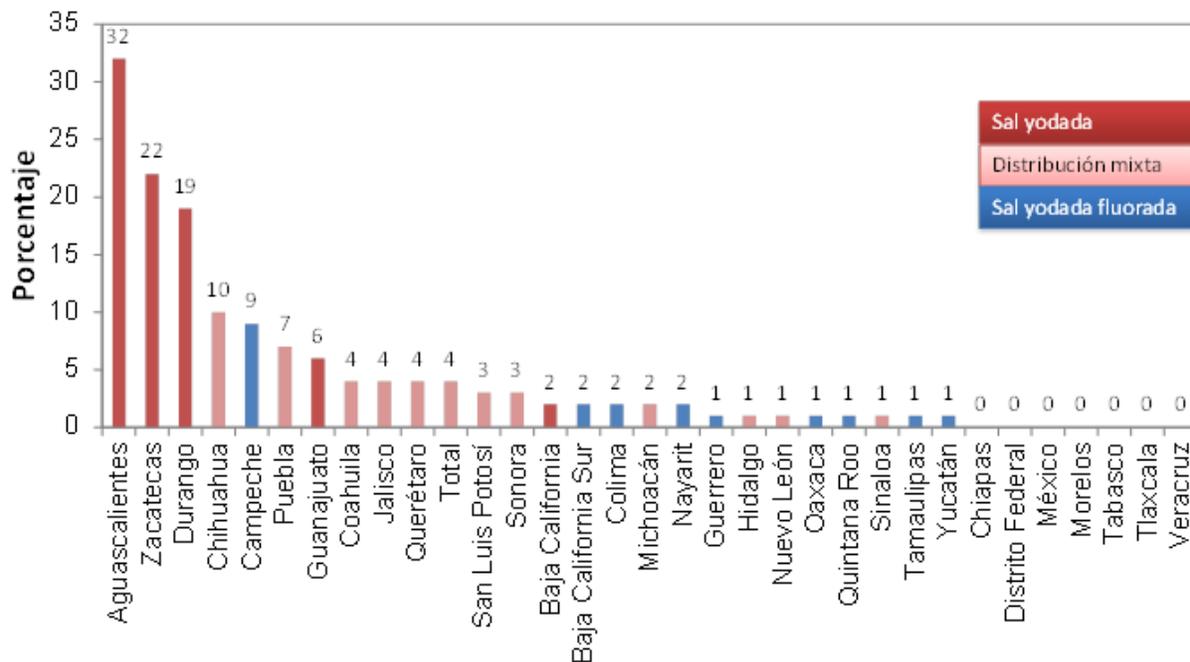


Figura 3.16. Proporción de pacientes con fluorosis dental por entidad federativa en los Servicios de Salud a nivel estatal.

Fuente: México, SIVEPAB 2010

Aunque, es de llamar la atención que Campeche tenga una alta prevalencia, a pesar de que las concentraciones de este elemento son bajas en el agua de la Península de Yucatán, lo que hace poco probable que la causa sea ésta. Por otra parte, la distribución de la sal es homogénea en esa región, por lo que tampoco puede ser ésta la explicación de la presencia de dicho padecimiento. Sería útil identificar otras fuentes de fluoruro en la zona, como bebidas embotelladas o algunos alimentos.

De acuerdo con la información de la fase permanente del Sistema de Vigilancia Epidemiológica de Patologías Bucales [SIVEPAB, 2010] de la Secretaría de Salud, en los grupos más jóvenes (menores a 25 años), se ha incrementado la proporción.

Este aumento es un fenómeno que ocurre en numerosos países del mundo y se asocia a una mayor disponibilidad de este elemento, ya que puede estar presente en el agua, en los alimentos, en algunos productos dentales y en el caso de México en la sal. El mayor incremento de casos se registró en los grupos de 20 a 24 años y de 15 a 19 (1.3%). La presencia de fluorosis se debe a diversos factores como se mencionó anteriormente.

La literatura indica, que en las últimas dos décadas ha ido aumentando de manera moderada en muchas comunidades desarrolladas. La explicación más probable apunta a una mayor exposición a fluoruros en sus diversas formas y vehículos [SINAVE, 2010].

El documento indica que la información no tiene representatividad estatal, sin embargo estos datos permitirán realizar nuevos estudios que lleven a identificar los factores asociados a la presencia de fluorosis dental en las diferentes regiones de la República Mexicana.

En el estado de Hidalgo, hay referencias de alta prevalencia de fluorosis dental en habitantes de alguna comunidades en Tula de Allende e Ixmiquilpan entre otros municipios [Vázquez, *et al.*, 2010; Molina *et al.*, 2006] (Tabla 3.12). Los autores postulan que una concentración mayor de 0.5 ppm en el agua donde coinciden otros factores, como una altitud mayor a 1,500 metros y temperaturas cálidas, no se debería usar sal fluorada y sería aconsejable que se llevase un control estricto de dentífricos, bebidas, sustancias y alimentos adicionados con flúor [Molina, *et al.*, 2006].

Tabla 3.12. Prevalencia de fluorosis dental en comunidades del estado de Hidalgo en las que la altitud se asoció con fluorosis, se ha distribuido sal fluorada, y donde el contenido de fluoruros del agua fue desconocido, insignificante, óptimo o superior al óptimo

Comunidad (altitud)	Tamaño de la muestra	Edad de los sujetos	Fluorosis dental Prevalencia Índice	Prevalencia (%)	Severa (%)	Conc. media o rango de F en agua (mg/L)
Tula (2066 m)	151	6 - 14	Dean	97.3	21.8	2.83
	69			97.0	19.0	2.40 – 3.30
NS, Hidalgo (2066 m)	93	10 - 12	Dean Modif.	100	19.0	2.80
Sto. Domingo de Guzmán (2567 m)	83	9 - 12	Dean Modif.	90.2	0.0	0.55 – 0.60
Nexquipayac (2300 m)	71			97.0	2.0	1.20 – 1.60
Tenango (2600 m)	93			96.6	4.0	1.50 – 1.70
Ixmiquilpan (1745 m)	94	10 - 12	Dean	91.5	6.4	0.5

Tomada de Soto *et al.*, 2004

3.6 Evaluación de la exposición

3.6.1 Fuentes de exposición humana a fluoruros

Como ya se anotó, los fluoruros pueden ser liberados al ambiente a través de diferentes vías (Figura 3.17). Así, además del agua de consumo, en general, las principales fuentes de exposición humana a F⁻ son la dieta (alimentos, bebidas), emisiones de humo industrial o de cigarrillos, productos químicos y farmacéuticos, y las partículas de suelo [NRC, 2006]:

- Actividad natural, como son las emisiones ambientales, lixiviación y disolución de minerales, particularmente hacia los acuíferos y aerosoles marinos.
- Actividades humanas tales como la producción de fertilizantes de fosfatos, manufactura y uso de ácido fluorhídrico, producción de aluminio, acero y aceite, y combustión de carbón rico en fluoruros, especialmente intramuros.
- Removilización de fuentes históricas, tales como el flujo y movimiento de sedimentos

En muchos países, los productos para el cuidado e higiene dental tales como los dentífricos y enjuagues bucales, aunque contienen fluoruros, las concentraciones son tales que contribuyen poco a la ingesta total del ión para el organismo humano [WHO, 2010].

Dado que los informes sobre la morbilidad bucal en los diferentes países que han implementado el uso de los fluoruros, revelan que el porcentaje de prevención de la caries dental oscila entre 48 y 53% y que el uso del fluoruro es el principal responsable de la reducción de la caries en los países industrializados y, considerando que en México la caries dental y la enfermedad periodontal son patologías que aquejan a más del 90% de la población y representan un

verdadero problema de salud pública, las instituciones del sector salud, han instrumentado entre otras estrategias para su control, la fluoración de la sal para consumo humano (desde la década de 1980), así como la aplicación de fluoruros tópicos por parte de profesionales [SSA, 2006] (Figura 3.18), estos usos constituyen fuentes de exposición intencional e involuntaria a F^- .

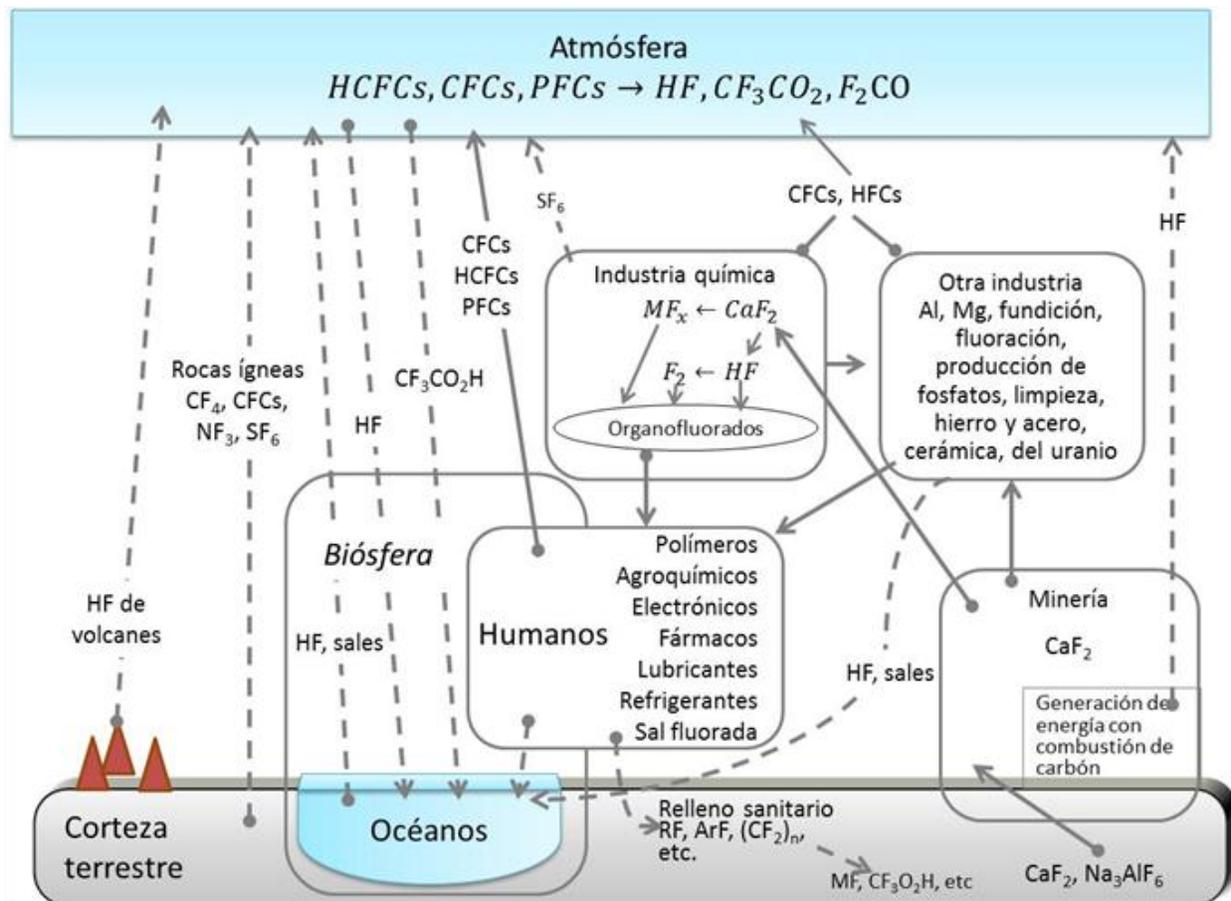


Figura 3.17. La fluorósfera. Una representación esquemática de los reservorios y flujos de fluoruros en el planeta

Las líneas sólidas indican manipulación intencional de productos y minerales que contienen F^- ; las líneas punteadas indican subproductos, emisiones al ambiente y procesos naturales. Fuente: tomada de Stewart, *et al.*, 2012

3.6.2 Estándares y regulaciones para fluoruros en agua potable

Con respecto a los fluoruros, se han propuesto valores guía máximos en agua potable para protección de la salud, pero no se han planteado límites mínimos con el mismo fin. La OMS,

propone un valor guía de 1.5 mg/L en agua, con la observación de revisar la situación local y establecer límites menores a este valor guía si se requiere [WHO, 2011].

Desde el punto de vista de salud bucal, en climas templados, para ayudar a la salud bucal se recomienda una concentración mínima de 0.5 mg/L [Ghosh, et al., 2012], esto para asegurar una ingesta total diario no mayor de 0.05 mg/kg de peso corporal de F^- , sin exceder 1 mg/kg.

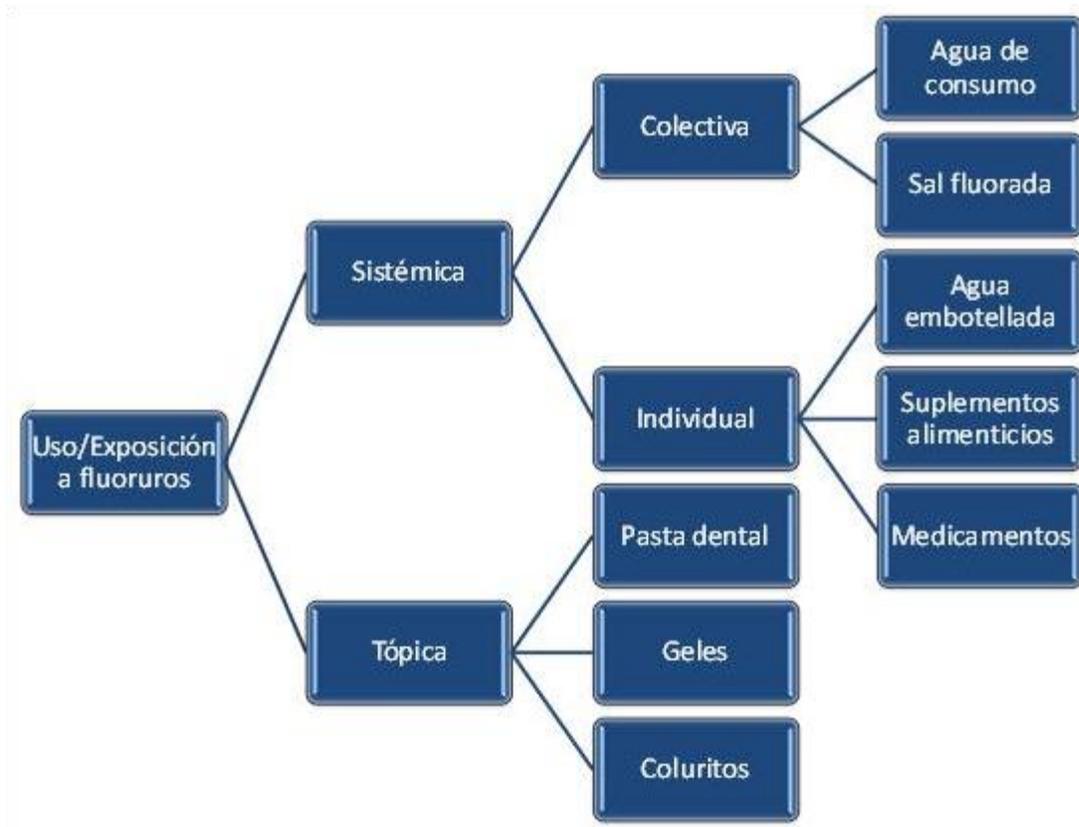


Figura 3.18. Modo de empleo intencional de fluoruros/exposición colectiva e individual

La European Community Regulations han establecido un intervalo de 0.7-1.5 mg/L [Rao, 2003]. La United States Environmental Protection Agency (USEPA) promulga un Nivel Contaminante Máximo (MCL) para flúor en aguas de bebida de 4.0 mg/L, y al mismo tiempo fija un Nivel Contaminante Secundario no obligatorio (SCMLs) de 2.0 mg/L para reducir el riesgo de fluorosis dental.

Las guías de calidad de agua de bebida en Canadá fijan una concentración máxima aceptable (MAC) para flúor de 1.5 mg/L, con la recomendación de que la concentración de flúor sea

ajustada entre 0.8 a 1.0 mg/L, considerado como el intervalo óptimo para el control de caries y pérdida de piezas dentales.

En la República Mexicana la regulación en cuanto al contenido de fluoruros en aguas nacionales está regulada por las siguientes normas:

- Modificación a la NOM-127-SSA1-1994: Establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización y, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional. Para el caso de fluoruros establece como límite máximo permisible una concentración de 1.5 mg/L.
- NOM-201-SSA1-2002: Establece las disposiciones y especificaciones sanitarias que deben cumplir el agua y hielo para consumo humano envasados y a granel, excepto la que es consumida directamente de los sistemas de abastecimiento. Para el caso de fluoruros establece como límite máximo permisible una concentración de 1.5 mg/L.

No obstante lo anterior, como ya se anotó, la concentración recomendada de F^- en agua para una buena salud bucal y evitar la fluorosis dental, dependen del volumen del agua ingerido y de la temperatura ambiental promedio de la zona (Tabla 3.13) y posiblemente también de la altitud [Molina, *et al.*, 2006]. Entonces el límite recomendable para el agua de consumo humano en los municipios del Valle del Mezquital estaría entre 0.8 y 1.2 mg/L, concentraciones inferiores al límite máximo permisible establecido en la normativa mexicana.

Tabla 3.13. Entidades federativas en donde se han detectado acuíferos con concentraciones de flúor mayores a 0.7 mg/L

Entidad federativa	Concentración en agua	Referencia
Aguascalientes	1.50 – 9.00	SSA, 2001
	0.73 – 9.26	SSA, 2009
Baja California	1.31 – 7.92	SSA, 2009
Baja California Sur	0.05 – 2.42	SSA, 2009
Chihuahua	0.10 – 21.6	SSA, 2009
Coahuila	0.22 – 6.97	SSA, 2009
	1.84 – 4.16	
Durango	1.40 – 42.00	SSA, 2001
	0.31 – 24.12	SSA, 2009
	1.95 – 4.14	
Durango-Coahuila	1.88 -78.21	
Guanajuato	0.10– 13.10	SSA, 2009
Guerrero	0.27 – 53.11	SSA, 2009
Hidalgo	1.60 – 2.00	SSA, 2001
	1.52 – 3.77	Cortés, <i>et al.</i> , 2010
Jalisco	0.09 – 9.50	SSA, 2009
Michoacán	6.00 – 7.00	SSA, 2009
Puebla	0.01 – 10.70	SSA, 2009
Querétaro	1.54 – 2.49	SSA, 2001
San Luis Potosí	1.60 – 4.60	SSA, 2001
	0.21 – 20.0	SSA, 2009
Sonora	0.10 – 10.10	SSA, 2009
Zacatecas	2.66	SSA, 2001
	0.01 – 11.38	SSA, 2009

3.6.3 Población potencialmente expuesta a niveles altos de fluoruros en el país

Información reciente reporta que el mayor contaminante inorgánico de origen natural en el agua son los fluoruros y que el problema de fluorosis afecta a más de 70 millones de personas en 25 países; tan sólo en la India, 62 millones de personas consumen actualmente agua con alto contenido de fluoruros a través del agua y, a nivel global se estima que más de 200 millones de personas consumen actualmente agua cuya concentración de fluoruros es superior a 1.5 mg/L, valor guía propuesto por la OMS para agua potable [Ghosh, *et al.*, 2012].

En México, se ha detectado altas concentraciones de fluoruros superiores a 0.7 y 1.5 mg/L en los estados de Aguascalientes, Chihuahua, Durango, San Luis Potosí, Hidalgo, Jalisco, Estado de México, Puebla, Querétaro, Sonora, Tamaulipas, Zacatecas, Baja California, Baja California Sur, Guanajuato, Guerrero, Jalisco y Michoacán (Tabla 3.13).

Con esta base, la Secretaría de Salud plantea que en nuestro país existen entidades federativas en las cuales el agua contiene niveles naturales de flúor por arriba de 0.7 ppm, nivel que se considera óptimo para la prevención de caries dental, por lo tanto no deben consumirse suplementos de flúor sistémico (Figura 3.19) y las acciones preventivas en estas zonas de la república deberán ser encaminadas a la utilización de flúor tópico [SSA, 2006].

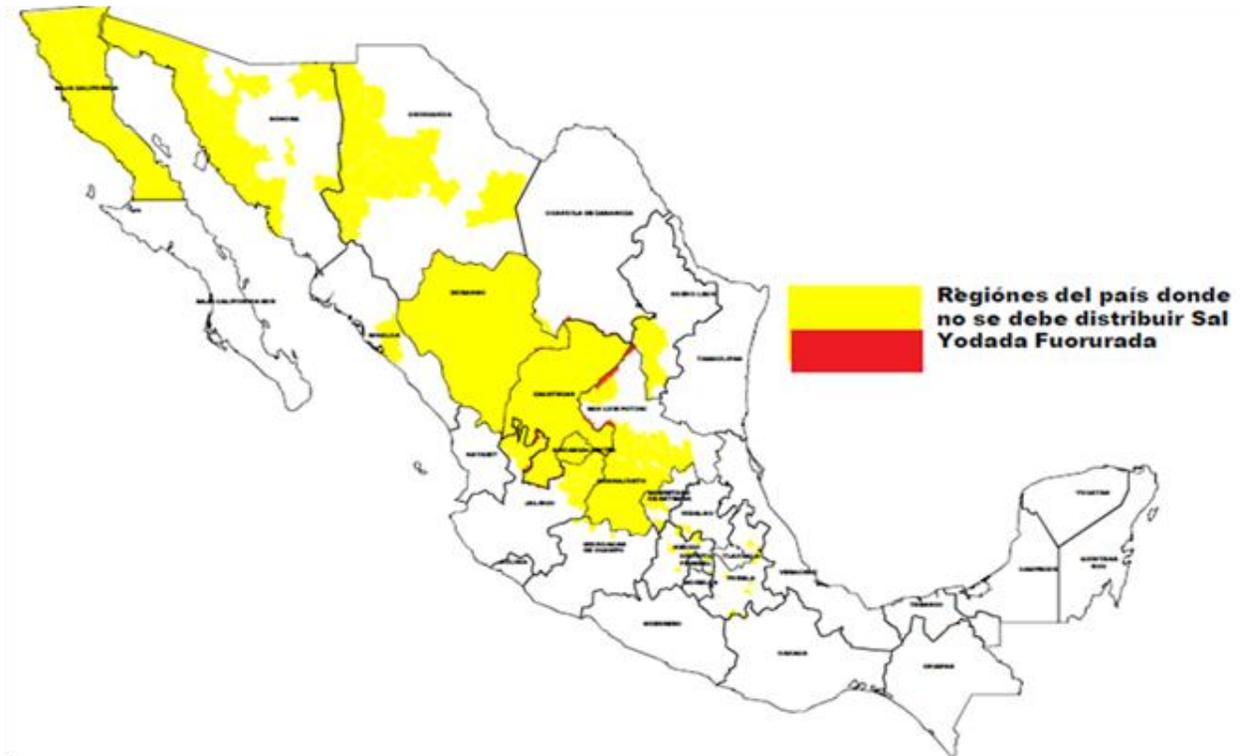


Figura 3.19. Zonas del país en donde no debe distribuirse sal yodada-fluorada

Fuente: tomado de SSA, 2009.

La Secretaría de Salud implementó un esquema de información en las unidades médicas del país y centros de concentración comunitarios, para que la población conozca qué tipo de sal debe consumir de acuerdo a la zona geográfica en la cual reside. La difusión se realiza a través de carteles informativos y trípticos. Estas acciones se desarrollan de forma conjunta con la Comisión Federal para la Protección Contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) instancia encargada de informar al comercio establecido el tipo de sal que debe vender.

Esta información, permite de manera indirecta, estimar el número de habitantes potencialmente expuestos a agua de consumo humano cuyo contenido de F^- se encuentra por arriba del óptimo

para una buena salud bucal, lo que no significa que esta agua se encuentre fuera de la normativa nacional para este parámetro.

El punto es que si el óptimo es de 0.7 mg/L, el límite máximo permisible en agua potable debiera ser esta concentración. Bajo este esquema, la población de alrededor de 290 municipios de 17 entidades federativas se encuentra potencialmente expuesta a fluoruros en concentraciones superiores al óptimo a través del agua para uso y consumo humano (Tabla 3.14; Tabla 3.20) [SSA, 2009]; cabe señalar que para tales poblaciones existe información referente a la concentración de F⁻ en el agua de consumo humano.

Tabla 3.14. Población potencialmente expuesta a concentraciones de fluoruros superiores a 0.7 mg/L vía agua de consumo humano

Entidad federativa	Población total	Población potencialmente expuesta	
		Habitantes	Porcentaje
Aguascalientes	1,184,996	1,184,996	100.00
Baja California	3,155,070	3,155,070	100.00
Coahuila de Zaragoza	2,748,391	639,629	23.27
Chihuahua	3,406,465	1,488,306	43.69
Durango	1,632,934	1,632,934	100.00
Guanajuato	5,486,372	5,486,372	100.00
Hidalgo	2,665,018	142,435	5.34
Jalisco	7,350,682	670,189	9.12
México	15,175,862	1,797,804	11.85
Michoacán de Ocampo	4,351,037	146,676	3.37
Nuevo León	4,653,458	75,436	1.62
Puebla	5,779,829	136,352	2.36
Querétaro	1,827,937	1,102,179	60.30
San Luis Potosí	2,585,518	1,483,705	57.39
Sinaloa	2,767,761	858,638	31.02
Sonora	2,662,480	1,487,957	55.89
Zacatecas	1,490,668	1,490,668	100.00
TOTAL NACIONAL	112,336,538	22,979,346	20.46
Población estimada con datos de la cobertura de sal fluorada-yodada [SSA, 2009] y el censo de población y vivienda de INEGI [2010]			



Figura 3.20. Entidades federativas en donde se han detectado concentraciones superiores a 0.7 mg/L de fluoruros en fuentes de abastecimiento, valor considerado óptimo para la salud dental

3.6.4 Volumen de agua ingerido por habitante por día

De acuerdo con la encuesta en los municipios seleccionados del Valle del Mezquital, 721 de 909 voluntarios, realiza lava y trata los alimentos en casa con agua de la llave, 76 con agua de garrafón y el resto con agua de la llave y garrafón.

Para la preparación de alimentos, 244 utilizan agua de la red de abastecimiento únicamente; 482, agua de la red y garrafón y, 288 manifestaron preparar alimentos con agua de garrafón únicamente.

El tipo de agua que los participantes prefieren para beber es la de garrafón o embotellada, solamente 257 de ingieren agua de la red de distribución y, 47 beben agua de la llave y de garrafón. Esto ocurre porque a la gente no le gusta el sabor del agua de la llave, porque no hay servicio continuo de agua o bien porque no confían en la calidad de la misma.

El volumen de agua que en promedio se ingiere por persona por día (Tabla 3.15) se estimó en 2.20 litros (± 1.09); el mayor consumo promedio se presentó en Atitalaquia (2.58 ± 1.38 L) y el mínimo en Tula de Allende (1.85 ± 0.93 L).

Tabla 3.15. Volumen medio de agua ingerido por persona por día

Municipio	Observaciones	Media	Desv. Std.	Mínimo	Máximo
Ajacuba	93	2.27	0.91	0.75	4.50
Atitalaquia	93	2.58	1.38	0.34	6.25
Atotonilco	95	2.19	0.96	0.75	5.50
Chilcucutla	83	2.51	1.28	0.75	6.50
Ixmiquilpan	105	2.32	1.02	0.63	4.38
Progreso	78	2.07	0.88	0.75	4.50
Tepetitlán	85	2.24	1.03	0.50	4.75
Tetepango	56	1.89	0.92	0.50	5.00
Tezontepec	96	2.12	0.90	0.25	4.50
Tlahuelilpan	23	1.92	0.89	0.37	4.13
Tlaxcoapan	85	2.45	1.52	0.50	7.5
Tula	171	1.85	0.93	0.25	6.88
TOTAL	1063	2.20	1.09	0.25	7.50

El consumo total promedio de agua (Tabla 3.16), se estimó en 2.95 litros (± 1.27) considerando el agua que se ingiere directamente ya sea al natural o preparada con frutas y la que se ingiere a través del café, tés, atole o guisos caldosos; el mayor consumo promedio se presentó en Atitalaquia (3.35 ± 1.61 L) y el mínimo en Progreso (2.53 ± 0.966 L).

Tabla 3.16. Volumen total medio de agua ingerido (bebidas y preparación de alimentos) por persona por día

Municipio	Observaciones	Media	Desv. Std.	Mínimo	Máximo
Ajacuba	93	3.13	1.083	1.25	5.88
Atitalaquia	93	3.35	1.612	0.41	7.38
Atotonilco	95	3.07	1.222	1.00	6.75
Chilcucutla	83	3.16	1.464	1.06	7.38
Ixmiquilpan	105	2.94	1.172	0.63	6.25
Progreso	78	2.53	0.966	1.00	5.31
Tepetitlán	85	3.04	1.277	0.94	6.56
Tetepango	56	2.61	1.023	1.06	5.88
Tezontepec	96	2.70	1.090	0.69	6.25
Tlahuelilpan	23	2.87	1.462	0.75	6.44
Tlaxcoapan	85	3.10	1.558	0.75	7.81
Tula	171	2.81	1.164	0.63	8.69
TOTAL	1063	2.95	1.27	0.41	8.69

3.6.5 Fluoruros en el agua de abastecimiento, agua embotellada y bebidas edulcoradas

Con excepción de la fuente de abastecimiento en Tetepango, la población de los municipios incluidos en el estudio, consumen agua cuya concentración de flúor como fluoruro se encuentra por arriba de 0.7 mg/L considerado óptimo para una buena salud bucal, de acuerdo con la SSA [2006]; además de este municipio, solamente en Ajacuba y Tepetitlán se cumple con el límite máximo permisible de 1.5 mg/L establecido en la modificación a la NOM-127-SSA1-1994, como se presenta en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17. Fluoruros en las fuentes de abastecimiento de los municipios seleccionados en el Valle del Mezquital

Municipio	Fluoruros (mg/L)	Municipio	Fluoruros (mg/L)
Ajacuba	0.8	Atitalaquia	1.72
Atotonilco de Tula	1.52	Chilcuautla	2.98
Ixmiquilpan	3.04	Progreso	3.32
Tepetitl	0.85	Tetepang	0.51
Tezontepec	1.59	Tlaxcoapan	1.62
Tula de Allende	3.77		

Como parte de la caracterización de la exposición humana a flúor en el Valle del Mezquital, se identificaron las fuentes ambientales relevantes para la carga corporal de este contaminante, siendo el agua embotellada, jugos y refrescos, té y café, las de mayor consumo. Los datos de laboratorio muestran que el agua embotellada de las marcas Ciel, Bonafont y Electropura, así como tres marcas locales contribuyen poco a la carga corporal de fluoruros, ya que las concentraciones son <0.2 mg/L. Es importante notar que las marcas Ciel y Epura tienen un valor de pH inferior al de 6.5 que establece la normativa mexicana para agua potable y las tres marcas locales presentaron sólidos suspendidos y crecimiento de algas.

Los resultados de laboratorio, indican que la exposición por consumo de bebidas edulcoradas es ligeramente superior a la que ocurre con el agua embotellada sin saborizantes o edulcorantes (Tabla 3.18); las concentraciones de fluoruro van de 0.129 a 0.373 mg/L para jugos y de 0.055 a 0.362. Si bien las concentraciones pueden no ser consideradas críticas, es importante anotar que éstas se suman a los fluoruros de otras fuentes, contribuyendo a la carga corporal total aunado al efecto que el azúcar tiene sobre la placa bacteriana en la cavidad bucal.

A diferencia de países como China, en México, para la zona de estudio, los té de mayor consumo, preparados con un agua que cumple con la normativa para fluoruros, contribuyen

poco a la exposición, como puede verse en la Tabla 3.19, esto se debe posiblemente a la biodisponibilidad de los iones en el suelo y a las condiciones propias de la región. Cabe aclarar que es necesario realizar pruebas controladas bajo otras condiciones fisicoquímicas del agua y de altitud durante la ebullición, para verificar con mayor precisión la concentración de iones en el agua y la extracción de fluoruros de las hojas de té.

Tabla 3.18. Fluoruros en agua embotellada y bebidas edulcoradas de diversas marcas comerciales

Parámetro	Bebidas envasadas		
	Agua embotellada	Jugos	Gaseosas
Número	104	69	69
Promedio F ⁻ (mg/L)	0.126	0.241	0.184
Desviación estándar	0.259	0.046	0.096
Varianza	0.067	0.002	0.009
Mínimo	0.009	0.129	0.055
Máximo	1.060	0.373	0.362

Tabla 3.19. Fluoruros en tés naturales y comerciales de mayor consumo en el Valle del Mezquital

Parámetro	Agua		Tés naturales			Tés en sobre comercial		
	Sin hervir	Hervida	Limón	Manzanilla	Hierbabuena	Limón	Manzanilla	Hierbabuena
Número	3	3	45	45	45	45	45	45
Promedio F ⁻ (mg/L)	0.208	0.220	0.240	0.236	0.229	0.254	0.225	0.253
Desviación estándar	0.001	0.003	0.008	0.016	0.010	0.010	0.006	0.007
Varianza	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mínimo	0.207	0.217	0.230	0.230	0.219	0.231	0.215	0.240
Máximo	0.209	0.222	0.258	0.258	0.253	0.270	0.238	0.266

La principal contribución a la carga corporal de fluoruros en el organismo, se debe en este caso al agua que ingiere la población directamente y al agua con la cual preparan los alimentos y bebidas en el hogar (Tabla 3.19 y Tabla 3.20), pues la dosis crónica diaria (mg/kg/d) depende del volumen de agua ingerido y de la concentración de fluoruros en el agua, en cualquier caso dicha dosis no debe ser superior a 0.04 mg/kg/d.

Tabla 3.20. Dosis ingerida de fluoruros (mg/kg/d) a través del consumo de agua de la red pública y/o agua embotellada

Municipio	Obs	Media	Desv. Std.	Mín.	Máx
Ajacuba	92	0.0106894	0.0094329	0.0020548	0.0493151
Atitalaquia	93	0.0197602	0.0256459	0.0009425	0.1060274
Atotonilco	94	0.0117176	0.0138183	0.0020548	0.0832877
Chilcuautla	83	0.0315251	0.0426232	0.0020548	0.1836986
Ixmiquilpan	105	0.0213333	0.0339012	0.0017123	0.1509589
Progreso	78	0.0233867	0.03951	0.0020548	0.2046575
Tepetitlán	85	0.0106219	0.0102354	0.0013699	0.0553082
Tetepango	56	0.0061236	0.0038561	0.0013699	0.0218322
Tezontepec	96	0.0181928	0.0187986	0.0006849	0.0816781
Tlahuelilpan	23	0.0138058	0.0137278	0.0010274	0.0462329
Tlaxcoapan	84	0.0136927	0.0193169	0.0017123	0.1220548
Tula	170	0.0517393	0.0554425	0.0006849	0.3550514

Es de notar que en Tula, municipio en el cual se ha documentado fluorosis dental, la media de la dosis es de 0.051 mg/kg/d, con un máximo de 0.355 mg/kg/día. En otros municipios el promedio no rebasa dicha dosis, pero sí el percentil 95 en el resto de los municipios con excepción de Tetepango.

3.7 Caracterización del riesgo

Para esta evaluación se tomó como dosis de referencia de 0.04 mg/kg/d, de acuerdo con los valores de toxicidad reportados por el Sistema de Información de Evaluación de Riesgos (RAIS, por sus siglas en inglés) [http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search].

Cocientes de peligro promedio para efectos no cáncer, superiores a la unidad, asociados con el consumo de agua de bebida y preparación de alimentos, se obtuvieron para los municipios de Chilcuautla, Ixmiquilpan, Progreso y Tula (Tabla 3.21).

Tabla 3.21. Cocientes de riesgo por exposición a fluoruros a través de la ingestión de agua

Municipio	Obs	Media	Desv. Std.	Mín.	Máx
Ajacuba	92	0.5023428	.2565047	.1027397	1.609589
Atitalaquia	93	0.9478682	.7425242	.0603767	3.166832
Atotonilco	94	0.7486441	.4435141	.1010274	2.309932
Chilcuautla	83	1.460106	1.118837	.1322774	5.357877
Ixmiquilpan	105	1.182442	.8771592	.0428082	4.75
Progreso	78	1.105331	.9778171	.1738014	6.04024
Tepetitlán	85	0.4983383	.3113465	.1138057	1.819349
Tetepango	56	0.2783166	.1198301	.1192209	.6988485
Tezontepec	96	0.7697619	.4225428	.1372389	2.28018
Tlahuelilpan	23	0.6959529	.4995605	.1258562	1.918664
Tlaxcoapan	84	0.6995993	.4769028	.1027397	3.086045
Tula	170	2.523191	1.669293	.1426712	11.21801
TOTAL	1063	1.106615	1.130419	.0428082	11.21801

Los fluoruros que contienen las bebidas edulcoradas y los tés contribuyen poco al índice de riesgo (Tabla 3.22).

Tabla 3.22. Índice de riesgo por exposición a fluoruros a través del agua de consumo, bebidas envasadas (jugos y refrescos) y tés

Municipio	Obs	Media	Desv. Std.	Mín.	Máx
Ajacuba	92	0.5824669	.2535405	.1318493	1.656206
Atitalaquia	93	1.026298	.7405841	.1717808	3.239709
Atotonilco	94	0.8267728	.4395399	.2106164	2.391562
Chilcuautla	83	1.521382	1.122048	.161387	5.404493
Ixmiquilpan	105	1.246232	.8750814	.0719178	4.796617
Progreso	78	1.170689	.9851711	.202911	6.200651
Tepetitlán	85	0.5666839	.3143209	.1600385	1.865966
Tetepango	56	0.3475982	.1307718	.1570839	.7717252
Tezontepec	96	0.8276849	.4243146	.2538827	2.318043
Tlahuelilpan	23	0.7650238	.520453	.1549658	2.044062
Tlaxcoapan	84	0.7743297	.4916401	.1318493	3.167675
Tula	170	2.595607	1.683577	.1717808	11.35216
TOTAL	1063	1.176816	1.134671	.0719178	11.35216

Para la muestra total, el cociente y el índice de peligro son superiores a la unidad, de tal manera, que lo importante es dar tratamiento al agua para su potabilización, de hecho la evaluación de diferencias entre grupos llevan a la misma conclusión.

Dado que las variables no tienen una distribución normal, y se requiere comparar más de dos grupos se aplica una prueba de Kruskal-Wallis. Esta prueba es equivalente a un análisis de varianza de una sola vía, que además de no requerir el supuesto de normalidad, tampoco requiere el de varianzas iguales (homogeneidad de varianzas) y compara esencialmente los rangos promedios observados para las k muestras, con los esperados bajo H_0 .

Entre municipios, hay diferencias estadísticamente significativas (probabilidad <0.05) en el volumen de agua que ingiere la población (muestra), y como consecuencia en la dosis de fluoruros ingerido y los índices de riesgo (Tabla 3.23).

Tabla 3.23. Prueba de Kruskal Wallis para evaluar igualdad entre municipios

Variable	Chi cuadrada	Grados de libertad	Probabilidad
Volumen de agua ingerido	38.334	11	0.0001
Dosis de fluoruros (mg/kg/d)	50.535	11	0.0001
Índice de riesgo	433.058	11	0.0001

También hay diferencias estadísticamente significativas en los cocientes de peligro de acuerdo con el tipo de agua (Tabla 3.24), ya que se obtuvo una chi cuadrada de 374.776 con tres grados de libertad y una probabilidad de 0.0001. El índice peligro para los voluntarios que consumen solamente agua de la red pública de distribución de 2.29 vs 1.68 para los que consumen agua de la red y de garrafón/embotellada y es aproximadamente superior al de los voluntarios que sólo consumen agua de garrafón o embotellada (Tabla 3.24).

Tabla 3.24. Índices de peligro de acuerdo con el tipo de agua de consumo directo y para preparación de alimentos

Tipo de agua	Obs	Media	Desv. Std.	Mín.	Máx.	Suma de rangos
Grifo	257	2.29471	1.56761	.2947346	11.21801	213609.00
Garrafón/embotellada	755	0.6707426	.4357745	.0428082	3.75107	315396.00
Grifo/garrafón	47	1.680499	1.144474	.3026584	5.577697	34855.00

Es posible estimar la ingestión diaria de fluoruros y las dosis de exposición a algunos fluoruros ocultos, con base en recomendaciones de varias instituciones internacionales de salud [Jiménez, *et al.*, 2005]:

Peso corporal:	70 kg
Consumo de sal fluorada:	6.9 g (250 mg de F ⁻ /kg)
Pasta de dientes:	0.6 mg F ⁻ /d
Alimentos:	0.4 mg F ⁻ /d
Volumen de agua:	promedio obtenido por encuesta

Como puede concluirse de la Tabla 3.26, al considerar fluoruros procedentes de alimentos y un producto dentífrico fluorado, los cocientes de peligro son superiores a la unidad en todos los casos, por lo que se considera que el agua de consumo humano en la zona debe contener entre 0.7 a 1.2 mg/L de fluoruros y se debería analizar con mayor detalle la distribución de sal fluorada.

Tabla 3.25. Índices de peligro por fluoruros a través de la vía oral: consumo de agua, sal fluorada y dieta

Municipio	Obs	Volumen (L)	Agua		Fluoruros de otras fuentes (mg/d)			∑ de fluoruros (mg/d)	Índice de peligro
			Fluoruros (mg/L)	F/día	Sal	Pasta de dientes	Dieta		
Ajacuba	93	2.27	0.8	1.816	1.725	0.600	0.400	4.541	1.622
Atitalaquia	93	2.58	1.72	4.438	1.725	0.600	0.400	7.163	2.558
Atotonilco	95	2.19	1.52	3.329	1.725	0.600	0.400	6.054	2.162
Chilcucutla	83	2.51	2.98	7.480	1.725	0.600	0.400	10.205	3.645
Ixmiquilpan	105	2.32	3.04	7.053	1.725	0.600	0.400	9.778	3.492
Progreso	78	2.07	3.32	6.872	1.725	0.600	0.400	9.597	3.428
Tepetitlán	85	2.24	0.85	1.904	1.725	0.600	0.400	4.629	1.653
Tetepango	56	1.89	0.51	0.964	1.725	0.600	0.400	3.689	1.317
Tezontepec	96	2.12	1.59	3.371	1.725	0.600	0.400	6.096	2.177
Tlahuelilpan	23	1.92	0.74	1.421	1.725	0.600	0.400	4.146	1.481
Tlaxcoapan	85	2.45	1.62	3.969	1.725	0.600	0.400	6.694	2.391
Tula	171	1.85	3.77	6.975	1.725	0.600	0.400	9.700	3.464
TOTAL	1063	2.20	1.87	4.118	1.725	0.600	0.400	6.843	2.444

Con respecto a las variables relacionadas con el estatus de salud los voluntarios entrevistados, solamente se obtuvo diferencia significativa (chi cuadrada de 5.39 y probabilidad 0.0203) para alteraciones del sueño con respecto al índice de riesgo (Tabla 3.26).

Tabla 3.26. Alteraciones del sueño con respecto al índice de riesgo por exposición a fluoruros a través del agua de consumo, tés y bebidas envasadas

Alteración	Obs	Media	Desv. Std.	Mín.	Máy.	Suma de rangos
Sí	32	1.210816	.951936	.2739726	4.75	20955
No	1029	1.102968	1.1368	.0428082	11.21801	542436
No contesta	2	1.315815	.186744	1.183767	1.447863	

4 METODOS DE REMOCIÓN DE FLUORUROS

4.1 Marco teórico

4.1.1 Adsorción

Adsorción es una operación de transferencia de masa, en la cual las sustancias presentes en una fase líquida son acumuladas sobre una fase sólida, para de esta forma ser removidas del líquido. El constituyente que es acumulado o adsorbido se le llama adsorbato (o soluto) y el medio en el cual se acumula se le conoce como adsorbente.

Aun cuando la principal aplicación de la adsorción en el tratamiento de agua está enfocada al control del olor y sabor del agua, la remoción de contaminantes específicos, como es el caso de los fluoruros, toma cada vez más importancia por la facilidad de aplicación de este tipo de tecnologías. Sin embargo, los costos de operación, derivados del elevado precio de los medios adsorbentes, han sido el principal motivo por el cual no se ha aplicado en el caso de México.

Durante la adsorción, las especies disueltas son transportadas dentro de los poros del material adsorbente por difusión y entonces son adsorbidas en la extensa superficie interna del adsorbente.

Los contaminantes a remover en su estado soluble son acumulados sobre la superficie sólida del medio adsorbente por reacciones químicas, a esto se le conoce como quimisorción, o por atracciones físicas (fisisorción). La adsorción física es el mecanismo más común por el cual los adsorbatos son removidos durante el tratamiento de agua.

En solución acuosa, son tres las interacciones que se consideran en la adsorción física: 1) entre el agua y el adsorbato, 2) entre el adsorbato y la superficie y 3) entre la superficie y el agua, y depende de la fuerza de estas interacciones que la adsorción se lleve o no a cabo. Una baja solubilidad del adsorbato favorece su adsorción, sin embargo, no es el único factor que determina la eficiencia de la misma, también las interacciones entre el agua y el adsorbente son importantes cuando su superficie contiene grupos funcionales polares o ionizados.

En la adsorción de especies iónicas, el mecanismo más importante es la atracción electrostática, la cual es altamente dependiente del pH y de la fuerza iónica de la solución. Por otro lado, los factores que determinan el número de sitios de adsorción y la accesibilidad a los mismos, son el área superficial y el tamaño de poro (Generalmente hay una relación inversa

entre estos dos parámetros); pero para que el adsorbato tenga acceso al área interna del adsorbente, requiere que su tamaño sea inferior al del poro.

4.1.2 Isotermas

La afinidad del adsorbato por el adsorbente se cuantifica utilizando las isotermas de adsorción, las cuales describen la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbido sobre la superficie de un adsorbente al equilibrio.

Las isotermas de adsorción se construyen poniendo en contacto una cantidad conocida de adsorbato, en un volumen fijo de líquido, con varias dosis de adsorbente bajo agitación controlada y hasta que se alcanza el equilibrio, es decir, hasta que la concentración del adsorbato en el líquido no varía con el tiempo.

Cuando el adsorbente se coloca en solución, el soluto es adsorbido pero también se desorbe; la velocidad de adsorción es más grande que la velocidad de desorción hasta que se llega al equilibrio, donde finalmente las dos velocidades se igualan.

Al finalizar el período de equilibrio se mide la concentración del adsorbato en la fase acuosa y la capacidad de adsorción al equilibrio se calcula para cada dosis de adsorbente mediante la siguiente expresión:

Ecuación 4.1 $q_e = V/M (C_o - C_e)$

Donde:

q_e = Masa de soluto adsorbido al equilibrio por unidad de masa de adsorbente (mg de adsorbato/g de adsorbente).

C_o = Concentración inicial del soluto (adsorbato) en la fase acuosa (mg/L)

C_e = Concentración final de soluto en la solución al equilibrio (mg/L)

V = Volumen de la fase acuosa (L)

M = Masa de adsorbente (g)

Existen varios modelos de isotermas, pero los más comunes son los de Freundlich, Langmuir y Braunauer-Emmet-Teller (BET). Las dos más utilizadas son las primeras.

4.1.2.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir considera que la adsorción ocurre en sitios específicos sobre la superficie del adsorbente, que cada sitio puede adsorber sólo una molécula (monocapas), que la energía de adsorción es la misma en todos los sitios y que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. Se representa de la forma siguiente:

Ecuación 4.2
$$q = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e}$$

Esta ecuación se puede escribir en forma lineal de dos formas:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m C_e} \qquad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$$

Donde:

q_m = Capacidad máxima de adsorción (mg/g) o concentración de la especie adsorbida cuando se ha cubierto toda la superficie con una monocapa.

b = Constante de adsorción.

Cuando $1/q_e$ o C_e/q_e se grafican con respecto a $1/C_e$ o C_e , respectivamente, con los datos obtenidos a las diferentes dosis de adsorbato, resultan líneas rectas con pendientes iguales a $1/bq_m$ o $1/q_m$, respectivamente, y una ordenada al origen igual a $1/q_m$ o $1/bq_m$, respectivamente. Utilizando regresión lineal se pueden obtener los valores de las dos constantes.

4.1.2.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es una isoterma empírica utilizada para describir los datos de adsorbentes heterogéneos, considera que la adsorción se puede llevar a cabo en más de una capa sobre la superficie del adsorbente y los sitios pueden tener energías de adsorción diferentes. No se ajusta adecuadamente cuando se tienen C_e muy altas. Puede ser descrita como sigue:

Ecuación 4.3
$$\frac{x}{m} = q_e = KC_e^{1/n}$$

La forma logarítmica o lineal es:

Ecuación 4.4
$$\log q = \log K + (1/n) \log C_e$$

Donde:

K = Parámetro de Freundlich que determina la capacidad de adsorción (mg/g).

$1/n$ = Parámetro de Freundlich que determina la intensidad de la adsorción (adimensional). Un valor $1/n < 1$ indica una isoterma favorable para la adsorción.

Cuando q_e se grafica en coordenadas logarítmicas con respecto a C_e con todos los datos obtenidos a las diferentes dosis de adsorbato, resulta una línea recta con una pendiente igual a $1/n$ y una ordenada al origen igual a K . Utilizando regresión lineal se pueden obtener los valores respectivos de las dos constantes.

4.1.3 Columnas de lecho fijo

4.1.3.1 Modelos para describir la eficiencia en columnas

Los modelos que describen la migración de un adsorbato a través de una cama o lecho fijo de adsorbente, se obtienen mediante balances en la fase sólida y líquida, tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) Las diferencias de concentraciones en la cama sólo existen en la dirección axial.
- 2) La concentración del líquido que rodea a una partícula en específico es la misma en todas direcciones.
- 3) El adsorbente está en una posición fija con respecto al flujo de líquido.
- 4) El adsorbato en la fase líquida dentro de los poros puede despreciarse.
- 5) La carga hidráulica es constante.

La transferencia de masa desde el fluido hasta la superficie del sólido es caracterizada por un coeficiente de transferencia en la película líquida (k_f) y la transferencia de masa desde la superficie del sólido hacia su interior es caracterizado por un coeficiente de difusión intraparticular (D_s). Ambos coeficientes deben determinarse si se desea diseñar un adsorbedor de cama fija a partir de modelos teóricos.

El modelo HSDM (por sus siglas en inglés), permite modelar la transferencia de masa en el sólido, como la difusión en una esfera amorfa y homogénea. Este modelo trata de diferenciar la

difusión en los espacios porosos, la difusión sobre la superficie de la partícula y la difusión en el material sólido de la partícula. En este modelo la difusión de poro es ignorada.

Mediante este modelo se puede obtener la relación adimensional que existe entre la velocidad de transferencia de masa externa y la velocidad de transferencia de masa de difusión superficial intrapartícula, conocida como el número de Biot:

Ecuación 4.5
$$Bi_s = \frac{k_f C_o R}{D_s \rho_a q_e}$$

Donde:

ρ_a = Densidad de la partícula adsorbente (masa de adsorbente dividida por el volumen total ocupado por el mismo, incluyendo el volumen de poros).

R = Radio de la partícula.

El número de Biot es un buen indicador de cual fase controla la velocidad de transferencia, para $Bi_s < 1.0$ es la transferencia de masa externa la que controla la velocidad de adsorción. Si $Bi_s > 30$, es la difusión de superficie la que controla el sistema. Entre estos dos valores ambas velocidades de transferencia contribuyen a la velocidad de adsorción.

Otros grupos adimensionales utilizados en la modelación de procesos de adsorción, son los siguientes:

Masa que atraviesa la columna

$$T = \frac{\text{masa de soluto alimentada}}{\text{masa de soluto adsorbida al equilibrio}}$$

Ecuación 4.6
$$T = \frac{\varepsilon C_o t}{\tau \rho_a (1-\varepsilon) q_e} \cong \frac{C_o t}{EBCT \rho_a q_e (1-\varepsilon)}$$

Donde: $\tau = EBCT \cdot \varepsilon =$ tiempo de residencia del fluido en la cama (min)

Distribución de soluto en la superficie

$$D_g = \frac{\text{masa de soluto en la fase sólida}}{\text{masa de soluto en la fase líquida}} \Big|_{\text{equilibrio}}$$

Ecuación 4.7

$$D_g = \frac{\rho_a q_e (1 - \varepsilon)}{\varepsilon C_o}$$

Donde ε es la porosidad de medio adsorbente.

4.1.3.2 Consideraciones para diseño

En condiciones reales, la operación de un adsorbedor de columna se detiene cuando la concentración del soluto en la corriente de salida alcanza un valor determinado, llamado “punto de quiebre” (C_b) al tiempo t_b .

Hay dos diferentes formas de diseñar columnas de adsorción con cama fija. La primera implica escoger un modelo teórico adecuado y calcular la curva al punto de quiebre. Para esto se requieren conocer uno o más de los coeficientes de transferencia de masa y/o la difusividad del soluto en la fase sólida D_s . Para determinar D_s es necesario calcular las cinéticas en experimentos batch. El coeficiente k_f puede estimarse utilizando correlaciones existentes o mediante experimentos en laboratorio utilizando columnas cortas o mini columnas y sobre todo, se deben obtener las isothermas de adsorción.

En adsorbedores de lecho fijo, la dinámica de fluidos es diferente de lo que ocurre en un sistema en batch y solamente los valores de D_s pueden ser aplicados. Sin embargo, en situaciones prácticas, la resistencia a la transferencia de masa es usualmente mucho más grande que la resistencia de la película, por lo tanto, los errores en la estimación de k_f tendrán un efecto menor en las predicciones de las curvas de punto de quiebre.

Se puede seleccionar una longitud de columna y calcular la curva del comportamiento de la concentración hasta el punto de quiebre. Si t_b ocurre antes de lo deseado, lo lógico es aumentar la longitud de la columna hasta obtener el valor deseado.

Todo esto implica mucho tiempo de laboratorio y computación.

La segunda forma de diseñar las columnas es totalmente empírica. Se utilizan columnas a escala piloto a diferentes longitudes, se operan cada una de ellas a la misma velocidad que la de la columna real y se determinan las curvas al punto de quiebre de cada una de ellas. Todas las variables de operación importantes (concentración inicial C_o , tipo de adsorbente, diámetro de partícula, etc.) deben ser las mismas en las columnas piloto y en la real.

Los datos obtenidos in sistemas batch pueden ser utilizados en la modelación y diseño de columnas de adsorción en flujo continuo, sin embargo, los sistemas de adsorción en cama fija

con material granular, a diferencia de los sistemas por lotes, trabajan fuera de las condiciones de equilibrio, debido a que la zona de adsorción se mueve a través de toda la cama de adsorbente.

Si los experimentos en batch se llevan a cabo con el mismo tamaño de partícula que el que se usará en la columna de adsorción, los datos pueden ser analizados para obtener el valor de D_s , el cual es válido para el diseño de la columna, sin embargo, k_f será generalmente muy diferente en los dos sistemas, por lo tanto el k_f calculado en batch sólo servirá para determinar el valor de D_s . Si en pruebas en batch a diferentes velocidades de agitación, se comprueba que la velocidad de adsorción no varía, significa que $k_f \gg D_s$ y por lo tanto el coeficiente de transferencia de masa al interior de la partícula es el que domina.

La resistencia a la transferencia de masa en la película de líquido que rodea a la partícula, es proporcional a δ/D_{AB} , donde δ es el espesor de la película y D_{AB} es la difusión molecular del soluto A en el líquido B. Una vez que la molécula del soluto entra en los poros de la partícula, se transporta por difusión a través del líquido en el interior de los mismos hasta encontrar un sitio vacío para adsorberse. Esto ocurre con todas las moléculas del soluto hasta que se ocupan todos los sitios disponibles, este proceso es lento. Por lo tanto, las dos principales resistencias a la transferencia de masa son la resistencia externa en la fase líquida y la resistencia interna de la fase sólida.

Otra forma de determinar la velocidad dominante es la siguiente. Para valores de $\bar{q}/q_\infty < 0.3$ donde \bar{q} es la concentración promedio del soluto en el sólido a un tiempo dado y q_∞ es la concentración promedio del soluto al infinito (o al equilibrio), la ecuación simplificada del modelo es la siguiente:

Ecuación 4.8

$$\frac{\bar{q}}{q_\infty} = 6 \left(\frac{D_s t}{R^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + L \right]$$

Graficando \bar{q}/q_∞ vs $t^{(1/2)}$ se obtiene una línea recta con pendiente $6 \left(\frac{D_s}{\pi R^2} \right)^{1/2}$, que permite despejar el valor de D_s ; \bar{q} y q_∞ pueden ser determinadas utilizando la ecuación 1 utilizando C (concentración del soluto al tiempo t) y C_∞ (concentración del soluto al equilibrio). Si al graficar C vs $t^{(1/2)}$ se obtiene una línea recta, esto confirma que la difusión interna es la velocidad determinante del proceso de transferencia.

Las ecuaciones para columnas de lecho fijo varían dependiendo de las siguientes consideraciones: 1) sistema en equilibrio o no con respecto a la concentración del agua de entrada, 2) inclusión o exclusión de los efectos por dispersión axial, 3) las isotermas que caracterizan al sistema.

Mientras la columna no alcance la total saturación (concentración del flujo de entrada igual al de salida), el lecho adsorbente tendrá, al punto de quiebre, todavía una considerable capacidad de adsorción sin utilizar.

Algunos conceptos necesarios para el diseño de columnas de adsorción se describen a continuación.

4.1.3.3 Zona de transferencia de Masa

La zona de transferencia de masa (ZTM) representa la longitud de la cama en la cual la concentración en la fase fluida cambia desde un valor alto C_1 a un valor bajo C_2 . Bajo condiciones estables de operación, la longitud de la zona será constante conforme la onda de adsorción del soluto se mueve a través de la columna. La longitud de esta zona es un indicativo de la velocidad de transferencia de masa. Para velocidades altas de transferencia de masa, la longitud de la zona será pequeña; para velocidades bajas la longitud de la zona será larga. Si la ZTM es pequeña, entonces el adsorbato aparecerá en el efluente hasta que se complete la saturación de la cama y el material adsorbente estará en equilibrio con la concentración del influente. El balance de masa en estas condiciones está dado por la expresión:

Ecuación 4.9
$$D_{ads} = \frac{W}{tQ} = \frac{C_o}{q_{e|C_o}}$$

Donde:

D_{ads} = Dosis de material adsorbente (g/L)

W = Masa de material adsorbente (g)

t = Tiempo de operación para llegar a la saturación (d)

$q_{e|C_o}$ = Concentración del adsorbato en el adsorbente, en equilibrio con la concentración del influente (mg de soluto/g de adsorbente).

Para un solo componente y concentración constante en el influente, la siguiente ecuación se puede obtener de un balance de masa de la zona de transferencia:

Ecuación 4.10
$$\frac{C(z)}{C_o} = \frac{q(z)}{q_{el}C_o}$$

Donde:

$C(z)$ = Concentración del adsorbato en la fase líquida, en la posición z dentro de la zona de transferencia de masa (mg/L)

$q(z)$ = Concentración del adsorbato en el adsorbente, en la posición z dentro de la zona de transferencia (mg de adsorbato/g de adsorbente)

$\frac{q(z)}{q_{el}C_o}$ = Grado de saturación en la posición z dentro de la zona de transferencia de masa.

La columna debe ser más larga que la ZTM, o la concentración del efluente inmediatamente accederá el tratamiento objetivo.

4.1.3.4 Tiempo de contacto de la cama vacía

El tiempo de contacto de la cama vacía (EBCT) es el volumen ocupado por la cama de adsorbente incluidos los espacios, dividido por la velocidad de flujo:

Ecuación 4.11
$$EBCT = \frac{V_a}{Q} = \frac{A \cdot L}{v \cdot A} = \frac{L}{v}$$

Donde:

V_a = Volumen ocupado por el medio adsorbente, incluyendo el volumen poroso (m^3).

Q = Gasto de entrada al adsorbedor (m^3/h)

A = Área disponible del medio adsorbente, perpendicular al flujo (m^2)

L = Profundidad del medio adsorbente (m)

v = Velocidad superficial de flujo o carga superficial, Q/A , (m/h)

EBCTs comunes para columnas de adsorción se encuentran entre 5 y 30 minutos y cargas superficiales típicas varían entre 5 y 15 m/h.

4.1.3.5 Rendimiento específico

El rendimiento específico (RE) es utilizado para cuantificar la eficiencia del medio adsorbente y se define como el volumen de líquido alimentado al adsorbedor (V), dividido por la masa de medio adsorbente:

Ecuación 4.12
$$RE = \frac{Qt_b}{W} = \frac{V_a t_b}{EBCT \cdot W} = \frac{V_a t_b}{EBCT \rho_a V_a} = \frac{t_b}{EBCT \rho_a}$$

Donde $\rho_a = \frac{W}{V_a}$.

El máximo rendimiento específico se puede calcular como:

Ecuación 4.13
$$RE_{max} = \frac{q_e | c_o}{c_o}$$

Si C/C_o es < 0.05 , el tiempo al punto de quiebre se puede calcular con:

Ecuación 4.14
$$\frac{Qt_b}{W} = \frac{\bar{q}}{c_o}$$

4.1.3.6 Velocidad de uso del medio adsorbente

La velocidad de uso de medio adsorbente (CUR) es un término más utilizado y representa la inversa del rendimiento específico:

Ecuación 4.15
$$CUR = \frac{1}{RE}$$

El mínimo CUR está dado por:

Ecuación 4.16
$$CUR_{min} = \frac{c_o}{q_e | c_o}$$

4.1.3.7 Columnas en serie

Las columnas de adsorción pueden ser operadas en serie, con la finalidad de reducir la cantidad de medio adsorbente entre un 25 y un 50%, sin embargo, se deben analizar los costos de la columna adicional y un mayor número de tuberías, con respecto al costo del material adsorbente desperdiciado cuando una sola columna se utiliza hasta el punto de quiebre.

Si la longitud de las camas de las dos columnas es más grande o igual que la longitud de la ZTM, entonces el medio adsorbente se saturará totalmente y la velocidad de uso del medio se calcula mediante la **Ecuación 4.16**. El CUR para este tipo de operación se puede determinar mediante un estudio piloto y la siguiente ecuación:

Ecuación 4.17
$$CUR = \frac{M_1}{Qt_c}$$

Donde:

M_1 = Masa de adsorbente en la primera columna, el cual es removido después de un número determinado de ciclos (g).

t_c = Duración del ciclo (d)

Las pruebas a escala piloto para obtener los parámetros de diseño de columnas reales, es el método más exacto, sin embargo, toma mucho tiempo obtener los resultados, es caro y se requiere realizar en el sitio.

El uso de los modelos puede dar buenos resultados si hay una calibración preliminar, pero aun así, la predicción del punto de quiebre puede tener errores del 20-50%.

Una alternativa es el uso de columnas a pequeña escala, las cuales permiten predecir la eficiencia de las columnas reales, requieren un volumen pequeño de agua y se llevan a cabo en una fracción del tiempo y costo que las columnas piloto.

4.1.4 Columnas a pequeña escala

El método más utilizado para realizar el escalamiento de columnas de adsorción es el propuesto por Crittenden *et al*, 1986, conocido como RSSCT (Rapid Small Scale Column Test). Su principal ventaja es que este método se basa en el modelo de flujo disperso, difusión de superficie y poro (DFPSDM), y se basa en los tres mecanismos que contribuyen a la forma de la curva de punto de quiebre:

- La resistencia a la transferencia de masa en el interior de la partícula (usualmente la más importante).
- La resistencia a la transferencia de masa en el fluido.
- La dispersión axial en el fluido (causada por la difusión molecular).

La transferencia de masa a lo largo del lecho del medio adsorbente debe ser igual en las columnas pequeñas y reales. Esto se logra manteniendo similares los procesos en ambas mediante la igualación de los valores de los grupos adimensionales (números de Peclet, Pe , Stanton, St , Schmidt, Sc , Sherwood, Sh , y Reynolds, Re) que describen el comportamiento de la curva.

El número de Peclet relaciona la velocidad de transferencia del soluto por advección y dispersión axial, el número de Stanton la velocidad de transferencia del soluto en la fase líquida con respecto a la velocidad por advección, Schmidt la difusión de cantidad de movimiento con la difusión de masa, Sherwood representa el cociente entre la transferencia de masa por convección y difusión, y Reynolds es la relación entre los términos convectivos y los términos viscosos.

Ecuación 4.18
$$Pe = \frac{L \cdot v}{E}$$

Ecuación 4.19
$$St = \frac{k_f \tau (1 - \epsilon)}{\epsilon R}$$

Ecuación 4.20
$$Sh = \frac{k_f d}{D_l}$$

Ecuación 4.21
$$Sc = \frac{\mu_l}{\rho_l D_l}$$

Ecuación 4.22
$$Re = \frac{\rho_l v_l d}{\mu_l}$$

Donde:

E = Coeficiente de dispersión (m^2/s)

D_l = Difusividad del adsorbato en la fase líquida (m^2/s)

μ_l = Viscosidad dinámica del líquido ($g/m \cdot s$)

ρ_l = Densidad del adsorbato en la fase líquida (g/L)

v_i = Velocidad intersticial de la columna (m/h)

Las RSSCT utilizan un tamaño de partícula más pequeño que la columna real, y si se mantiene una perfecta similitud con los grupos adimensionales que describen el transporte de adsorbato en los dos tipos de columna, se obtendrán idénticos perfiles del punto de quiebre, se podrá seleccionar el EBCT y las condiciones de operación de la columna real.

4.1.4.1 Escalamiento del EBCT

La relación entre el tiempo de contacto de la cama vacía de la columna real ($EBCT_{CG}$) y de la columna pequeña ($EBCT_{CP}$) se obtiene igualando los grupos adimensionales que describen la difusión de superficie y de poro, con lo cual se llega a:

Ecuación 4.23

$$\frac{EBCT_{CP}}{EBCT_{CG}} = \frac{\tau_{CP}}{\tau_{CG}} = \left(\frac{d_{CP}}{d_{CG}}\right)^{2-x} = \left(\frac{R_{CP}}{R_{CG}}\right)^{2-x}$$

En donde x indica la dependencia de la difusión con el tamaño de partícula. Si se asume que la capacidad de adsorción y las propiedades físicas del adsorbente no dependen del tamaño de la partícula, $x = 0$. Si la difusión depende del tamaño de la partícula, entonces $x = 1$.

Donde:

d = Diámetro de partícula

CP = Columna pequeña

CG = Columna grande

Para minimizar el impacto de la diferencia de la densidad del líquido y de la porosidad entre las dos columnas, se puede utilizar la siguiente ecuación para calcular la masa de adsorbente en las columnas pequeñas:

Ecuación 4.24

$$W_{CP} = EBCT_{CG} \left[\frac{R_{CP}}{R_{CG}}\right]^{2-x} Q_{CP} \rho_{L,CP}$$

Donde:

ρ_L = Densidad del líquido.

4.1.4.2 Escalamiento del tiempo de operación

El tiempo de operación de la columna pequeña, con respecto a la columna grande, se determina igualando la masa de soluto que atraviesa las columnas (**Ecuación 4.6**), lo que deriva en la siguiente ecuación:

Ecuación 4.25

$$\frac{t_{CP}}{t_{CG}} = \frac{EBCT_{CP}}{EBCT_{CG}} = \left[\frac{d_{CP}}{d_{CG}} \right]^2$$

Pero si la difusividad depende del tamaño de partícula:

Ecuación 4.26

$$\frac{t_{CP}}{t_{CG}} = \frac{EBCT_{CP}}{EBCT_{CG}} = \left[\frac{d_{CP}}{d_{CG}} \right]^{2-x}$$

4.1.4.3 Escalamiento de la carga hidráulica

La relación entre la carga hidráulica (v) de la columna grande y la columna pequeña, se obtiene igualando el número de Stanton (**Ecuación 4.19**) y el de Sherwood de las dos columnas. El número de Sh depende a su vez del Re y Sc, lo que deriva en:

Ecuación 4.27

$$\frac{v_{CP}}{v_{CG}} = \frac{d_{CG}}{d_{CP}}$$

En general estas relaciones deben ser verificadas comparando las columnas pequeñas con columnas piloto o reales, o llevando a cabo pruebas en batch para determinar la influencia del diámetro de partícula influye en la velocidad intraparticular

Cuando la velocidad es muy baja, la dispersión axial, la cual es causada por la difusión molecular, será más importante en las columnas pequeñas que en las grandes, por lo que un criterio para evitar esto es el siguiente:

$$v_{SC} = 0.1 \frac{\mu_l}{\rho_l 2R_{SC}} \varepsilon$$

4.2 Metodología

4.2.1 Calidad del agua en estudio

Para la realización de las pruebas experimentales se utilizó agua del efluente de la planta potabilizadora La Herradura, la cual se ubica en la ciudad de Celaya, Guanajuato. En esta planta se da tratamiento al agua extraída de un pozo para remover el arsénico que contiene. El proceso al que se le somete es coagulación con cloruro férrico seguido de microfiltración. El efluente de la planta cumple perfectamente el límite permisible de 0.025 mg/L de arsénico que establece la Modificación de la NOM 127 SSA1- 1994 del año 2000. Sin embargo el proceso ahí aplicado no remueve fluoruros cuya concentración es de aproximadamente 2.5 mg/L.

El agua fue trasladada periódicamente de la planta potabilizadora al laboratorio de potabilización del IMTA para la ejecución del trabajo experimental.

Con la finalidad de conocer la calidad del agua de dicha fuente, se analizaron algunos parámetros fisicoquímicos de relevancia para el tratamiento por adsorción tales como algunos aniones (sulfatos, sílice, cloruros) que pudieran competir con los fluoruros por los sitios de adsorción y otras especies que pudieran ser liberadas en el tratamiento por lo que era necesario tener una referencia de ellas antes de aplicarlo (fosfatos, dureza de calcio, aluminio, color), además de conductividad eléctrica, pH y fluoruros.

4.2.2 Técnicas analíticas

La concentración de iones fluoruro en solución acuosa se determinó mediante un electrodo de ion selectivo (Thermo Scientific 9609 BNWP). La determinación se realiza por comparación con soluciones estándares de fluoruros. El método requiere de la adición a las muestras y estándares de una solución ajustadora de fuerza iónica (TISAB) para asegurar que tengan fuerza iónica similar, pH adecuado y reducir el efecto de la interferencia de algunos iones de elementos como hierro y aluminio.

El equipo se calibró cada vez que fue utilizado mediante estándares certificados en un rango de 1 a 10 mg F⁻ /L permitiendo un error menor o igual al 2 %.

En la Tabla 4.1 se muestran el resto de los parámetros analizados en esta investigación, así como los métodos utilizados y los límites permisibles para el consumo humano.

Tabla 4.1. Parámetros fisicoquímicos analizados en el estudio

Parámetros	Método/Equipo	*LP	Unidades
Aluminio	Hach 8012/Espectrofotómetro Hach DR 2800	0.20	mg/L
Cloruros	Hach 8113 Hach /Espetrofotómetro DR/2800	250	mg/L
Color aparente	Hach 8020 Hach /Espetrofotómetro DR/2800	20	PtCo
Color verdadero	Hach 8020 Hach /Espetrofotómetro DR/2800	**	PtCo
Conductividad eléctrica	Conductímetro/Conductímetro Orion modelo 130	**	µS/cm
Dureza de Calcio	Hach 8204/Titulador digital Hach modelo 16900	**	mgCaCO ₃ /L
Dureza Total	Hach 8213/Titulador digital Hach modelo 16900	500	mgCaCO ₃ /L
Fluoruros	Electrodo selectivo de iones/Thermo Scientific 9609 BNWP	1.5	mg/L
Fosfatos	Hach 8048/Espectrofotómetro DR/2800	**	mg/L
pH	Potenciométrico/Potenciómetro Orion 420+	6,5-8,5	pH
Sílice	Hach 8185/Espectrofotómetro DR/2800	**	mg/L
Sólidos Disueltos	Conductimétrico/Conductímetro Orion modelo 130	1000	mg/L
Totales			
Sulfatos	Hach 8051/Espectrofotómetro DR/2800	400	mg/L
Turbiedad	Turbidímetro	5	NTU

4.2.3 Adsorbentes empleados y su caracterización

Los materiales adsorbentes utilizados en el estudio corresponden a los previamente seleccionados en la etapa 1 de este proyecto, Proyecto TC1108.1 “Análisis técnico y económico de tecnologías de remoción de fluoruros”. Los materiales elegidos, carbón de hueso Fijafluor y alúmina activada Actiguard Fluorgrade, mostraron la mayor capacidad de adsorción entre cuatro materiales evaluados.

El carbón de hueso empleado en el estudio es fabricado por la compañía APELSA Guadalajara S. A de C.V. a base de huesos de ganado vacuno y es conocido comercialmente con el nombre de Fijafluor. Las propiedades del material utilizado y que se publican en la página electrónica del fabricante se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Datos técnicos del carbón de hueso

Datos técnicos	Valor
Número de lodo (mg l/g)	50
pH	8 - 9.5
Granulometría U.S. Std. Sieve	8 – 30 (2.36-0.6 mm)
Mayor que malla	8 5%
Menor que malla	30 5%
Dureza adimensional	95
Densidad aparente	0.75
Humedad al empacar	4% máx.
Fosfato Tricálcico Hidroxiapatita	80 -85 %
Capacidad de retención	1 a 1.5 g de F/kg de carbón de hueso
Empaque	40 kg

Por otro lado la alúmina activada con la que se realizó el estudio es un producto de Axens Canadá Specialty Aluminas Inc. denominado Actiguard Fluorograde. El producto se presenta en forma granular y la hoja técnica del mismo menciona la siguiente descripción (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Datos técnicos de la Alúmina activada

Propiedades Tamaño	Valor 0.3 x 0.6 (mallas 28x48)	Unidades mm
Contenido de Al ₂ O ₃	93	%
Contenido de Na ₂ O	0.3	%
Contenido de Fe ₂ O ₃	0.01	%
Contenido de TiO ₂	0.002	%
Contenido de SiO ₂	0.02	%
Área superficial específica	330	m ² /g
Volumen total de poros	0.5	cm ³ /g
Densidad aparente	770	kg/m ³

Para la realización de las pruebas se determinó usar dos tamaños promedio de partículas dependiendo de la prueba a realizar. El primero de ellos fue la fracción de material granular retenido entre las mallas no. 35 y no. 40 que corresponde a aberturas de tamiz de 0.425 y 0.380 mm respectivamente por lo que el diámetro geométrico de dichas partículas fue de 0.4018 mm. Dado que las partículas de carbón de hueso de la muestra original eran mayores, parte de este material se molió usando un mortero para obtener dicha fracción. El segundo tamaño que sólo se usó para pruebas con carbón de hueso, fue la fracción retenida entre las mallas no. 12 y no.14 (1.70 y 1.40 mm), por lo que el diámetro geométrico de las partículas es de 1.5427 mm.

Una vez obtenidos los materiales con los tamaños de partículas de interés se procedió a lavarlos con agua desionizada para eliminar el polvo, y posteriormente a secarlos en una estufa a 105 C. Los materiales ya secos se guardaron en envases de plástico.

4.2.4 Pruebas de disolución del material adsorbente en función del pH

El objetivo de esta fase fue conocer la pérdida del material adsorbente por disolución en función del pH del agua. Esta prueba se realizó con dos diferentes tamaños de partícula (media geométrica) para el carbón de hueso, 0.4018 y 1.54 mm; mientras que las pruebas con alúmina activada sólo fueron realizadas con partículas con diámetro igual a 0.4018 mm. Los ensayos se efectuaron colocando 3g de adsorbente en un vaso de precipitados con 1 litro de agua desionizada a la que se ajustaba el pH usando soluciones de HCl y NaOH al 0.5 y 1.0 N respectivamente. Para proporcionar agitación al agua, los ensayos se hicieron empleando un

equipo de prueba de jarras, se estableció una velocidad de agitación (133 rpm) que permitiera mantener en suspensión el material.

Las pruebas con carbón de hueso con tamaño de partícula de 0.4018 mm se efectuaron con valores de pH de 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 y 8.0. Las pruebas con adsorbente con tamaño de partícula de 1.54 mm se realizaron con valores de pH entre 4 y 11. Una vez terminada la prueba se separó el agua del sólido mediante filtración por una membrana de 0.45 μm previamente puesta a peso constante. En el líquido se midieron los siguientes parámetros: dureza de calcio, fosfatos y color verdadero. El sólido y la membrana se secaron en una estufa hasta peso constante para determinar por gravimetría el peso del adsorbente después de la prueba.

Las pruebas con alúmina activada se realizaron con agua desionizada a valores de pH entre 4 y 11. Se siguió el mismo procedimiento que en el caso de carbón de hueso, a excepción de los parámetros que se midieron en el líquido filtrado que en este caso fueron: turbiedad, SDT, aluminio y color verdadero.

En la Figura 4.1 se presenta la secuencia del experimento, mientras que la Figura 4.2 muestra el sistema utilizado para las pruebas de disolución de adsorbente.

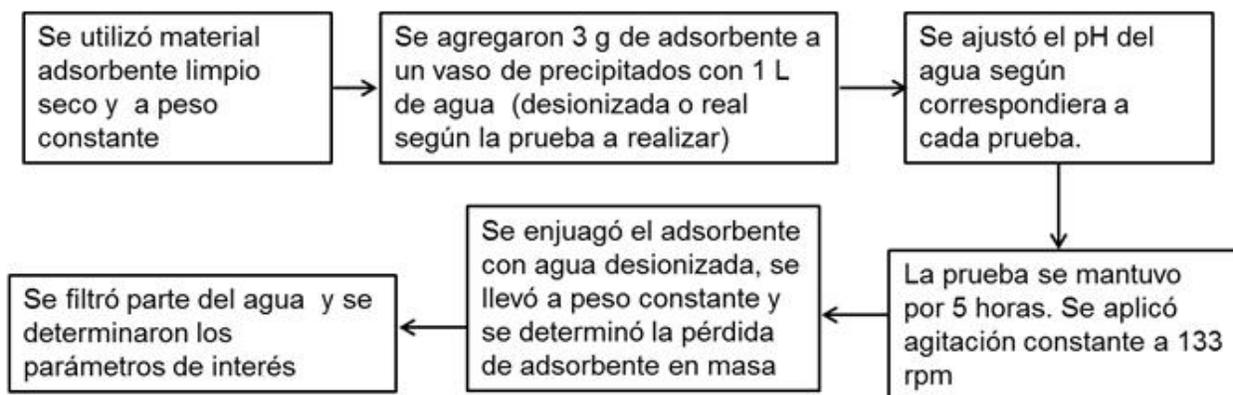


Figura 4.1. Secuencia experimental de pruebas de disolución de adsorbentes en función del pH

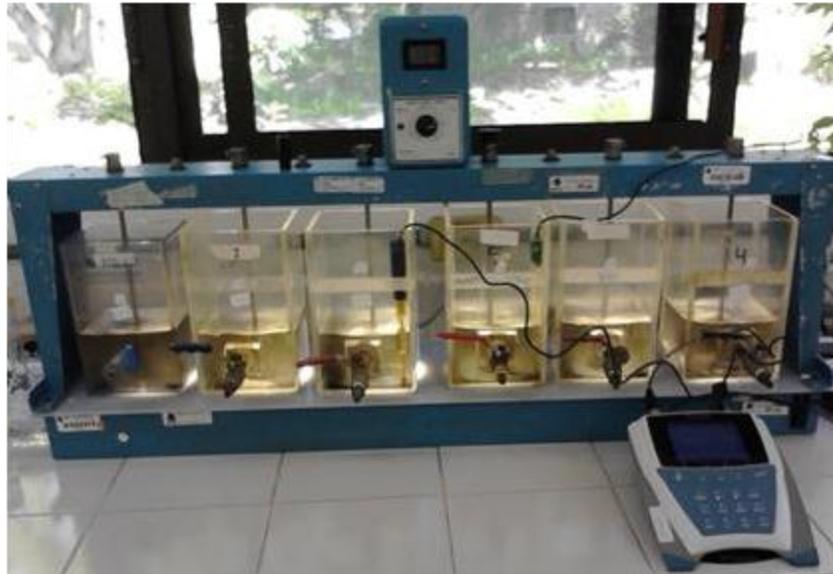


Figura 4.2. Pruebas para determinar la disolución de adsorbentes en función del pH del agua

4.2.5 Determinación de los parámetros de operación

La metodología general para la evaluación del proceso de adsorción de ambos adsorbentes consistió en pruebas en columna a flujo continuo para determinar las condiciones de operación, pH del agua y tiempo de contacto, con los que se obtiene el mayor aprovechamiento del medio adsorbente, este último fue medido como el volumen de agua tratada con respecto al volumen de lecho empleado.

Para evaluar la remoción de iones fluoruro en lechos adsorbentes de carbón de hueso y alúmina activada se utilizó un Diseño estadístico de Composición Central (DCC) en el que se establecieron como factores de estudio el Tiempo de Contacto de Lecho Vacío (TCLV) y el pH del agua alimentada; mientras que la variable de respuesta fue la cantidad de agua tratada antes de alcanzar en el efluente la concentración de ruptura, para la que se estableció un valor de 1.5 mg/L de fluoruros, que es el límite permisible por la normativa mexicana para agua potable. La variable de respuesta se expresó como Volúmenes de Lecho tratado (VL).

Para esta fase de la experimentación, se emplearon mini columnas circulares de acrílico con un diámetro interno de 2.0 cm las cuales se empacaron con gravilla y arena sílice como soporte del lecho del material adsorbente. El diámetro de partícula del material empacado fue de 0.4018 mm. El espesor del lecho variaba en cada prueba según la condición del ensayo a realizar. Las

mini columnas tienen fondo plano, una entrada y una salida provista de una válvula para regular el flujo de agua (Figura 4.3). El agua a tratar se alimentaba a la columna mediante una bomba peristáltica, desde un tanque en el que se ajustaba previamente el pH del agua al valor determinado para cada prueba.



Figura 4.3. Sistema experimental en mini columnas de adsorción

En todas las pruebas se mantenía constante la velocidad del agua a través del lecho = 5 m/h, que corresponde a un caudal de 26 mL/min.

Se colectaban muestras del efluente de cada columna para determinar la concentración de fluoruros, el pH y la conductividad eléctrica. Además se realizó un análisis fisicoquímico más detallado del agua tratada al inicio en el intermedio y al final del período de prueba en cada una de las corridas experimentales con el propósito de dar seguimiento a los parámetros fisicoquímicos involucrados ya sea por su competencia potencial con los iones fluoruro por los sitios de adsorción o porque su presencia en el agua pueda alterarse a causa del tratamiento. Para las pruebas con carbón de hueso se determinó la concentración de cloruros, color aparente y verdadero, dureza total, fosfatos, sílice, sólidos disueltos totales y turbiedad. Para

las pruebas con alúmina activada los parámetros fueron: aluminio, sílice, sulfatos, cloruros, sulfatos, sólidos disueltos totales y turbiedad.

4.2.5.1 Aplicación del diseño compuesto central para el carbón de hueso

Mediante cálculo de acuerdo a la metodología del diseño de experimentos, se obtuvo un total de 11 ensayos o tratamientos, incluidos tres puntos centrales. En la Tabla 4.4 se presenta la matriz codificada del DCC que se utilizó para las pruebas de adsorción con carbón de hueso, en ella se presentan las diferentes combinaciones de los dos factores en estudio: el tiempo de contacto de lecho vacío (TCLV) y el pH del agua que se introduce a tratamiento (pH) y en la Tabla 4.5 se muestran los valores reales de los factores de diseño estudiados en las corridas experimentales.

Tabla 4.4. Matriz experimental codificada del DCC para las pruebas con carbón de hueso

Prueba	Factores	
	TCLV	pH
1	0	1.41
2	-1.41	0
3	1.41	0
4	-1	-1
5	1	1
6	0	-1.41
7	-1	1
8	0	0

Tabla 4.5. Valores reales de los factores del DCC para pruebas con carbón de hueso

Factores	Niveles				
	-1.41	-1	0	1	1.41
TCLV (min)	0.8	1.3	2.6	3.9	4.4
pH	6.3	6.5	7.0	7.5	7.7

Los valores de los niveles de TCLV fueron seleccionados en base al intervalo típico en el diseño de columnas de adsorción [Metcalf, 2003]. Para establecer el intervalo de pH se tomaron en consideración los valores obtenidos en el Proyecto previo al presente trabajo “Análisis Técnico y Económico de Tecnologías para remoción de Fluoruros”, además de lo reportado por Medellín *et al.* (2007) quienes mencionan que las capacidades de adsorción se ven favorecidas a valores de pH mayoritariamente ácidos con valores que van desde 3 hasta 7 unidades de pH.

La variable de respuesta que se cuantificó en estas pruebas fue la cantidad de volúmenes de lecho tratado, VL hasta la ruptura, es decir cuando en el efluente se obtenía agua con una

concentración de 1.5 mg de F⁻/L. Los resultados experimentales fueron analizados con el programa StatGraphics XV Centurion.

Se corrieron las once pruebas de adsorción con carbón de hueso establecidas anteriormente, en la Tabla 4.6 se presenta la masa de carbón de hueso utilizada, así como la altura del lecho en la columna.

Tabla 4.6. Masa y altura del lecho de carbón de hueso en cada ensayo

No. Prueba	Masa de carbón de hueso (g)	Altura de lecho (cm)
1	51.2	21.5
2	15.0	6.3
3	87.5	36.8
4	25.6	10.8
5	76.8	32.3
6	51.2	21.6
7	25.6	10.8
8	51.2	21.6
9	51.2	21.6
10	51.2	21.6
11	76.8	32.3

4.2.5.2 Aplicación del diseño compuesto central para la alúmina activada

Como en el caso anterior, también el número de ensayos o tratamientos necesarios fueron 11, incluidos tres puntos centrales. La matriz codificada se muestra en la Tabla 4.7 y en la

Tabla 4.8 se muestran los valores reales de los factores de diseño estudiados en las corridas experimentales.

Los valores de los niveles de TCLV fueron seleccionados en base al intervalo típico en el diseño de columnas de adsorción [Metcalf, 2003], así como por lo recomendado en particular para lechos de alúmina activada [Clifford, D., 1990]. Para establecer el intervalo de pH se consideraron los valores obtenidos en el proyecto previo al presente “Análisis Técnico y Económico de Tecnologías para remoción de Fluoruros”, además de lo reportado por Clifford, D., Op Cit.

Tabla 4.7. Matriz experimental codificada para el DCC, para las pruebas de adsorción con alúmina activada

Prueba	Factores	
	TCLV	pH
1	1	-1
2	0	0
3	0	0
4	-1.4142	0
5	0	-1.4142
6	-1	1
7	-1	-1
8	1	1
9	0	0
10	0	1.4142
11	1.4142	0

Tabla 4.8. Valores reales de los factores del DCC para pruebas con alúmina activada

Factores	Niveles				
	-1.41	-1	0	1	1.41
TCLV (min)	0.8	1.37	2.72	4.06	4.71
pH	4.6	5.0	6.0	7.0	7.4

La variable de respuesta que se cuantificó en estas pruebas fue la cantidad de volúmenes de lecho tratado, VL hasta la ruptura. Los resultados experimentales fueron analizados con el programa StatGraphics XV Centurion. En la Tabla 4.9 se presenta la masa de alúmina activada utilizada, así como la altura del lecho en la columna.

Tabla 4.9. Masa y altura del lecho alúmina activada en cada ensayo

No. Prueba	Masa de alúmina activada (g)	Altura de lecho (cm)
1	78.32	0.334
2	52.18	0.226
3	52.18	0.222
4	15.20	0.0648
5	52.18	0.222
6	26.04	0.111
7	26.04	0.111
8	78.32	0.334
9	52.18	0.223
10	52.18	0.223
11	89.14	0.38

4.2.6 Operación de dos columnas en serie

Se determinó cual de los ensayos del diseño experimental para carbón de hueso produjo la mayor cantidad de VL, y con las condiciones de pH y EBCT de dicho ensayo se realizó una nueva prueba utilizando dos columnas en serie con el mismo espesor del lecho y el mismo diámetro de partícula. Esta prueba se realizó con el propósito de conocer el comportamiento de la concentración de fluoruros en el efluente de ambas columnas. Dado que desde el punto de vista del costo de tratamiento, un lecho debería ser sacado de operación cuando está completamente saturado, es necesario saber si colocando dos lechos en serie podría llegarse a saturar el primero sin que aún se alcanzara la concentración de quiebre (1.5 mg/L de F⁻) en el efluente del segundo.

4.2.7 Evaluación de la etapa de regeneración

Una práctica común en el uso de adsorbentes para el tratamiento de agua es la regeneración del medio adsorbente una vez que éste se ha saturado, es decir cuando su capacidad de adsorción ha sido utilizada totalmente. Este procedimiento permite el reúso del adsorbente. Por lo anterior se realizaron pruebas de regeneración de ambos adsorbentes utilizando soluciones de hidróxido de sodio para desorber los iones fluoruro de la superficie del adsorbente agotado previamente y posteriormente se usó una solución de ácido clorhídrico (HCl), en el caso de carbón de hueso, y ácido sulfúrico (H₂SO₄) con la alúmina activada, para protonar la superficie. De manera general el procedimiento consta de la aplicación de una solución de NaOH y un enjuague con una solución ácida.

El proceso de regeneración fue abordado en pruebas por lotes haciendo énfasis en determinar la concentración apropiada de la solución regenerante que en ambos casos es preparada con hidróxido de sodio (NaOH). Posteriormente se realizaron pruebas a flujo continuo en eventos continuos de servicio-regeneración, con el mismo lecho, con la finalidad de observar el comportamiento del adsorbente. Se determinó también el porcentaje de pérdida del material ocasionada en la etapa de regeneración por contacto con las soluciones empleadas en el mismo.

Una vez encontrada la concentración adecuada para la regeneración se procedió a aplicar el proceso completo de regeneración en pruebas consecutivas de servicio-regeneración en un lecho de alúmina activada en mini columna.

4.2.7.1 Carbón de hueso

4.2.7.1.1 Concentración de NaOH para regenerar al carbón de hueso

Para corroborar que la concentración de hidróxido de sodio que se propone por el cliente para regenerar el material adsorbente es la adecuada, se realizaron pruebas en lotes con material ya saturado, obtenido en una prueba de saturación en columna.

El material saturado se homogenizó y se colocó en un horno de secado a 100 °C durante 24 horas. Una vez seco, se pusieron 20 de gramos de carbón de hueso divididos en 4 vasos de precipitado (5 g en cada uno). El proceso de prueba se conformó con las siguientes etapas:

Etapas 1. En cada vaso se colocó una alícuota de 28.5 mL de una solución de hidróxido de sodio a diferentes concentraciones (1, 2, 3 y 4%). Los vasos fueron puestos en agitación con parrilla magnética durante 15 minutos a una velocidad que mantuviera a las partículas en suspensión. La solución se retiró del vaso por decantación.

Etapas 2. Se añadieron 10.7 mL de agua desionizada a cada vaso y se puso en agitación durante 15 minutos. El agua se retiró del vaso por decantación.

Etapas 3. Se adicionaron 10.8 mL de ácido clorhídrico al 2% a cada vaso y agitaron durante 10 minutos. La solución se retiró del vaso por decantación.

Etapas 4. Finalmente se añadió la misma cantidad de agua desionizada y se agitó por 15 minutos más, retirándose el líquido posteriormente.

Las soluciones retiradas de los vasos en cada etapa se filtraron por membranas de 0.1 µm y al filtrado se determinó color verdadero para establecer el grado de disolución del material y la concentración de fluoruros para conocer la cantidad de iones desorbida en cada etapa. A partir de estos resultados se analizó la eficiencia y viabilidad del proceso de regeneración con cada concentración de regenerante.

4.2.7.1.2 Pruebas en mini columnas

La experimentación se realizó como una serie de etapas consecutivas de servicio-regeneración empleando una mini columna de vidrio con un diámetro de 2.5 cm, la cual se empacó con 2 cm de grava, 3 cm de gravilla y 4 cm de arena sílica como soporte del lecho constituido por carbón de hueso (17.32 g), con tamaño de partícula 0.4018 mm, equivalente a 4 cm de altura de lecho.

Para la etapa de servicio, la columna se alimentaba con una solución preparada con agua del pozo que abastece al instituto a la que se le adicionó la cantidad necesaria de fluoruro de potasio (KF) grado reactivo, para obtener una concentración de fluoruros de 10.0 a 10.5 mg/L. Se eligió una concentración alta de fluoruros en el agua para acortar el tiempo de saturación del lecho. El pH del agua se ajustó a pH= 6.5 usando HCl al 50%. El agua se alimentó mediante una bomba peristáltica a un caudal de 44 mL/min, en flujo descendente. La tasa hidráulica fue de 5 m/h. Durante la operación de la columna se realizaron muestreos del efluente de la misma, a diferentes tiempos de operación.

A la muestra se le determinaba la concentración de iones fluoruro y el pH, así como también se registraba el caudal de operación, y si era necesario se ajustaba para mantenerlo al valor establecido. La columna se operó hasta alcanzar la saturación del lecho. Posteriormente se sometió a regeneración según el procedimiento propuesto por el fabricante (Figura 4.4). En la Tabla 1.10 se detallan las características de las soluciones de regeneración empleadas en cada fase. Una vez terminado el proceso de regeneración, la columna era puesta en operación para una nueva etapa de servicio. En total la prueba constó de seis etapas de servicio y cinco de regeneración.

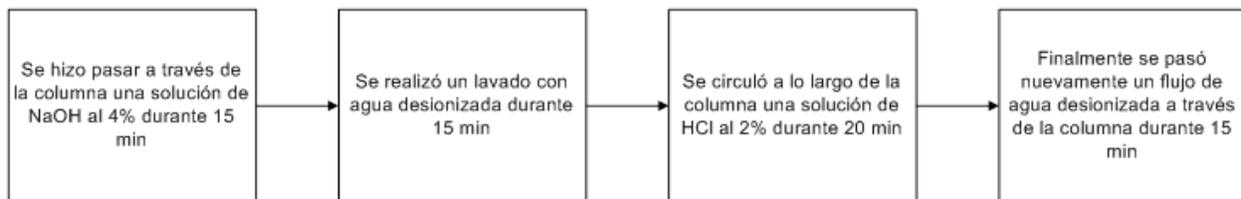


Figura 4.4. Secuencia de la fase de regeneración

Tabla 4.10. Características de las soluciones utilizadas en el proceso de regeneración, pruebas en mini columna, volumen de lecho = 25 mL =17.8 g de adsorbente

Solución de lavado	Concentración (%)	Volumen usado (mL)	Tasa de filtración (m/h)	Flujo promedio (mL/min)
Hidróxido de sodio	4	101.6 (~4VL)	3.20	28.1
Agua desionizada	NA	38.1 (1.5 VL)	1.18	10.4
Ácido clorhídrico	2	38.55 (~1.5 VL)	0.88	7.7
Agua desionizada	NA	38.1 (1.5 VL)	1.18	10.4

4.2.7.1.3 Pruebas a escala semi piloto

Una vez concluidas las pruebas a escala laboratorio, se realizaron pruebas de adsorción utilizando una columna de acrílico con un diámetro de 9 cm, la cual se empacó con 10 cm de

grava, 5 cm de gravilla y 6 cm de arena sílica como soporte del lecho constituido por 795.3 gramos de carbón de hueso de 1.54 mm de diámetro, equivalentes a 17 cm de altura de lecho.

El agua se alimentó mediante una bomba peristáltica a un caudal de 530 mL/min, en flujo descendente. La tasa hidráulica fue de 5 m/h y el tiempo de contacto de lecho vacío fue de 2 minutos

De igual manera, las condiciones de operación de las columnas fueron 10 mg F/L de concentración y pH de 6.5. Al término de cada corrida experimental de adsorción se realizó su respectivo proceso de regeneración, también para obtener el tiempo de saturación del lecho, así como el volumen de lecho tratado durante este tiempo; completando esta fase de investigación con cuatro pruebas de adsorción y tres pruebas de desorción. Cabe mencionar que el proceso de regeneración se llevó a cabo minuciosamente para evitar la pérdida de material durante la operación. La secuencia de regeneración es la misma mostrada en la Figura 4.4. Otros datos de las soluciones empleadas y su aplicación se muestran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Características de las soluciones utilizadas en el proceso de regeneración, pruebas a escala semi piloto, VL =1060 mL = 795.3

Solución de lavado	Concentración (%)	Volumen usado (mL)	Tasa de filtración (m/h)	Flujo promedio (mL/min)
Hidróxido de sodio	4	4544.11 (~4VL)	3.20	341.33
Agua desionizada	NA	1704.0 (~1.5VL)	1.18	125.86
Ácido clorhídrico	2	1724.4 (~1.5VL)	0.88	93.86
Agua desionizada	NA	1704.0 (~1.5VL)	1.18	125.86

4.2.7.2 Alúmina activada

Para determinar el número de veces que puede reutilizarse el lecho de alúmina activada regenerando el medio adsorbente agotado mediante contacto con soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) se siguió el procedimiento recomendado por la AWWA (1990).

4.2.7.2.1 Concentración de NaOH para regenerar la alúmina activada

Para esta prueba se utilizó material previamente saturado en una prueba a flujo continuo en mini columna, en la que se utilizó un lecho de alúmina activada granular (15 g) con diámetro de 0.4018 mm. El agua empleada para la saturación del lecho tenía una concentración de 10 mg F/L, preparada con agua del pozo que abastece al instituto y fluoruro de potasio (KF) grado ACS.

Una vez saturado el material, se sustrajo y posteriormente se puso en horno de secado a 100 °C durante 24 horas. Una vez seco el material se empleó en el proceso de regeneración, que se detalla a continuación:

Fase 1. En cada vaso se agregaron diversas concentraciones de hidróxido de sodio (1, 2, 3 y 4%) y cuatro gramos del material adsorbente. Los vasos fueron puestos en agitación con parrilla magnética durante 75 minutos a una velocidad que mantuviera las partículas en suspensión, el volumen de solución de hidróxido de sodio utilizado en cada vaso fue de 26 mL. Se retiró la solución por decantación.

Fase 2. Se añadieron 10.4 mL de agua desionizada a cada vaso y se puso en agitación durante 6 minutos. Se separó el agua por decantación.

Fase 3. Se adicionaron 7.8 mL de ácido sulfúrico al 2% a cada vaso y se agitaron durante 5 minutos. Se retiró la solución por decantación.

Fase 4. Finalmente se sumó la misma cantidad de agua desionizada y se agitó por 6 minutos más. Una vez concluido el tiempo el agua se separó del sólido por decantación.

Al finalizar cada una de las etapas del proceso, se filtraron las soluciones por membranas de diámetro 0.1µm. Así mismo se determinó color verdadero para conocer la disolución del material y la concentración de fluoruros para determinar la cantidad de iones desorbida en las etapas de estudio. En la Figura 4.5 se muestra el sistema utilizado para la regeneración de alúmina activada en lotes.



Figura 4.5. Pruebas de regeneración de alúmina activada con diferentes concentraciones de NaOH

4.2.7.2.2 Pruebas en minicolumna

La experimentación se realizó en ciclos consecutivos de servicio-regeneración empleando una mini columna de vidrio con un diámetro de 2.5 cm, la cual se empacó con un lecho constituido por alúmina activada (15 g) con diámetro de partícula de 0.4018 mm, equivalentes a 3.4 cm de altura de lecho.

Para la etapa de servicio la columna se alimentaba con una solución preparada con agua del pozo que abastece al instituto, a la que se le adicionó la cantidad necesaria de fluoruro de potasio (KF) grado reactivo, para obtener una concentración de fluoruros de 10.0 mg/L. Se eligió una concentración alta de fluoruros en el agua para acortar el tiempo de saturación del lecho. El pH del agua se ajustó a pH= 6.5 usando HCl al 50%. El agua se alimentó mediante una bomba peristáltica a un caudal de 44 mL/min, en flujo descendente.

La tasa hidráulica fue de 5 m/h. Durante la operación de la columna se realizaron muestreos del efluente de la misma, a diferentes tiempos de operación. A la muestra se le determinaba la concentración de iones fluoruro y el pH, así como también se registraba el caudal de operación y si era necesario se ajustaba para mantenerlo al valor establecido. La columna se operó hasta alcanzar la saturación del lecho.

Posteriormente se sometió a regeneración según el procedimiento mencionado por Clifford, Op Cit., Figura 4.4, la única diferencia con el procedimiento mencionado es que en el presente trabajo la solución de NaOH empleada tenía una concentración de 2%, en lugar de 1%. La concentración se cambió con base en los resultados obtenidos de las pruebas descritas anteriormente, en los que se observó que la mayor pérdida de material ocurre cuando se utilizan concentraciones de hidróxido de sodio al 3 y 4%, encontrando que la mejor concentración para efectuar la desorción completa de fluoruros es NaOH al 2%. En la Tabla 4.12 se detallan las características de las soluciones de regeneración empleadas en cada fase.

Tabla 4.12. Características de las soluciones utilizadas en el proceso de regeneración de alúmina activada, pruebas en mini columna

Solución de lavado	Concentración (%)	Volumen usado (mL)	Tasa de filtración (m/h)	Flujo promedio (mL/min)
Hidróxido de sodio	2	97.5 (~5 VL)	0.74	6.6
Agua desionizada	NA	39. (~2 VL)	0.74	6.6
Ácido sulfúrico	2	29 (~1.5 VL)	0.74	6.6
Agua desionizada	NA	39 (~2 VL)	0.74	6.6

Una vez terminado el proceso de regeneración, la columna era puesta en operación para una nueva etapa de servicio. En total la prueba constó de seis etapas de servicio y cinco de regeneración

4.2.8 Remoción de fluoruros por nanofiltración

Para estas pruebas se utilizó agua proveniente del pozo de Celaya, Gto., mencionado anteriormente , sección 4.2.1

4.2.8.1 Pruebas con membrana de nanofiltración con rechazo nominal de 70% de NaCl

Las pruebas se efectuaron utilizando una membrana de nanofiltración con rechazo nominal de 70% de NaCl, este tipo de membranas, generalmente se utilizan para el control de dureza en el agua. Una de las grandes ventajas que ofrecen es que operan con presiones sustancialmente más bajas que las membranas de ósmosis inversa y que las de nanofiltración con rechazos nominales mayores (89 a 98% de NaCl).

Las pruebas se llevaron a cabo en el banco de pruebas del IMTA que consta de un circuito cerrado en el que se coloca solo una membrana (en este caso de 4" de diámetro y 40" de longitud). El sistema cuenta con un variador de velocidad que permite regular la cantidad de agua y la presión de operación del sistema.

La membrana utilizada es la NE4040-70 de CSM. Se operó en las condiciones hidráulicas que el fabricante utiliza para determinar el rechazo nominal: presión de alimentación 38 psi, caudal de alimentación 10 gpm, caudal de permeado 1 gpm.

El sistema se dejó operar durante 4 horas continuas antes de tomar las primeras muestras de agua tratada.

4.2.8.2 Pruebas con una membrana de nanofiltración con rechazo nominal de 90% de NaCl.

Como etapa siguiente se llevaron a cabo pruebas de remoción de fluoruros utilizando una membrana nanofiltración de rechazo nominal de 90% de NaCl (NE4040-90 de CSM). Las condiciones de operación fueron: Presión de alimentación 75 psi, caudal de alimentación 10 gpm, permeado 1 gpm.

Las primeras pruebas con la membrana NE4040-90 se llevaron a cabo con el agua cruda de Celaya, Gto.

Dado que el banco de pruebas cuenta con una sola membrana, mientras que en un sistema formal se tienen varias membranas colocadas en serie y la última membrana recibe el agua de la peor calidad (el concentrado de todas las membranas previas), se realizaron otras pruebas en las que se trató el agua y se recuperó el rechazo, de tal forma que se pudiera simular las condiciones que enfrentará la última membrana de un tren de tratamiento mediante nanofiltración.

4.3 Resultados

4.3.1 Carbón de hueso

4.3.1.1 Pruebas de disolución del material en función del pH

Las pruebas de disolución del material en función del pH se efectuaron con las dos granulometrías utilizadas en las pruebas, es decir, con el material de empaque de las mini columnas, así como del de las columnas a escala piloto. Los resultados se muestran en la Tabla 4.13, en donde se puede observar que en los dos casos la mayor pérdida de material se obtiene a pH de 4, y con todos los pH la mayor pérdida se obtiene con el menor diámetro.

Tabla 4.13 Pérdida de peso del material adsorbente a diferentes valores de pH.

Partícula de 0.4018 mm								
pH	Masa inicial de Carbón (g)	Peso de los vasos (W1 (g), W2 (g))		Peso de los filtros (0.45 µm) (W1 (g), W2 (g))		Masa final de carbón (g)	Masa de carbón perdida (g), %	
4.0	3.0003	30.4398	32.8267	0.0912	0.1248	2.4205	0.5798	19.32
5.0	3.0001	29.5777	32.4030	0.0912	0.1102	2.8443	0.1558	5.19
6.0	3.0006	27.4822	30.3479	0.0912	0.1051	2.8796	0.1210	4.03
7.0	3.0006	29.5928	32.3896	0.0912	0.1914	2.8970	0.1036	3.45
8.0	3.0009	58.1254	60.9210	0.0912	0.1902	2.8946	0.1063	3.54
Partícula de 1.54 mm								
pH	Masa inicial de Carbón (g)	Peso de los vasos (W1 (g), W2 (g))		Peso de los filtros (0.45 µm) (W1 (g), W2 (g))		Masa final de carbón (g)	Masa de carbón perdida (g), %	
4.0	3.0010	30.5193	33.1774	0.0897	0.1224	2.6908	0.3102	10.34
5.0	3.0017	29.5755	32.5013	0.0897	0.1016	2.9377	0.0640	2.13
6.0	3.0002	31.1576	34.0820	0.0866	0.1047	2.9425	0.0577	1.92
7.0	3.0005	29.5386	32.4592	0.0866	0.1094	2.9434	0.0571	1.90
8.0	3.0000	29.5903	32.5085	0.0866	0.1114	2.9430	0.0570	1.90
9.0	3.0005	29.6119	32.5592	0.0897	0.097	2.9546	0.0459	1.53
10.0	3.0006	31.188	34.1452	0.0897	0.0944	2.9619	0.0387	1.29
11.0	3.0001	29.5755	32.5163	0.0897	0.0991	2.9502	0.0499	1.66

La razón de esta pérdida de material adsorbente es la disolución de los elementos principales que constituyen al carbón de hueso (calcio y fosfatos), como se observa en la Tabla 4.14, en donde se muestra que a medida que disminuye el pH en el agua de prueba, se detecta mayor concentración de estos elementos disueltos en la misma. Esto indica que, aun cuando la eficiencia de la remoción de fluoruros con el carbón de hueso es mayor a pH ácido, se debe

trabajar a pH's por arriba de 5-6 o de lo contrario se puede perder material adsorbente durante la operación normal del sistema (Figura 4.6 y Figura 4.7).

Tabla 4.14 Disolución de elementos del material filtrante a diferentes pH's.

Partícula de 0.4018 mm			
pH	Dureza de Ca (mg/L como CaCO3)	Ca ²⁺ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
4.0	300	120.0	60.0
5.0	150	60.0	47.2
6.0	85	34.0	17.6
7.0	12	4.8	8.5
8.0	10	4.0	6.8
Partícula de 1.54 mm			
pH	Dureza de Ca (mg/L como CaCO3)	Ca ²⁺ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
4.0	400	160.0	100.0
5.0	224	89.6	35.0
6.0	75	30.0	8.8
7.0	15	6.0	4.6
8.0	8	3.2	3.8

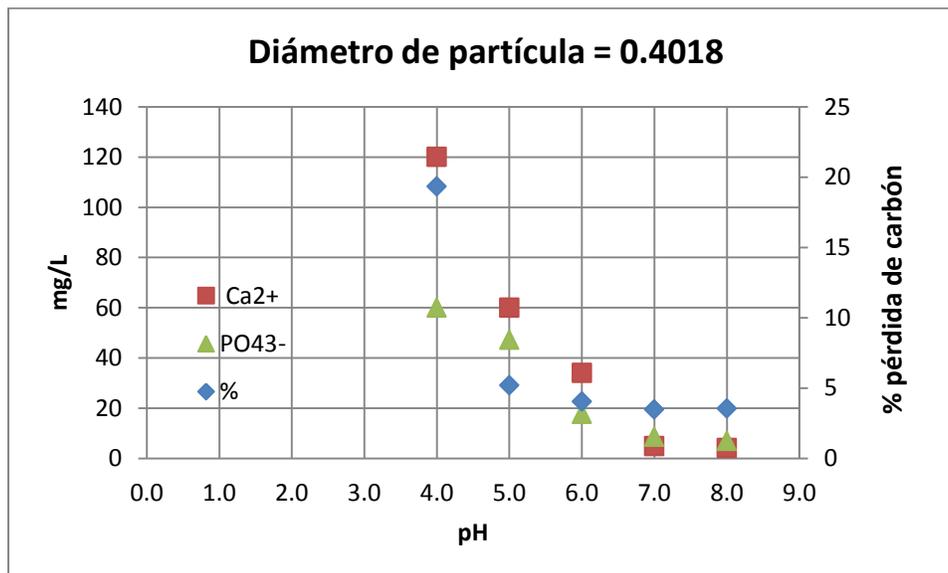


Figura 4.6 Disolución de los elementos del carbón de hueso y pérdida del material, con tamaño de partícula de 0.4018 mm a diferentes pH's

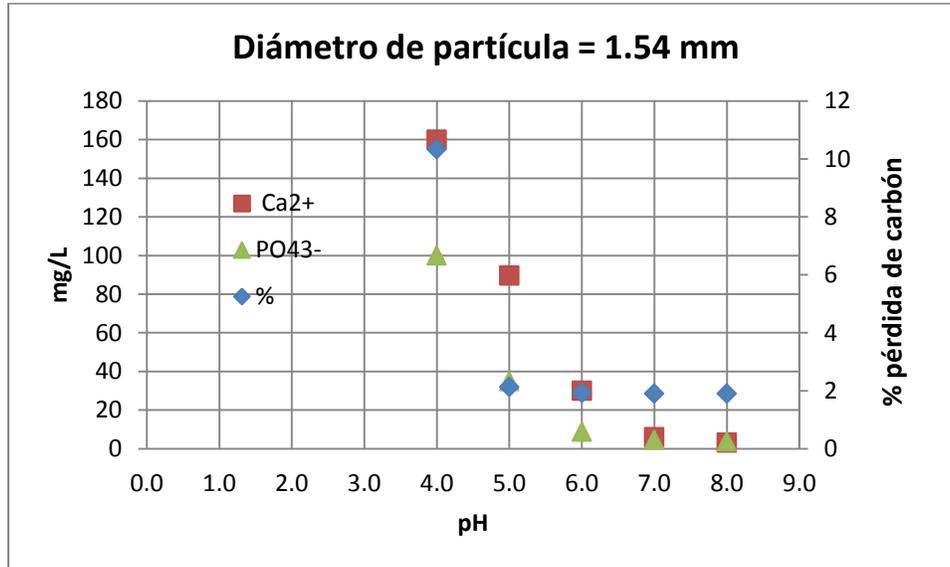


Figura 4.7 Disolución de los elementos del carbón de hueso y pérdida del material, con tamaño de partícula de 1.54 mm a diferentes pH's

4.3.1.2 Determinación de los parámetros de operación

El diseño de experimentos planteado, cuyo objetivo fue establecer la influencia de los parámetros de operación en la eficiencia del sistema, permitió obtener los valores de pH y EBCT más recomendables para optimizar la adsorción de los fluoruros en la cama de carbón de hueso.

Los resultados completos de las pruebas se muestran de la Tabla 4.15 a la Tabla 4.26. La prueba 6 se hizo por duplicado y los valores promedios de VL se tomaron para el análisis del diseño. El resumen de los datos obtenidos se puede ver en la Tabla 4.27 y con estos valores se llevó a cabo el análisis de varianza para VL, el cual se muestra en la Tabla 4.28 y que arroja una R-cuadrada = 81.6674 por ciento.

De acuerdo al análisis estadístico, las variables que tienen efecto significativo sobre el valor de VL son el pH y el cuadrado del EBCT. El modelo que describe el comportamiento de VL en el intervalo de estudio, en función de estas variables y con un 95% de confianza, es el siguiente:

$$VL = 11342.6 + 572.048 \cdot EBCT - 3002.21 \cdot pH - 66.2523 \cdot EBCT^2 - 26.7491 \cdot EBCT \cdot pH + 206.128 \cdot pH^2$$

Con esta ecuación se obtuvieron los valores óptimos siguientes:

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
EBCT	0.76	4.37	3.0453
pH	6.3	7.7	6.3

Tabla 4.15 Resultados de la prueba 1 de la matriz de experimentos con carbón de hueso

Prueba 1						
Parámetro				Valor		
Concentración inicial $C_0 F$ (mg/L)				2.50		
Concentración final $C_e F$ (mg/L)				1.5		
pH				7.7		
Diámetro carbón (mm)				0.4018		
Diámetro columna (m)				0.020		
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)				756.7		
Flujo Q (m ³ /h)				0.0015		
Masa de adsorbente W (g)				51.2		
Altura medio L (m)				0.2155		
Área transversal columna A (m ²)				0.0003		
Carga hidráulica v (m/h)				4.93		
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)				2.62		
Volumen adsorbente V_a (m ³)				0.000068		
Volumen de agua tratada V (m ³)				0.06		
CUR (g/L)				0.80		
Volumenes de lecho tratados VL				950.49		
Tiempo de operación t (h)				41.54		

t	Q	Ce F	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.000
0.3	24.0	0.064	0.4	7.9	5.3	0.007
0.5	26.0	0.025	0.8	7.8	11.1	0.015
1.0	26.0	0.036	1.5	7.8	22.6	0.030
5.0	26.0	0.045	7.8	7.8	114.8	0.152
10.0	26.0	0.024	15.6	7.8	230.0	0.304
15.0	26.0	0.032	23.4	7.8	345.2	0.456
20.0	26.0	0.159	31.2	8.0	460.4	0.608
25.0	26.0	0.427	39.0	8.0	575.6	0.761
27.0	26.0	0.502	42.1	8.1	621.7	0.822
28.0	26.0	0.597	43.7	8.0	644.7	0.852
28.3	26.0	0.566	44.0	8.0	650.5	0.860
28.5	26.0	0.579	44.4	8.0	656.3	0.867
29.0	26.0	0.640	45.2	8.1	667.8	0.882
29.3	26.0	0.637	45.6	8.1	673.5	0.890
29.5	26.0	0.758	46.0	8.1	679.3	0.898
30.0	26.0	0.819	46.8	8.1	690.8	0.913
31.5	25.0	0.899	49.0	8.0	724.1	0.957
35.5	26.0	1.150	55.3	8.1	816.2	1.079
40.0	25.0	1.350	62.0	8.1	915.9	1.210
40.5	26.0	1.400	62.8	8.1	927.4	1.226
41.0	26.0	1.450	63.6	8.2	939.0	1.241
41.5	26.0	1.510	64.4	8.3	950.5	1.256

Tabla 4.16 Resultados de la prueba 2 del diseño de experimentos con carbón de hueso

Prueba 2	
Parámetro	Valor
Concentración inicial $C_0 F^-$ (mg/L)	2.50
Concentración final $C_e F^-$ (mg/L)	1.5
pH	7.05
Diámetro carbón (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)	756.7
Flujo Q (m ³ /h)	0.0016
Masa de adsorbente W (g)	15.0
Altura medio L (m)	0.0629
Área transversal columna A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica v (m/h)	4.95
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)	0.76
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000020
Volumen de agua tratada V (m ³)	0.01
CUR (g/L)	1.13
Volumenes de lecho tratados VL	669.95
Tiempo de operación t (h)	8.52

t	Q	Ce F⁻	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.000
0.3	25.0	0.084	0.4	7.5	19.0	0.025
0.5	26.0	0.094	0.8	7.5	38.7	0.051
1.0	26.0	0.299	1.5	7.5	78.1	0.103
2.0	26.0	0.428	3.1	7.5	157.1	0.208
3.0	26.0	0.624	4.7	7.5	236.0	0.312
4.0	26.0	0.702	6.2	7.5	314.9	0.416
5.0	26.0	0.948	7.8	7.2	393.8	0.520
6.0	26.0	1.100	9.3	7.6	472.7	0.625
7.0	26.0	1.290	10.9	7.6	551.6	0.729
8.0	26.0	1.430	12.5	7.6	630.5	0.833
8.5	26.0	1.510	13.2	7.7	670.0	0.885

Tabla 4.17 Resultados de la prueba 3 del diseño de experimentos con carbón de hueso

Prueba 3						
Parámetro				Valor		
Concentración inicial $C_0 F^-$ (mg/L)				2.50		
Concentración final $C_e F^-$ (mg/L)				1.5		
pH				7		
Diámetro carbón (mm)				0.4018		
Diámetro columna (m)				0.020		
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)				756.7		
Flujo Q (m ³ /h)				0.0016		
Masa de adsorbente W (g)				87.5		
Altura medio L (m)				0.3679		
Área transversal columna A (m ²)				0.0003		
Carga hidráulica v (m/h)				5.06		
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)				4.37		
Volumen adsorbente V_a (m ³)				0.000116		
Volumen de agua tratada V (m ³)				0.11		
CUR (g/L)				0.79		
Volumenes de lecho tratados VL				958.92		
Tiempo de operación t (h)				69.78		

t	Q	$C_e F^-$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.000
0.3	27.0	0.047	0.4	7.8	3.5	0.005
1.0	27.0	0.025	1.6	7.5	14.0	0.019
5.0	25.0	0.027	7.6	7.3	65.9	0.087
10.0	25.0	0.062	15.1	7.4	130.8	0.173
15.0	26.0	0.026	22.9	7.4	198.3	0.262
20.0	26.0	0.032	30.7	7.4	265.8	0.351
25.0	27.0	0.029	38.8	7.5	335.9	0.444
30.0	27.0	0.108	46.9	7.4	406.0	0.537
35.0	26.0	0.157	54.7	7.4	473.5	0.626
40.0	26.0	0.305	62.5	7.5	541.0	0.715
45.0	27.0	0.381	70.6	7.5	611.1	0.808
50.0	27.0	0.638	78.7	7.6	681.2	0.900
55.0	27.0	0.886	86.8	7.7	751.2	0.993
60.0	26.0	1.000	94.6	7.7	818.7	1.082
65.0	27.0	1.150	102.7	7.6	888.8	1.175
67.0	27.0	1.340	106.0	7.6	916.9	1.212
70.0	27.0	1.550	110.8	7.4	958.9	1.267

Tabla 4.18 Resultados de la prueba 4 del diseño de experimentos con carbón de hueso

Prueba 4						
Parámetro				Valor		
Concentración inicial $C_0 F^-$ (mg/L)				2.50		
Concentración final $C_e F^-$ (mg/L)				1.5		
pH				6.53		
Diámetro carbón (mm)				0.4018		
Diámetro columna (m)				0.020		
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)				756.7		
Flujo Q (m ³ /h)				0.0015		
Masa de adsorbente W (g)				25.6		
Altura medio L (m)				0.1077		
Área transversal columna A (m ²)				0.0003		
Carga hidráulica v (m/h)				4.91		
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)				1.32		
Volumen adsorbente V_a (m ³)				0.000034		
Volumen de agua tratada V (m ³)				0.03		
CUR (g/L)				0.83		
Volumenes de lecho tratados VL				907.69		
Tiempo de operación t (h)				19.91		

t	Q	Ce F⁻	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.000
0.3	26.0	0.043	0.4	7.8	11.5	0.015
0.5	26.0	0.025	0.8	7.5	23.0	0.030
1.0	26.0	0.018	1.6	7.3	46.1	0.061
2.0	26.0	0.066	3.1	7.4	92.2	0.122
4.0	26.0	0.177	6.2	7.4	184.4	0.244
6.0	26.0	0.204	9.4	7.4	276.6	0.365
8.0	26.0	0.288	12.5	7.5	368.7	0.487
10.0	26.0	0.305	15.6	7.4	460.9	0.609
12.0	25.0	0.449	18.6	7.4	549.6	0.726
14.0	25.0	0.521	21.6	7.5	638.2	0.843
16.0	25.0	0.985	24.6	7.5	726.9	0.961
18.0	25.0	1.200	27.6	7.6	815.5	1.078
19.0	26.0	1.320	29.2	7.7	861.6	1.139
20.0	26.0	1.500	30.7	7.7	907.7	1.200

Tabla 4.19 Resultados de la prueba 5 del diseño de experimentos con carbón de hueso

Prueba 5						
Parámetro				Valor		
Concentración inicial $C_o F^-$ (mg/L)				2.50		
Concentración final $C_e F^-$ (mg/L)				1.5		
pH				7.52		
Diámetro carbón (mm)				0.4018		
Diámetro columna (m)				0.020		
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)				756.7		
Flujo Q (m ³ /h)				0.0016		
Masa de adsorbente W (g)				76.8		
Altura medio L (m)				0.323		
Área transversal columna A (m ²)				0.0003		
Carga hidráulica v (m/h)				4.97		
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)				3.91		
Volumen adsorbente V_a (m ³)				0.000102		
Volumen de agua tratada V (m ³)				0.08		
CUR (g/L)				0.94		
Volumenes de lecho tratados VL				806.53		
Tiempo de operación t (h)				52.50		

t	Q	$C_e F^-$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.000
0.3	26.0	0.062	0.39	8.06	3.8	0.005
0.5	26.0	0.033	0.78	7.86	7.7	0.010
1.0	26.0	0.038	1.56	7.81	15.4	0.020
5.0	26.0	0.025	7.80	7.68	76.8	0.102
10.0	26.0	0.017	15.60	7.65	153.6	0.203
15.0	26.0	0.023	23.40	7.65	230.4	0.305
20.0	26.0	0.022	31.20	7.94	307.2	0.406
25.0	26.0	0.081	39.00	7.92	384.1	0.508
30.0	26.0	0.098	46.80	7.95	460.9	0.609
35.0	26.0	0.115	54.60	8.03	537.7	0.711
40.0	26.0	0.540	62.40	8.07	614.5	0.812
45.0	26.0	0.616	70.20	8.17	691.3	0.914
47.0	26.0	0.773	73.32	8.20	722.0	0.954
50.0	26.0	0.970	78.00	8.12	768.1	1.015
52.0	26.0	1.080	81.12	8.09	798.8	1.056
52.5	26.0	1.560	81.90	8.13	806.5	1.066

Tabla 4.20 Resultados de la prueba 6 del diseño de experimentos con carbón de hueso

Prueba 6						
Parámetro				Valor		
Concentración inicial Co F (mg/L)				2.50		
Concentración final Ce F (mg/L)				1.5		
pH				6.29		
Diámetro carbón (mm)				0.4018		
Diámetro columna (m)				0.020		
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)				756.7		
Flujo Q (m ³ /h)				0.0015		
Masa de adsorbente W (g)				51.2		
Altura medio L (m)				0.216		
Área transversal columna A (m ²)				0.0003		
Carga hidráulica v (m/h)				4.92		
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)				2.63		
Volumen adsorbente Va (m ³)				0.000068		
Volumen de agua tratada V (m ³)				0.09		
CUR (g/L)				0.56		
Volumenes de lecho tratados VL				1362.59		
Tiempo de operación t (h)				59.74		
t	Q	Ce F	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.000
0.3	26.0	0.066	0.4	7.5	5.8	0.008
1.0	26.0	0.071	1.6	7.4	23.0	0.030
5.0	26.0	0.029	7.8	7.1	115.2	0.152
10.0	24.0	0.028	15.0	7.1	221.6	0.293
15.0	26.0	0.035	22.8	7.0	336.8	0.445
20.0	25.0	0.078	30.3	7.0	447.6	0.591
25.0	25.5	0.114	38.0	7.0	560.5	0.741
30.0	25.5	0.231	45.6	6.8	673.5	0.890
35.0	25.5	0.290	53.3	6.9	786.5	1.039
40.0	26.0	0.475	61.1	7.0	901.7	1.192
45.0	26.0	0.909	68.9	7.1	1017.0	1.344
47.0	26.0	1.040	72.0	7.1	1063.0	1.405
50.0	26.0	1.080	76.7	7.0	1132.2	1.496
55.0	26.0	1.270	84.5	7.2	1247.4	1.648
57.0	26.0	1.350	87.6	7.1	1293.5	1.709
59.0	26.0	1.430	90.7	7.2	1339.5	1.770
60.0	26.0	1.530	92.3	7.2	1362.6	1.801

Tabla 4.21 Resultados de la prueba 6(2) del diseño de experimentos con carbón de hueso

Prueba 6 (2)						
Parámetro			Valor			
Concentración inicial Co F ⁻ (mg/L)			2.66			
Concentración final Ce F ⁻ (mg/L)			2.66			
pH			6.3			
Diámetro carbón (mm)			0.4018			
Diámetro columna (m)			0.020			
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)			756.7			
Flujo Q (m ³ /h)			0.0015			
Masa de adsorbente W (g)			51.2			
Altura medio L (m)			0.216			
Área transversal columna A (m ²)			0.0003			
Carga hidráulica v (m/h)			4.93			
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)			2.62			
Volumen adsorbente Va (m ³)			0.000068			
Volumen de agua tratada V (m ³)			0.09			
CUR (g/L)			0.60			
Volumenes de lecho tratados VL			1263.78			
Tiempo de operación t (h)			55.23			
t	Q	Ce F ⁻	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	26	-	0.0	-	0.0	0.000
0.3	27	0.023	0.4	7.6	6.0	0.008
5.0	25	0.007	7.5	6.3	111.2	0.147
10.0	26	0.024	15.3	6.7	226.4	0.299
15.0	25	0.212	22.8	6.6	337.2	0.446
20.0	24	0.311	30.0	6.7	443.6	0.586
25.0	26	0.596	37.8	6.2	558.8	0.738
30.0	26	0.764	45.6	6.4	674.0	0.891
35.0	25	0.903	53.1	6.6	784.8	1.037
40.0	26	1.080	60.9	6.6	900.0	1.189
42.0	25	1.180	63.9	6.8	944.3	1.248
45.0	25	1.430	68.4	6.2	1010.8	1.336
47.5	26	1.250	72.3	6.8	1068.4	1.412
48.5	26	1.220	73.9	6.4	1091.4	1.442
49.5	26	1.250	75.5	6.4	1114.4	1.473
51.5	26	1.300	78.6	6.6	1160.5	1.534
52.5	26	1.350	80.1	6.5	1183.6	1.564
53.5	26	1.380	81.7	6.5	1206.6	1.595
54.0	26	1.450	82.5	6.5	1218.1	1.610
54.5	25	1.480	83.2	6.5	1229.2	1.624
55.0	26	1.480	84.0	6.5	1240.7	1.640
56.0	26	1.500	85.6	6.5	1263.8	1.670

Tabla 4.22 Resultados de la prueba 7 del diseño de experimentos con carbón de hueso

Prueba 7	
Parámetro	Valor
Concentración inicial $C_0 F^-$ (mg/L)	2.50
Concentración final $C_e F^-$ (mg/L)	1.5
pH	7.5
Diámetro carbón (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)	756.7
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	25.6
Altura medio L (m)	0.108
Área transversal columna A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica v (m/h)	4.93
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)	1.31
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000034
Volumen de agua tratada V (m ³)	0.028
CUR (g/L)	0.92
Volumenes de lecho tratados VL	824.36
Tiempo de operación t (h)	18.01

t	Q	$C_e F^-$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.000
0.3	26.0	0.023	0.4	7.7	11.5	0.015
2.0	26.0	0.043	3.1	7.9	92.2	0.122
4.0	26.0	0.136	6.2	7.9	184.4	0.244
6.0	26.0	0.273	9.4	7.9	276.6	0.365
8.0	26.0	0.517	12.5	8.0	368.7	0.487
10.0	26.0	0.585	15.6	7.9	460.9	0.609
12.0	26.0	0.729	18.7	8.0	553.1	0.731
14.0	25.0	1.100	21.7	7.9	641.8	0.848
15.0	25.0	1.150	23.2	7.9	686.1	0.907
16.0	26.0	1.380	24.8	7.9	732.2	0.968
18.0	26.0	1.500	27.9	7.8	824.4	1.089

Tabla 4.23 Resultados de la prueba 8 del diseño de experimentos con carbón de hueso

Prueba 8	
Parámetro	Valor
Concentración inicial $C_0 F^-$ (mg/L)	2.50
Concentración final $C_e F^-$ (mg/L)	1.5
pH	7.02
Diámetro carbón (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)	756.7
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	51.2
Altura medio L (m)	0.216
Área transversal columna A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica v (m/h)	4.83
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)	2.68
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000068
Volumen de agua tratada V (m ³)	0.068
CUR (g/L)	0.75
Volumenes de lecho tratados VL	1002.34
Tiempo de operación t (h)	44.76

t	Q	$C_e F^-$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.000
0.5	26.0	0.019	0.8	7.5	11.5	0.015
1.0	26.0	0.017	1.6	7.5	23.0	0.030
5.0	26.0	0.020	7.8	7.3	115.2	0.152
10.0	25.0	0.012	15.3	7.5	226.0	0.299
17.0	25.0	0.174	25.8	7.5	381.1	0.504
22.0	26.0	0.399	33.6	7.5	496.3	0.656
25.0	25.0	0.551	38.1	7.7	562.8	0.744
30.0	24.0	0.695	45.3	7.6	669.1	0.884
33.0	25.0	0.814	49.8	7.5	735.6	0.972
35.0	25.0	0.930	52.8	7.6	779.9	1.031
40.0	25.0	1.000	60.3	7.6	890.7	1.177
42.5	25.0	1.125	64.1	7.7	946.1	1.250
43.5	26.0	1.325	65.6	7.7	969.1	1.281
44.5	25.0	1.410	67.1	7.7	991.3	1.310
45.0	25.0	1.515	67.9	7.7	1002.3	1.325

Tabla 4.24 Resultados de la prueba 9 del diseño de experimentos con carbón de hueso

Prueba 9	
Parámetro	Valor
Concentración inicial $C_0 F^-$ (mg/L)	2.50
Concentración final $C_e F^-$ (mg/L)	1.5
pH	7.02
Diámetro carbón (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)	756.7
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	51.2
Altura medio L (m)	0.216
Área transversal columna A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica v (m/h)	4.80
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)	2.69
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000068
Volumen de agua tratada V (m ³)	0.065
CUR (g/L)	0.78
Volumenes de lecho tratados VL	967.33
Tiempo de operación t (h)	43.39

t	Q	$C_e F^-$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.000
0.5	26.0	0.022	0.8	7.5	11.5	0.015
1.0	26.0	0.016	1.6	7.5	23.0	0.030
5.0	26.0	0.014	7.8	7.3	115.2	0.152
10.0	26.0	0.048	15.6	7.4	230.4	0.305
17.0	25.0	0.216	26.1	7.5	385.5	0.509
22.0	25.0	0.444	33.6	7.5	496.3	0.656
25.0	24.0	0.644	37.9	7.6	560.1	0.740
30.0	25.0	0.957	45.4	7.5	670.9	0.887
33.0	24.0	1.100	49.7	7.5	734.7	0.971
35.0	25.0	1.205	52.7	7.6	779.0	1.029
40.0	25.0	1.325	60.2	7.6	889.8	1.176
42.5	25.0	1.410	64.0	7.7	945.2	1.249
43.5	25.0	1.500	65.5	7.7	967.3	1.278

Tabla 4.25 Resultados de la prueba 10 del diseño de experimentos con carbón de hueso

Prueba 10						
Parámetro				Valor		
Concentración inicial $C_0 F^-$ (mg/L)				2.50		
Concentración final $C_e F^-$ (mg/L)				1.5		
pH				7.02		
Diámetro carbón (mm)				0.4018		
Diámetro columna (m)				0.020		
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)				756.7		
Flujo Q (m ³ /h)				0.0015		
Masa de adsorbente W (g)				51.2		
Altura medio L (m)				0.216		
Área transversal columna A (m ²)				0.0003		
Carga hidráulica v (m/h)				4.85		
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)				2.66		
Volumen adsorbente V_a (m ³)				0.000068		
Volumen de agua tratada V (m ³)				0.065		
CUR (g/L)				0.79		
Volumenes de lecho tratados VL				962.01		
Tiempo de operación t (h)				42.71		

t	Q	$C_e F^-$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.000
0.5	26.0	0.027	0.8	7.5	11.5	0.015
1.0	26.0	0.020	1.6	7.5	23.0	0.030
5.0	26.0	0.012	7.8	7.4	115.2	0.152
10.0	26.0	0.139	15.6	7.4	230.4	0.305
17.0	27.0	0.224	26.9	7.5	397.9	0.526
22.0	25.0	0.485	34.4	7.5	508.7	0.672
25.0	24.0	0.695	38.8	7.6	572.5	0.757
30.0	25.0	0.969	46.3	7.5	683.3	0.903
33.0	24.0	1.040	50.6	7.6	747.1	0.987
35.0	25.0	1.092	53.6	7.6	791.4	1.046
40.0	26.0	1.218	61.4	7.6	906.6	1.198
42.5	25.0	1.490	65.1	7.7	962.0	1.271

Tabla 4.26 Resultados de la prueba 11 del diseño de experimentos con carbón de hueso

Prueba 11						
Parámetro				Valor		
Concentración inicial $C_0 F^-$ (mg/L)				2.50		
Concentración final $C_e F^-$ (mg/L)				1.5		
pH				6.5		
Diámetro carbón (mm)				0.4018		
Diámetro columna (m)				0.020		
Densidad aparente del lecho ρ (g/L)				756.7		
Flujo Q (m ³ /h)				0.0016		
Masa de adsorbente W (g)				76.8		
Altura medio L (m)				0.323		
Área transversal columna A (m ²)				0.0003		
Carga hidráulica v (m/h)				4.97		
Tiempo de contacto de la cama vacía EBCT (min)				3.91		
Volumen adsorbente V_a (m ³)				0.000102		
Volumen de agua tratada V (m ³)				0.097		
CUR (g/L)				0.79		
Volumenes de lecho tratados VL				953.06		
Tiempo de operación t (h)				62.04		
t	Q	$C_e F^-$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(L/g)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.000
0.3	26.0	0.048	0.39	7.73	3.8	0.005
1.0	26.0	0.034	1.56	7.57	15.4	0.020
5.0	25.0	0.035	7.56	7.57	74.4	0.098
9.0	25.0	0.030	13.56	7.54	133.5	0.176
12.0	25.0	0.031	18.06	7.57	177.9	0.235
19.0	26.0	0.050	28.98	7.7	285.4	0.377
25.0	27.0	0.144	38.70	7.80	381.1	0.504
30.0	27.0	0.193	46.80	7.80	460.9	0.609
35.0	26.0	0.249	54.60	7.85	537.7	0.711
40.0	25.0	0.598	62.10	7.92	611.5	0.808
44.0	25.0	0.795	68.10	8.03	670.6	0.886
46.0	27.0	0.860	71.34	7.95	702.5	0.928
49.0	27.0	0.900	76.20	7.82	750.4	0.992
54.0	27.0	1.080	84.30	7.61	830.2	1.097
56.0	26.0	1.200	87.42	7.50	860.9	1.138
58.0	26.0	1.280	90.54	7.54	891.6	1.178
60.0	26.0	1.380	93.66	7.60	922.3	1.219
62.0	26.0	1.520	96.78	7.68	953.1	1.260

Tabla 4.27 Valores de los Volúmenes de Lecho obtenidos en las pruebas del diseño de experimentos

Prueba	pH	EBCT (min)	VL
Prueba 6	6.3	2.6	1362.6
Prueba 6 (2)	6.3	2.6	1263.8
Prueba 4	6.5	1.3	907.7
Prueba 11	6.5	3.9	953.1
Prueba 3	7.0	4.4	958.9
Prueba 8	7.0	2.7	1002.3
Prueba 9	7.0	2.7	967.3
Prueba 10	7.0	2.7	962.0
Prueba 2	7.1	0.8	670.0
Prueba 7	7.5	1.3	824.4
Prueba 5	7.5	3.9	806.5
Prueba 1	7.7	2.6	950.5

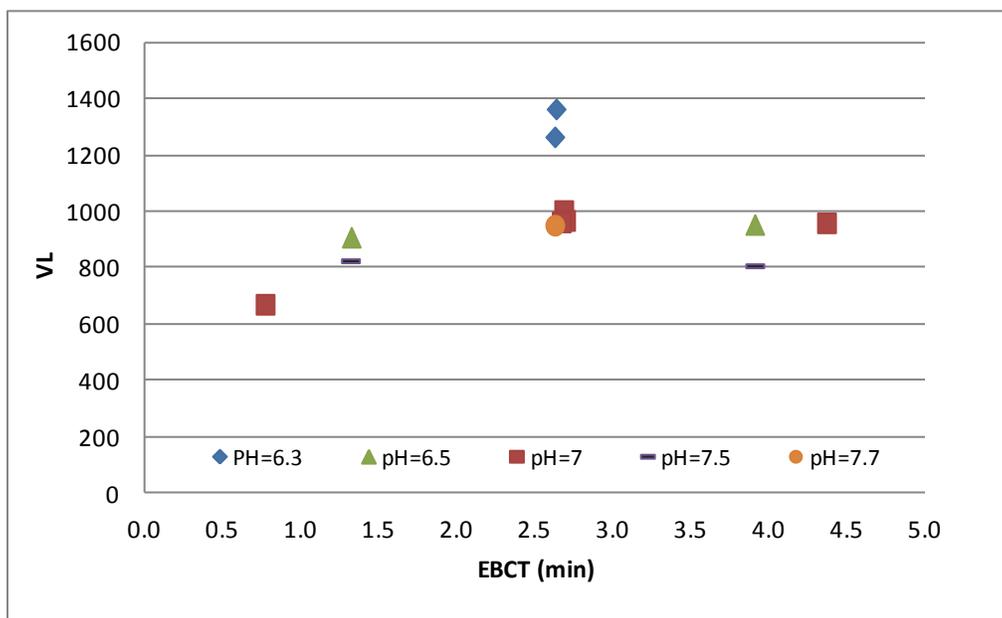


Figura 4.8 Comportamiento de VL en función del EBCT

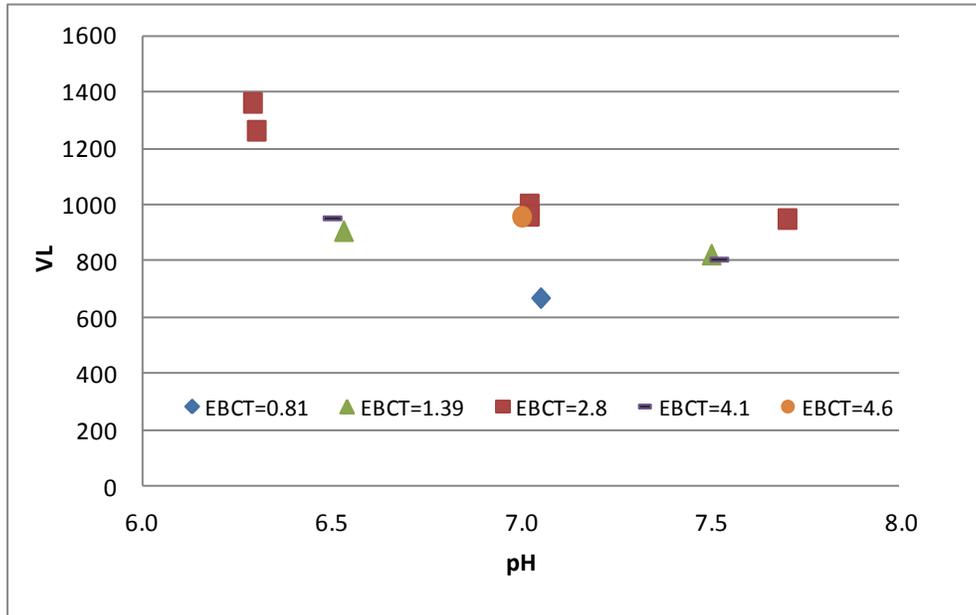


Figura 4.9 Comportamiento de VL en función del pH

Tabla 4.28 Análisis de varianza en función de los valores de VL para el carbón de hueso

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:EBCT	20081.8	1	20081.8	2.19	0.1990
B:pH	69279.6	1	69279.6	7.55	0.0404
AA	67376.5	1	67376.5	7.35	0.0422
AB	1232.85	1	1232.85	0.13	0.7289
BB	14796.0	1	14796.0	1.61	0.2599
Error total	45850.6	5	9170.12		
Total (corr.)	250104.	10			

El gráfico de las Figura 4.10 muestra que a menor pH se tienen los mayores valores de VL, mientras que el EBCT pasa por un máximo alrededor de un valor de 3. Sin embargo, no es conveniente disminuir más el pH, porque de acuerdo con los experimentos de disolución del material, a pH ácido la pérdida de material se incrementa significativamente.

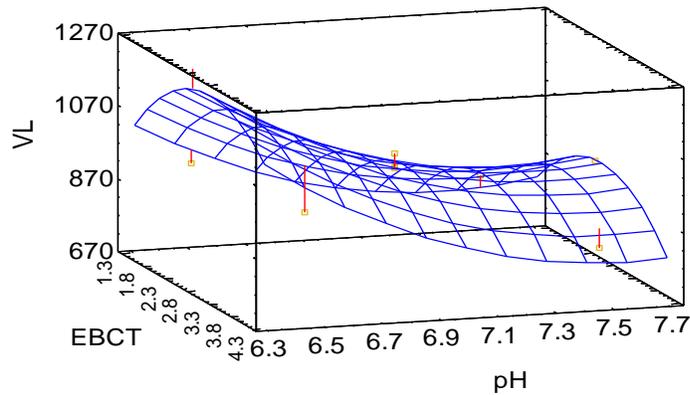


Figura 4.10 Superficie de respuesta del modelo obtenido con el diseño de experimentos para el carbón de hueso.

4.3.1.3 Comportamiento de dos columnas en serie

Tomando en consideración la respuesta, VL, de los 11 tratamientos del diseño experimental cuyos resultados se presentan en la sección 4.3.1.2, la prueba que dio un mayor rendimiento fue la que se realizó con agua cuyo pH fue de 6.3 y un EBCT de 2.6 minutos. Para determinar cuanto tiempo de operación se requiere para saturar el lecho y cual es la evolución de la concentración de fluoruros en los efluentes de dos columnas operadas en serie se realizó una prueba con dos columnas del mismo diámetro y con un lecho de las mismas características de la prueba 6 del diseño experimental mencionado anteriormente. Las condiciones de operación y los resultados se muestran en la Tabla 4.29.

En la Figura 4.11 se observa la evolución de la concentración del ion fluoruro en el efluente de cada columna con respecto al tiempo de operación. Las columnas fueron operadas continuamente (día y noche) durante aproximadamente las primeras 120 horas de operación, durante las cuales la concentración de fluoruros del agua que sale de ambas columnas tiene un comportamiento uniforme, siempre creciente. Posteriormente los resultados muestran bajas repentinas y aumento gradual de la concentración, esto sucedió cuando se paraba el sistema por períodos de 1 día o varias horas.

Tabla 4.29 Resultados de la prueba de columnas de adsorción con lecho de carbón de hueso en serie

Prueba 6 (saturación col. B1)

Parámetro	
Co F-(mg/L)	2.66
Ce F-(mg/L)	2.66
pH	6.3
Diámetro carbón (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente lecho (g/L) =	756.7
Flujo Q (m ³ /h)	0.0016
Masa de adsorbente W (g)	51.2
Altura medio L (m)	0.216
Área transversal columna (m ²)	0.0003
Carga hca. *v (m/h) =	4.94
*EBCT (min) =	2.62
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000068
Volumen de agua tratada (m ³)	0.32
CUR (gCH/L)	0.16
VL tratados	4751.79
Tiempo de operación, t (h)	207.42

Prueba 6 (saturación col. B2)

Parámetro	
Co F-(mg/L)	col B1
Ce F-(mg/L)	2.66
pH	6.3
Diámetro carbón (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente lecho (g/L) =	756.7
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	51.2
Altura medio L (m)	0.216
Área transversal columna (m ²)	0.0003
Carga hca. *v (m/h) =	4.86
*EBCT (min) =	2.66
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000068
Volumen de agua tratada (m ³)	0.32
CUR (gCH/L)	0.16
VL tratados	4701.72
Tiempo de operación, t (h)	208.29

t	Q	Ce F ⁻	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	mg/L	L			
0	26		0.00	6.3	0.0	0.0
0.25	27	0.0233	0.41	7.55	6.0	0.0
5	25	0.0072	7.53	6.3	111.2	0.1
10	26	0.0241	15.33	6.65	226.4	0.3
15	25	0.212	22.83	6.58	337.2	0.4
20	24	0.311	30.03	6.74	443.6	0.6
25	26	0.596	37.83	6.24	558.8	0.7
30	26	0.764	45.63	6.41	674.0	0.9
35	25	0.903	53.13	6.61	784.8	1.0
40	26	1.08	60.93	6.6	900.0	1.2
42	25	1.18	63.93	6.82	944.3	1.2
45	25	1.43	68.43	6.22	1010.8	1.3
47.5	26	1.25	72.33	6.83	1068.4	1.4
48.5	26	1.22	73.89	6.42	1091.4	1.4

t	Q	Ce F ⁻	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	mg/L	L			
0	26		0.00	6.3	0.0	0.0
0.25	25	0.0174	0.38	8.1	5.5	0.0
5	26	0.0348	7.79	6.51	115.0	0.2
10	26	0.0135	15.59	6.8	230.2	0.3
15	24	0.0225	22.79	6.74	336.5	0.4
20	25	0.0112	30.29	6.74	447.3	0.6
25	26	0.0262	38.09	6.31	562.5	0.7
30	26	0.0263	45.89	6.51	677.8	0.9
35	25	0.0353	53.39	6.62	788.5	1.0
40	25	0.0276	60.89	6.56	899.3	1.2
45	26	0.0379	68.69	6.28	1014.5	1.3
47.5	26	0.0198	72.59	6.53	1072.1	1.4
48.5	26	0.0404	74.15	6.59	1095.2	1.4
49.5	26	0.0438	75.71	6.55	1118.2	1.5

49.5	26	1.25	75.45	6.44	1114.4	1.5
51.5	26	1.3	78.57	6.55	1160.5	1.5
52.5	26	1.35	80.13	6.45	1183.6	1.6
53.5	26	1.38	81.69	6.5	1206.6	1.6
54	26	1.45	82.47	6.51	1218.1	1.6
54.5	25	1.48	83.22	6.48	1229.2	1.6
55	26	1.48	84.00	6.48	1240.7	1.6
56	26	1.5	85.56	6.48	1263.8	1.7
61	26	1.65	93.36	6.38	1379.0	1.8
68	27	1.86	104.70	6.76	1546.5	2.0
73	27	1.63	112.80	6.62	1666.1	2.2
78.5	26	1.8	121.38	6.2	1792.9	2.4
79.5	26	1.91	122.94	6.36	1815.9	2.4
82	26	1.92	126.84	6.42	1873.5	2.5
88.5	25	1.99	136.59	6.67	2017.5	2.7
93.5	27	2.08	144.69	6.28	2137.2	2.8
96.5	26	2.09	149.37	6.35	2206.3	2.9
98.5	26	2.06	152.49	6.4	2252.4	3.0
99.5	26	2.05	154.05	6.49	2275.4	3.0
101	26	2.125	156.39	6.47	2310.0	3.1
105	25	2.22	162.39	6.44	2398.6	3.2
107	25	2.28	165.39	6.43	2442.9	3.2
109	25	2.32	168.39	6.4	2487.2	3.3
111	26	2.37	171.51	6.42	2533.3	3.3
115	26	2.35	177.75	6.48	2625.5	3.5
116.5	26	2.41	180.09	6.56	2660.0	3.5
117.25	26	2.39	181.26	6.52	2677.3	3.5
117.65	26	2.44	181.88	6.37	2686.5	3.6
118.25	26	2.44	182.82	6.39	2700.4	3.6
118.75	27	2.36	183.63	6.41	2712.3	3.6
119.75	27	2.38	185.25	6.53	2736.3	3.6
125.5	25	2.35	193.88	6.43	2863.7	3.8
126.5	26.5	1.48	195.47	6.64	2887.1	3.8
127.5	26.5	1.59	197.06	6.76	2910.6	3.8
129.5	26.5	1.72	200.24	6.81	2957.6	3.9
131.5	26	1.39	203.36	6.59	3003.7	4.0
134	26	1.6	207.26	6.61	3061.3	4.0
136	26	1.77	210.38	6.72	3107.4	4.1

61	26	0.099	93.65	6.54	1383.2	1.8
68	26	0.276	104.57	6.51	1544.5	2.0
73	27	0.238	112.67	6.33	1664.1	2.2
78.5	26	0.358	121.25	6.32	1790.9	2.4
79.5	25.5	0.391	122.78	6.39	1813.5	2.4
82	25.5	0.42	126.60	6.38	1870.0	2.5
88.5	25	0.426	136.35	6.41	2014.0	2.7
93.5	26	0.683	144.15	6.31	2129.2	2.8
96.5	25	0.78	148.65	6.4	2195.7	2.9
98.5	25.5	0.761	151.71	6.5	2240.9	3.0
99.5	26	0.739	153.27	6.56	2263.9	3.0
101	26	0.816	155.61	6.48	2298.5	3.0
105	25	0.988	161.61	6.33	2387.1	3.2
107	25	0.995	164.61	6.4	2431.4	3.2
109	25	1	167.61	6.41	2475.7	3.3
111	26	1.05	170.73	6.38	2521.8	3.3
115	26	1.3	176.97	6.38	2614.0	3.5
117.25	25	1.41	180.35	6.51	2663.8	3.5
117.65	25	1.44	180.95	6.4	2672.7	3.5
118.25	25	1.4	181.85	6.42	2686.0	3.5
118.75	26	1.41	182.63	6.43	2697.5	3.6
119.75	26	1.41	184.19	6.5	2720.5	3.6
125.5	25	1.38	192.81	6.31	2847.9	3.8
126.5	26	0.57	194.37	6.69	2871.0	3.8
127.5	26	0.621	195.93	6.81	2894.0	3.8
129.5	26	0.679	199.05	6.82	2940.1	3.9
131.5	26	0.462	202.17	6.56	2986.2	3.9
134	25	0.541	205.92	6.58	3041.6	4.0
136	25	0.617	208.92	6.83	3085.9	4.1
137.5	25.5	0.666	211.22	6.66	3119.8	4.1
139.5	26	0.57	214.34	6.53	3165.9	4.2
142.75	25.5	0.752	219.31	6.83	3239.3	4.3
143.5	25.5	0.777	220.46	6.63	3256.3	4.3
144.5	25	0.861	221.96	6.63	3278.4	4.3
145.5	25	0.89	223.46	6.65	3300.6	4.4
149.5	25	1.07	229.46	6.42	3389.2	4.5
150.5	26	0.834	231.02	6.18	3412.2	4.5
153	25	1.08	234.77	6.18	3467.6	4.6

137.5	26	1.81	212.72	6.67	3141.9	4.2
139.5	26	1.64	215.84	6.51	3188.0	4.2
142.75	26	1.96	220.91	6.71	3262.9	4.3
143.5	26	2.03	222.08	6.62	3280.2	4.3
144.5	26	2.04	223.64	6.62	3303.2	4.4
145.5	26	2.13	225.20	6.64	3326.3	4.4
149.5	26	2.16	231.44	6.48	3418.4	4.5
150.5	26	1.87	233.00	6.17	3441.5	4.5
153	26	2.21	236.90	6.26	3499.1	4.6
155	26	2.27	240.02	6.28	3545.2	4.7
157	25.5	2.23	243.08	6.26	3590.4	4.7
158	25	2.22	244.58	6.22	3612.5	4.8
160	25	1.39	247.58	6.21	3656.8	4.8
161	25	1.54	249.08	6.24	3679.0	4.9
162.5	27	1.74	251.51	6.28	3714.9	4.9
166	26	1.35	256.97	6.18	3795.5	5.0
169	26	1.65	261.65	6.17	3864.7	5.1
174	25	2.16	269.15	5.9	3975.4	5.3
177	26	2.21	273.83	6.13	4044.6	5.3
180	26	2.26	278.51	6.14	4113.7	5.4
184	25	2.26	284.51	6.19	4202.3	5.6
187	26	2.23	289.19	6.26	4271.4	5.6
190	26.5	2.23	293.96	6.31	4341.9	5.7
193	27	2.24	298.82	6.26	4413.7	5.8
196	26.5	2.33	303.59	6.6	4484.1	5.9
200	25	2.41	309.59	6.58	4572.8	6.0
204	25	2.48	315.59	6.48	4661.4	6.2
208.25	24	2.435	321.71	6.31	4751.8	6.3

155	25	1.18	237.77	6.17	3511.9	4.6
157	25	1.22	240.77	6.18	3556.3	4.7
158	25	1.21	242.27	6.2	3578.4	4.7
160	25	0.601	245.27	6.25	3622.7	4.8
161	25	0.638	246.77	6.17	3644.9	4.8
162.5	26	0.923	249.11	6.28	3679.4	4.9
166	25	0.584	254.36	6.08	3757.0	5.0
169	26	0.682	259.04	6.07	3826.1	5.1
174	25	0.977	266.54	198	3936.9	5.2
177	26	1.07	271.22	6.07	4006.0	5.3
180	26	1.18	275.90	6.05	4075.1	5.4
184	24	1.36	281.66	6.1	4160.2	5.5
187	26	1.36	286.34	6.23	4229.4	5.6
190	26	1.42	291.02	6.24	4298.5	5.7
193	26	1.49	295.70	6.25	4367.6	5.8
196	25	1.56	300.20	6.36	4434.1	5.9
200	25	1.64	306.20	6.25	4522.7	6.0
204	25	1.73	312.20	6.38	4611.3	6.1
208.25	24	1.84	318.32	6.24	4701.7	6.2

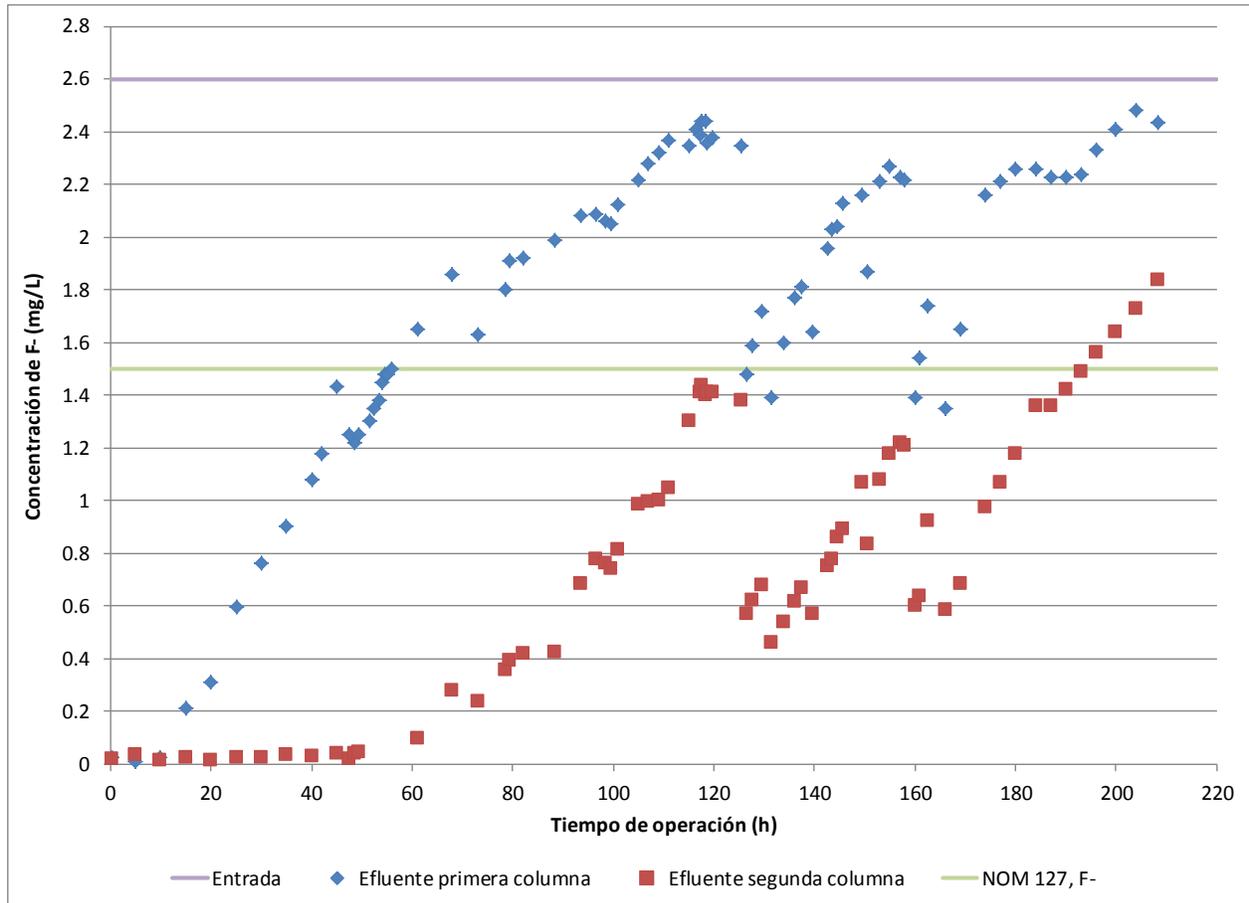


Figura 4.11 Concentración de F⁻ en el efluente vs tiempo de operación de columnas de adsorción en serie empleando carbón de hueso como adsorbente. EBCT de cada columna = 2.6 min y pH del agua alimentada = 6.3

4.3.1.4 Evaluación de la concentración de sosa

Las pruebas se hicieron con el material previamente saturado en una corrida en columna de laboratorio con un diámetro de partícula de 0.4018 mm. La Tabla 4.30 muestra que no existe diferencia entre el uso de NaOH con diferentes concentraciones (entre 2 y 4%) para regenerar el material, con cualquiera de las concentraciones se obtiene alrededor del 40% de recuperación de los fluoruros.

Tabla 4.30. Eficiencia de regeneración del carbón de hueso a diferentes concentraciones de sosa.

Conc. de sosa	Entrada de F ⁻ en 32 h de operación (mg)	Salida de F ⁻ en 32 h de operación (mg)	Acumulación F ⁻ en el carbón (mg/g)	Masa de F ⁻ desorbido (mg/g)	F ⁻ desorbido (%)
2%	844.80	494.21	5.26	2.16	41.03
3%	844.80	494.21	5.26	2.15	40.77
4%	844.80	494.21	5.26	2.26	42.97

Es importante señalar que durante la regeneración se tiene alrededor de un 3-4% de pérdida de material (ver 4.3.1.1) y para decidir cuántas regeneraciones es conveniente llevar a cabo, se requiere saber cuál de los dos parámetros repercute más en el costo de operación, es decir, la restitución del material o los insumos para regenerarlo.

4.3.1.5 Eficiencia de la regeneración en mini columnas

Con las columna a escala laboratorio se llevaron a cabo seis corridas y entre cada una de ellas se regeneró el medio con un lavado de sosa al 4%, según lo descrito en la metodología (Tabla 4.31 a Tabla 4.36). La gráfica de concentración contra tiempo (Figura 4.12) permite visualizar como la capacidad de adsorción del carbón de hueso es casi la misma en las cuatro primeras corridas, pero disminuye a partir de la quinta. Esto también se aprecia comparando el tiempo de operación hasta la saturación (t) (Figura 4.13), así como los volúmenes de lecho tratados (VL) y la velocidad de uso del medio (CUR) de las cuatro pruebas (Figura 4.14). En la cuarta prueba se observó un aumento en la eficiencia, pero la disminución posterior verifica que el material adsorbente ya no se pudo recuperar.

A partir de estos resultados se consideraron 4 corridas, con tres regeneraciones, como el número máximo para el uso de un mismo lecho antes de cambiar el material.

Tabla 4.31 Primera corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en mini columnas

CORRIDA 1	
Co F-(mg/L)	10.50
Ce F-(mg/L)	10.5
pH	6.5
Diámetro carbón (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.025
ρ aparente del carbón (g/L)	756.7
Masa de adsorbente W (g)	17.8
Flujo Q (m ³ /h)	0.0026
Altura medio L (m)	0.048
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	5.37
*EBCT (min)	0.54
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000023
Volumen de agua tratada (m ³)	0.030
CUR (gCH/L)	0.59
VL tratados hasta saturación	1292.09
Tiempo de saturación (h)	11.52

REGENERACIÓN	
Volumen de NaOH 4 % usada (mL) =	101.5
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	8.1
F ⁻ removido del medio (mg) =	0.8
Volumen de agua de enjuague (mL) =	152.4
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	193.5
F ⁻ removido del medio (mg) =	29.5
Volumen de HCl 2% usado (mL)=	38.5
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	70.7
F ⁻ removido del medio (mg) =	2.7

Total de F ⁻ removido del medio (mg) =	33.0
% de F ⁻ removido con respecto al adsorbido (mg) =	34.5

Corrida 1							
Tiempo de operación (h)	Q (mL/min)	Ce F ⁻ (mg/L)	V tratado acumulado (L)	pH	VL acumulados	CUR (g/L)	F- adsorbido acumulado (mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
1	44	4.04	2.64	7.08	112.4	6.735	17.05
2	44	5.77	5.28	7.05	224.7	3.367	29.54
3	44	6.60	7.92	7.16	337.1	2.245	39.84
4	44	7.30	10.56	7.06	449.4	1.684	48.29
5	43	7.90	12.90	7.08	549.0	1.378	54.99
6	44	7.41	15.84	7.05	674.1	1.122	63.15
7	45	7.15	18.90	7.03	804.4	0.941	72.20
8	43	7.71	20.64	7.01	878.4	0.861	79.39
9	43	7.69	23.22	7.09	988.2	0.766	86.64
10	44	8.20	26.40	7.08	1123.6	0.673	92.72
11	45	9.40	29.70	7.10	1264.0	0.599	95.69
11.5	44	10.47	30.36	7.03	1292.1	0.586	95.73

Tabla 4.32 Segunda corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en mini columnas

CORRIDA 2	
Co F-(mg/L)	10.00
Ce F-(mg/L)	10
pH	6.5
Diámetro carbón (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.025
ρ aparente del carbón (g/L)	756.7
Masa de adsorbente W (g)	17.8
Flujo Q (m ³ /h)	0.0026
Altura medio L (m)	0.048
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	5.37
*EBCT (min)	0.53
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000023
Volumen de agua tratada (m ³)	0.033
CUR (gCH/L)	0.54
VL tratados hasta saturación	1404.45
Tiempo de saturación (h)	12.52

REGENERACIÓN	
Volumen de NaOH 4 % usada (mL) =	101.5
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	100.0
F ⁻ removido del medio (mg) =	10.2
Volumen de agua de enjuague (mL) =	114.3
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	251.9
F ⁻ removido del medio (mg) =	28.8
Volumen de HCl 2% usado (mL)=	38.5
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	1.8
F ⁻ removido del medio (mg) =	0.1

Total de F ⁻ removido del medio (mg) =	39.0
% de F ⁻ removido con respecto al adsorbido (mg) =	45.9

Corrida 2							
Tiempo de operación (h)	Q (mL/min)	Ce F ⁻ (mg/L)	V tratado acumulado (L)	pH	VL acumulados	CUR (g/L)	F- adsorbido acumulado (mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
0.5	44	3.27	1.32	6.9	56.2	13.470	8.88
1	44	4.2	2.64	6.92	112.4	6.735	16.54
2	44	5.78	5.28	6.88	224.7	3.367	27.68
3	44	6.33	7.92	6.92	337.1	2.245	37.37
4	43	6.97	10.32	7.03	439.2	1.723	45.19
5	44	7.29	13.20	6.96	561.8	1.347	52.34
6	45	7.41	16.20	6.96	689.5	1.098	59.33
7	43	7.41	18.06	6.98	768.6	0.984	66.02
8	43	7.83	20.64	7.01	878.4	0.861	71.61
9	44	7.79	23.76	7.29	1011.2	0.748	77.45
10	45	8.66	27.00	7.32	1149.1	0.659	81.07
11	44	9.18	29.04	7.44	1235.9	0.612	83.23
11.5	44	9.25	30.36	7.43	1292.1	0.586	84.22
12	44	9.46	31.68	7.38	1348.3	0.561	84.93
12.5	44	9.98	33.00	7.4	1404.4	0.539	84.96

Tabla 4.33 Tercera corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en mini columnas

CORRIDA 3	
Co F-(mg/L)	10.50
Ce F-(mg/L)	10.5
pH	6.46
Diámetro carbón (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.025
ρ aparente del carbón (g/L)	756.7
Masa de adsorbente W (g)	17.8
Flujo Q (m ³ /h)	0.0026
Altura medio L (m)	0.048
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	5.36
*EBCT (min)	0.54
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000023
Volumen de agua tratada (m ³)	0.032
CUR (gCH/L)	0.56
VL tratados hasta saturación	1348.27
Tiempo de saturación (h)	12.04

REGENERACIÓN	
Volumen de NaOH 4 % usada (mL) =	101.5
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	388
F ⁻ removido del medio (mg) =	39.38
Volumen de agua de enjuague (mL) =	76.2
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	445.039
F ⁻ removido del medio (mg) =	33.91
Volumen de HCl 2% usado (mL)=	38.5
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	148
F ⁻ removido del medio (mg) =	5.70

Total de F ⁻ removido del medio (mg) =	78.99
% de F ⁻ removido con respecto al adsorbido (mg) =	105.20

Corrida 3							
Tiempo de operación (h)	Q (mL/min)	Ce F ⁻ (mg/L)	V tratado acumulado (L)	pH	VL acumulados	CUR (g/L)	F- adsorbido acumulado (mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
0.5	44	4.44	1.32	6.81	56.2	13.470	8.00
2	43	6.13	5.16	7.05	219.6	3.446	24.91
3	44	7.16	7.92	6.91	337.1	2.245	33.73
4	43	8.30	10.32	6.88	439.2	1.723	39.40
5	44	7.83	13.20	6.85	561.8	1.347	46.45
6	45	7.6	16.20	7.2	689.5	1.098	54.28
7	43	8.17	18.06	6.88	768.6	0.984	60.29
8	43	8.66	20.64	6.98	878.4	0.861	65.04
9	44	9.00	23.76	7.13	1011.2	0.748	69.00
10	45	9.20	27.00	6.99	1149.1	0.659	72.51
11	44	9.82	29.04	7.06	1235.9	0.612	74.31
11.5	44	9.91	30.36	7.07	1292.1	0.586	75.09
12	44	10.5	31.68	7.05	1348.3	0.561	75.09

Tabla 4.34 Cuarta corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en mini columnas

CORRIDA 4	
Co F-(mg/L)	10.00
Ce F-(mg/L)	10
pH	6.46
Diámetro carbón (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.025
ρ aparente del carbón (g/L)	756.7
Masa de adsorbente W (g)	17.8
Flujo Q (m ³ /h)	0.0026
Altura medio L (m)	0.048
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	5.36
*EBCT (min)	0.54
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000023
Volumen de agua tratada (m ³)	0.04
CUR (gCH/L)	0.45
VL tratados hasta saturación	1685.34
Tiempo de saturación (h)	15.04

REGENERACIÓN	
Volumen de NaOH 4 % usada (mL) =	101.5
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	198
F ⁻ removido del medio (mg) =	20.10
Volumen de agua de enjuague (mL) =	76.2
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	190.047
F ⁻ removido del medio (mg) =	14.48
Volumen de HCl 2% usado (mL)=	38.5
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	148
F ⁻ removido del medio (mg) =	5.70

Total de F ⁻ removido del medio (mg) =	40.28
% de F ⁻ removido con respecto al adsorbido (mg) =	52.48

Corrida 4							
Tiempo de operación (h)	Q (mL/min)	Ce F ⁻ (mg/L)	V tratado acumulado (L)	pH	VL acumulados	CUR (g/L)	F- adsorbido acumulado (mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
0.5	44	4.04	1.32	7.21	56.2	13.470	7.87
1	44	5.2	2.64	7.51	112.4	6.735	14.20
2	43	6.47	5.16	7.34	219.6	3.446	23.31
3	44	6.32	7.92	7.3	337.1	2.245	33.03
4	43	7.53	10.32	7.09	439.2	1.723	39.40
5	44	8	13.20	6.88	561.8	1.347	44.68
6	45	7.47	16.20	6.94	689.5	1.098	51.51
7	43	7.61	18.06	6.93	768.6	0.984	57.68
8	43	8.33	20.64	7.01	878.4	0.861	61.98
9	44	8.88	23.76	7.1	1011.2	0.748	64.94
10	45	8.95	27.00	7.05	1149.1	0.659	67.78
11	44	8.98	29.04	7.18	1235.9	0.612	70.47
12	44	9.09	31.68	7.15	1348.3	0.561	72.87
13	44	9.08	34.32	7.2	1460.6	0.518	75.30
14	44	9.48	36.96	7.12	1573.0	0.481	76.67
15	44	9.97	39.60	7.09	1685.3	0.449	76.75

Tabla 4.35 Quinta corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en mini columnas

CORRIDA 5	
Co F-(mg/L)	10.30
Ce F-(mg/L)	10.3
pH	6.46
Diámetro carbón (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.025
ρ aparente del carbón (g/L)	756.7
Masa de adsorbente W (g)	17.8
Flujo Q (m ³ /h)	0.0026
Altura medio L (m)	0.048
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	5.32
*EBCT (min)	0.54
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000023
Volumen de agua tratada (m ³)	0.02
CUR (gCH/L)	0.86
VL tratados hasta saturación	878.42
Tiempo de saturación (h)	7.91

REGENERACIÓN	
Volumen de NaOH 4 % usada (mL) =	101.5
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	310
F ⁻ removido del medio (mg) =	31.47
Volumen de agua de enjuague (mL) =	76.2
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	267.23
F ⁻ removido del medio (mg) =	20.36
Volumen de HCl 2% usado (mL)=	38.5
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	138
F ⁻ removido del medio (mg) =	5.31

Total de F ⁻ removido del medio (mg) =	57.14
% de F ⁻ removido con respecto al adsorbido (mg) =	159.83

Corrida 5							
Tiempo de operación (h)	Q (mL/min)	Ce F ⁻ (mg/L)	V tratado acumulado (L)	pH	VL acumulados	CUR (g/L)	F- adsorbido acumulado (mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
1	44	5.73	2.64	7.26	112.4	6.735	12.06
2	43	7.60	5.16	6.92	219.6	3.446	19.03
3	44	8.11	7.92	6.84	337.1	2.245	24.81
4	43	8.21	10.32	6.82	439.2	1.723	30.20
5	44	9.21	13.20	6.76	561.8	1.347	33.08
6	43	9.47	15.48	7.12	658.8	1.149	35.22
7	44	10.1	18.48	7.08	786.5	0.962	35.75
8	43	10.3	20.64	7.1	878.4	0.861	35.75

Tabla 4.36 Sexta corrida de saturación del carbón de hueso en mini columnas

CORRIDA 6	
Co F-(mg/L)	10.40
Ce F-(mg/L)	10.4
pH	6.6
Diámetro carbón (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.025
ρ aparente del carbón (g/L)	756.7
Masa de adsorbente W (g)	17.8
Flujo Q (m ³ /h)	0.0026
Altura medio L (m)	0.048
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	5.36
*EBCT (min)	0.54
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000023
Volumen de agua tratada (m ³)	0.02
CUR (gCH/L)	0.84
VL tratados hasta saturación	898.85
Tiempo de saturación (h)	8.02

Corrida 6							
Tiempo de operación (h)	Q (mL/min)	Ce F⁻ (mg/L)	V tratado acumulado (L)	pH	VL acumulados	CUR (g/L)	F- adsorbido acumulado (mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
1	44	6.8	2.64	7.26	112.4	6.735	9.50
2	44	7.84	5.28	6.92	224.7	3.367	16.26
3	44	8.14	7.92	6.84	337.1	2.245	22.23
4	43	8.44	10.32	6.82	439.2	1.723	27.29
5	44	9.56	13.20	6.76	561.8	1.347	29.50
6	44	9.67	15.84	7.12	674.1	1.122	31.43
7	44	9.74	18.48	7.08	786.5	0.962	33.17
8	44	10.4	21.12	7.1	898.8	0.842	33.17

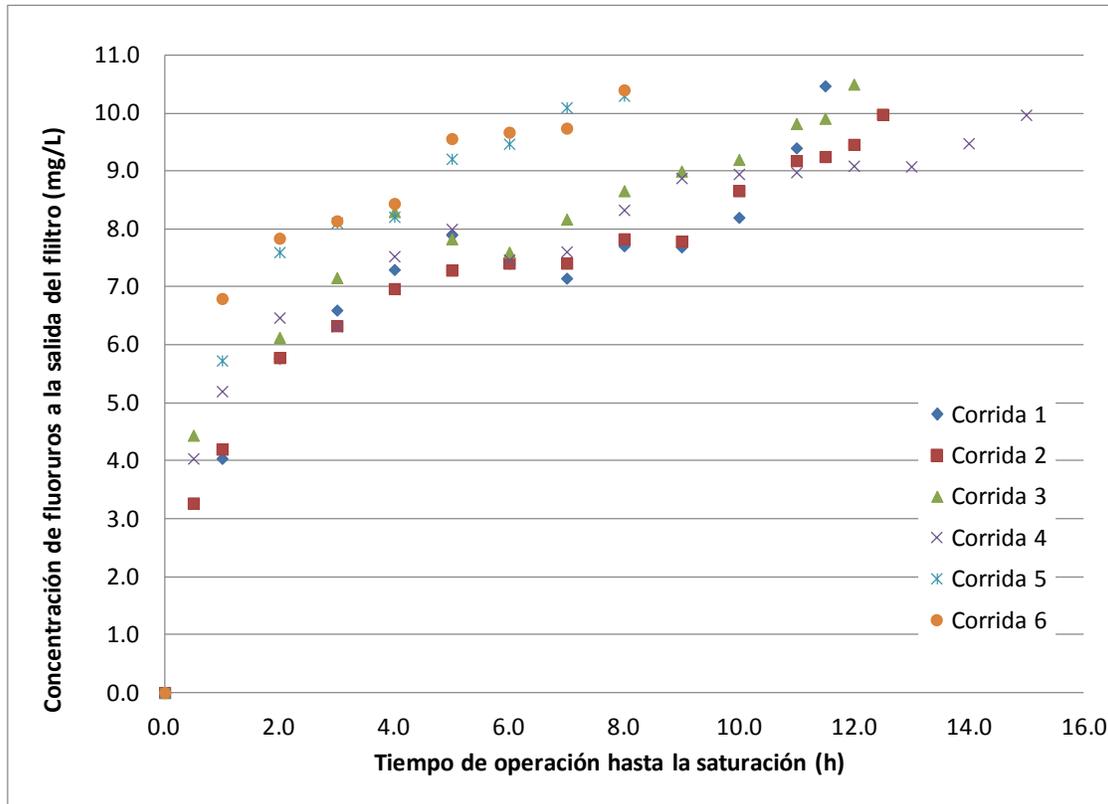


Figura 4.12 Pruebas de saturación y regeneración del carbón de hueso en mini columnas

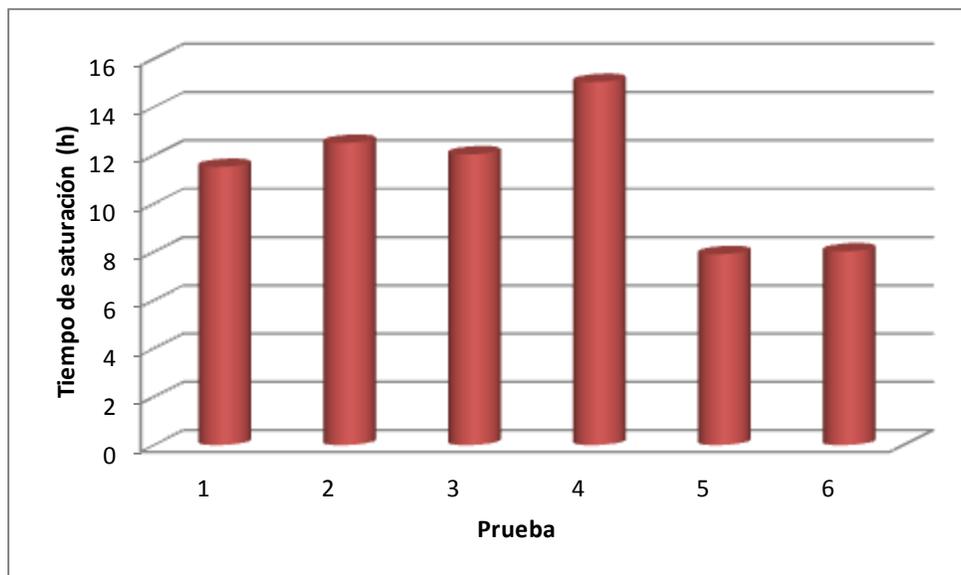


Figura 4.13. Tiempo de operación hasta la saturación de las pruebas de saturación-regeneración del lecho con carbón de hueso en mini columnas

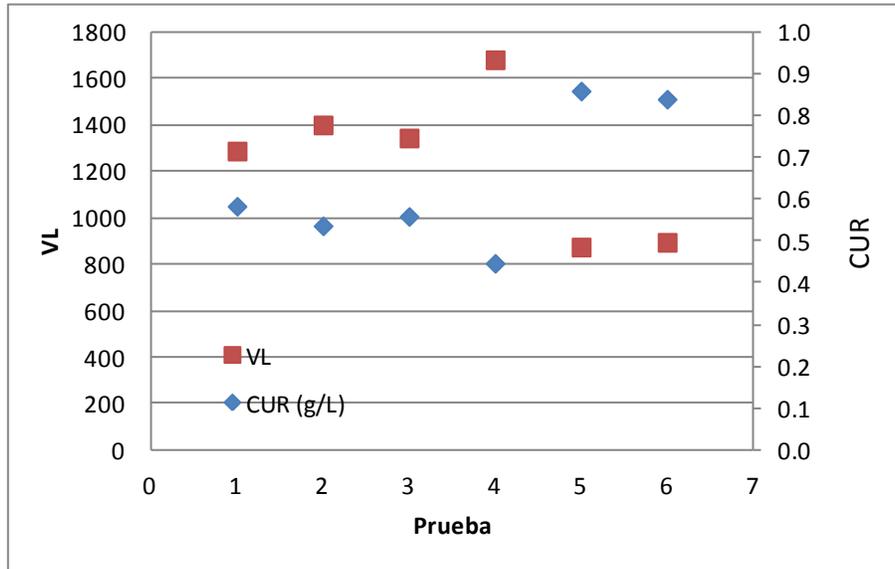


Figura 4.14 Volúmenes de lecho tratado y velocidad de uso del carbón de hueso durante las pruebas de saturación-regeneración del medio en mini columnas.

4.3.1.6 Eficiencia de la regeneración a escala semi piloto

Se llevaron a cabo cuatro corridas y entre cada una de ellas se regeneró el medio como se describe en la sección 4.2.7.1.3, los resultados se muestran en la Tabla 4.37 a la Tabla 4.40. La gráfica de concentración contra tiempo (Figura 4.15) permite visualizar como la capacidad de adsorción del carbón de hueso es casi la misma en las dos primeras corridas, pero disminuye a partir de la tercera. Esto también se aprecia comparando el tiempo de operación hasta la saturación (t) (Figura 4.16), así como los volúmenes de lecho tratados (VL) y la velocidad de uso del medio (CUR) de las cuatro pruebas (Figura 4.17).

Este comportamiento se justifica dado que la regeneración del medio es insuficiente, lo que se observa en los bajos porcentajes de recuperación de fluoruros que se obtienen después de la regeneración (30-50%), con respecto al adsorbido en cada corrida. Estos porcentajes serían aún más bajos si se calcularan considerando los fluoruros que quedaron adsorbidos entre cada corrida.

Cabe mencionar que en el caso del material más fino utilizado en las mini columnas, aún con un solo lavado con sosa las recuperaciones fueron más elevadas que con el diámetro de partícula de las columnas piloto.

Tabla 4.37. Resultados de la primera corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en columna semi piloto

CORRIDA 1	
Co F-(mg/L)	9.96
Ce F-(mg/L)	9.96
pH	6.5
Diámetro carbón (mm)	1.54
Diámetro columna (m)	0.090
ρ del carbón (g/L), densidad aparen	750.0
Masa de adsorbente W (g)	795.3
Flujo Q (m3/h)	0.0316
Altura medio L (m)	0.167
Área transversal columna (m2)	0.0064
Carga hca. *v (m/h)	4.97
*EBCT (min)	2.01
Volumen adsorbente Va (m3)	0.001060
Volumen de agua tratada (m3)	1.21
CUR (gCH/L)	0.66
VL tratados hasta saturación	1139.57
Tiempo de saturación (h)	38.26

REGENERACIÓN	
Volumen de NaOH 4 % usada (mL) =	4544.1
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	141.0
F ⁻ removido del medio (mg) =	640.7
Volumen de agua de enjuague (mL) =	1704.0
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	0.8
F ⁻ removido del medio (mg) =	1.3
Volumen de HCl 2% usado (mL)=	1724.4
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	108.0
F ⁻ removido del medio (mg) =	186.2
Volumen de agua de enjuague (mL) =	1704.0
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	0.03
F ⁻ removido del medio (mg) =	0.05

Total de F ⁻ removido del medio (mg) =	828.3
% de F ⁻ removido con respecto al adsorbido (mg) =	36.4

Corrida 1							
Tiempo de operación (h)	Q (mL/min)	Ce F⁻ (mg/L)	V tratado acumulado (L)	pH	VL acumulados	CUR (g/L)	F- adsorbido acumulado (mg)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.00	0.0
0.3	530.0	1.51	8.0	7.4	7.5	100.04	67.2
0.5	520.0	3.6	15.6	7.0	14.7	50.98	116.7
1.0	530.0	4.31	31.8	7.1	30.0	25.01	206.5
3.0	520.0	5.39	93.6	6.9	88.3	8.50	491.7
5.0	520.0	6.30	156.0	6.8	147.1	5.10	720.1
7.0	515.0	6.77	216.3	6.7	204.0	3.68	917.2
9.0	515.0	7.13	278.1	6.7	262.3	2.86	1092.1
11.0	520.0	7.32	343.2	6.7	323.7	2.32	1256.9
13.0	525.0	7.89	409.5		386.2	1.94	1387.3
15.0	520.0	7.98	468.0		441.3	1.70	1510.8
17.0	530.0	8.11	540.6		509.8	1.47	1628.5
19.0	530.0	8.31	604.2	6.7	569.8	1.32	1733.4
21.0	530.0	8.72	667.8	6.7	629.8	1.19	1812.3
23.0	530.0	8.79	731.4	6.7	689.7	1.09	1886.7
25.0	530.0	8.83	795.0	6.7	749.7	1.00	1958.6
27.0	530.0	8.97	858.6	6.7	809.7	0.93	2021.5
29.0	530.0	8.7	922.2	6.7	869.7	0.86	2101.7
31.0	530.0	9.01	985.8	6.7	929.6	0.81	2162.1
33.0	530.0	9.05	1049.4	6.7	989.6	0.76	2220.0
35.0	530.0	9.23	1113.0	6.8	1049.6	0.71	2266.4
36.0	530.0	9.75	1144.8	6.8	1079.6	0.69	2273.1
37.0	530.0	9.89	1176.6	6.7	1109.6	0.68	2275.3
38.0	530.0	9.98	1208.4	6.7	1139.6	0.66	2274.7
38.2	530.0	10.2	1213.5	6.7	1144.4	0.66	2273.4

Tabla 4.38. Resultados de la segunda corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en columna semi piloto

CORRIDA 2	
Co F-(mg/L)	10.30
Ce F-(mg/L)	10.3
pH	6.53
Diámetro carbón (mm)	1.54
Diámetro columna (m)	0.090
ρ del carbón (g/L), densidad aparente	750.0
Masa de adsorbente W (g)	795.3
Flujo Q (m ³ /h)	0.0316
Altura medio L (m)	0.167
Área transversal columna (m ²)	0.0064
Carga hca. *v (m/h)	4.97
*EBCT (min)	2.01
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.001060
Volumen de agua tratada (m ³)	1.34
CUR (gCH/L)	0.60
VL tratados hasta saturación	1259.52
Tiempo de saturación (h)	42.22

REGENERACIÓN	
Volumen de NaOH 4 % usada (mL) =	4544.1
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	143.0
F ⁻ removido del medio (mg) =	649.8
Volumen de agua de enjuague (mL) =	1704.0
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	218.0
F ⁻ removido del medio (mg) =	371.5
Volumen de HCl 2% usado (mL)=	1724.4
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	0.1
F ⁻ removido del medio (mg) =	0.1
Volumen de agua de enjuague (mL) =	1704.0
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	0.03
F ⁻ removido del medio (mg) =	0.04
Total de F ⁻ removido del medio (mg) =	1021.5
% de F ⁻ removido con respecto al adsorbido (mg) =	32.0

Corrida 2							
Tiempo de operación (h)	Q (mL/min)	Ce F ⁻ (mg/L)	V tratado acumulado (L)	pH	VL acumulados	CUR (g/L)	F- adsorbido acumulado (mg)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.00	0.0
0.2	530.0	4.77	5.1	6.7	4.8	156.31	28.1
0.5	520.0	5.3	15.6	6.7	14.7	50.98	81.7
1.0	530.0	6.07	31.8	6.8	30.0	25.01	149.0
3.0	520.0	6.71	93.6	6.8	88.3	8.50	373.0
4.0	515.0	7.03	123.6	6.7	116.6	6.43	474.0
6.0	515.0	7.32	185.4	6.8	174.8	4.29	658.2
8.0	520.0	7.55	249.6	6.7	235.4	3.19	829.8
9.0	525.0		283.5	7.1	267.4	2.81	1154.2
10.0	520.0	6.62	312.0	7.1	294.2	2.55	1269.1
12.0	530.0	7.06	381.6	6.7	359.9	2.08	1475.1
14.0	530.0	7.44	445.2	6.7	419.8	1.79	1657.0
16.0	530.0	7.56	508.8	6.8	479.8	1.56	1831.3
17.0	530.0	7.93	540.6	6.8	509.8	1.47	1906.6
19.0	530.0	7.37	604.2	6.8	569.8	1.32	2093.0
20.0	530.0	8.18	636.0	6.8	599.8	1.25	2160.4
22.0	530.0	8.42	699.6	6.8	659.8	1.14	2280.0
24.0	530.0	8.52	763.2	6.9	719.7	1.04	2393.2
25.0	530.0	8.35	795.0	6.9	749.7	1.00	2455.2
27.0	530.0	8.04	858.6	7.0	809.7	0.93	2598.9
29.0	530.0	8.57	922.2	6.9	869.7	0.86	2709.0
31.0	530.0	8.81	985.8	6.8	929.6	0.81	2803.7
33.0	530.0	8.63	1049.4	6.8	989.6	0.76	2909.9
34.0	530.0	8.95	1081.2	6.8	1019.6	0.74	2952.9
36.0	530.0	8.85	1144.8	6.9	1079.6	0.69	3045.1
38.0	530.0	9.14	1208.4	6.9	1139.6	0.66	3118.9
40.0	530.0	9.44	1272.0	7.0	1199.5	0.63	3173.6
42.0	530.0	10.0	1335.6	6.9	1259.5	0.60	3195.2

Tabla 4.39 Resultados de la tercera corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en columna semi piloto

CORRIDA 3	
Co F-(mg/L)	10.10
Ce F-(mg/L)	10.1
pH	6.53
Diámetro carbón (mm)	1.54
Diámetro columna (m)	0.090
ρ del carbón (g/L), densidad aparente	750.0
Masa de adsorbente W (g)	795.3
Flujo Q (m ³ /h)	0.0316
Altura medio L (m)	0.167
Área transversal columna (m ²)	0.0064
Carga hca. *v (m/h)	4.96
*EBCT (min)	2.02
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.001060
Volumen de agua tratada (m ³)	0.95
CUR (gCH/L)	0.83
VL tratados hasta saturación	899.66
Tiempo de saturación (h)	30.21

REGENERACIÓN	
Volumen de NaOH 4 % usada (mL) =	4544.11
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	127
F ⁻ removido del medio (mg) =	577.10
Volumen de agua de enjuague (mL) =	1704.04
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	118
F ⁻ removido del medio (mg) =	201.08
Volumen de HCl 2% usado (mL)=	1724.4
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	0.531
F ⁻ removido del medio (mg) =	0.92
Volumen de agua de enjuague (mL) =	1704.04
Concentración de F ⁻ (mg/L) =	0.169
F ⁻ removido del medio (mg) =	0.29
Total de F⁻ removido del medio (mg) =	779.38
% de F⁻ removido con respecto al adsorbido (mg)	53.52
=	

Corrida 3							
Tiempo de operación (h)	Q (mL/min)	Ce F⁻ (mg/L)	V tratado acumulado (L)	pH	VL acumulados	CUR (g/L)	F- adsorbido acumulado (mg)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.00	0.0
0.2	530.0	4.30	5.1	6.7	4.8	156.31	29.5
0.5	520.0	5.3	15.6	6.7	14.7	50.98	80.1
1.0	530.0	5.62	31.8	6.8	30.0	25.01	151.3
2.0	520.0	6.46	62.4	6.8	58.8	12.75	264.9
4.0	515.0	6.77	123.6	6.7	116.6	6.43	470.7
5.0	515.0	6.96	154.5	6.8	145.7	5.15	567.7
6.0	520.0	7.06	187.2	6.7	176.5	4.25	662.6
8.0	525.0	7.93	252.0	7.1	237.6	3.16	799.3
10.0	520.0	8.42	312.0	7.1	294.2	2.55	904.1
12.0	530.0	8.52	381.6	6.7	359.9	2.08	1004.6
14.0	530.0	8.55	445.2	6.7	419.8	1.79	1103.2
16.0	530.0	8.48	508.8	6.8	479.8	1.56	1206.2
18.0	530.0	8.94	572.4	6.8	539.8	1.39	1280.0
20.0	530.0	9.02	636.0	6.8	599.8	1.25	1348.7
22.0	530.0	9.52	699.6	6.8	659.8	1.14	1385.6
23.0	530.0	9.02	731.4	6.8	689.7	1.09	1419.9
24.0	530.0	9.84	763.2	6.9	719.7	1.04	1428.2
26.0	530.0	9.8	826.8	6.9	779.7	0.96	1447.3
28.0	530.0	9.96	890.4	7.0	839.7	0.89	1456.2
30.0	530.0	10.1	954.0	6.9	899.7	0.83	1456.2

Tabla 4.40. Resultados de la cuarta corrida de saturación-regeneración del carbón de hueso en columna semi piloto

CORRIDA 4	
Co F-(mg/L)	10.00
Ce F-(mg/L)	10
pH	6.53
Diámetro carbón (mm)	1.54
Diámetro columna (m)	0.090
ρ del carbón (g/L), densidad aparente	750.0
Masa de adsorbente W (g)	795.3
Flujo Q (m ³ /h)	0.0315
Altura medio L (m)	0.167
Área transversal columna (m ²)	0.0064
Carga hca. *v (m/h)	4.95
*EBCT (min)	2.02
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.001060
Volumen de agua tratada (m ³)	0.70
CUR (gCH/L)	1.14
VL tratados hasta saturación	659.75
Tiempo de saturación (h)	22.20

Corrida 4							
Tiempo de operación	Q	Ce F⁻	V tratado acumulado	pH	VL acumulados	CUR	F- adsorbido acumulado
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(g/L)	(mg)
0.0	0.0	-	0.0	-	0.0	0.00	0.0
0.5	530.0	6.61	15.9	7.5	15.0	50.02	53.9
1.0	520.0	6.9	31.2	7.0	29.4	25.49	101.8
1.5	530.0	5.85	47.7	6.8	45.0	16.67	167.8
5.0	520.0	6.88	156.0	6.6	147.1	5.10	508.5
7.0	515.0	7.65	216.3	6.5	204.0	3.68	653.7
10.0	515.0	8.34	309.0	6.5	291.4	2.57	807.6
12.0	520.0	9.18	374.4	6.4	353.1	2.12	858.8
13.0	525.0	9.2	409.5	6.6	386.2	1.94	884.0
14.0	520.0	9.34	436.8	6.6	411.9	1.82	904.6
15.0	530.0	9.57	477.0	6.6	449.8	1.67	918.2
16.0	530.0	9.3	508.8	6.7	479.8	1.56	940.5
18.0	530.0	9.15	572.4	6.6	539.8	1.39	994.5
19.0	530.0	9.56	604.2	6.6	569.8	1.32	1008.5
20.0	530.0	9.61	636.0	6.6	599.8	1.25	1020.9
21.0	530.0	9.72	667.8	6.6	629.8	1.19	1029.8
22.0	530.0	10	699.6	6.6	659.8	1.14	1029.8

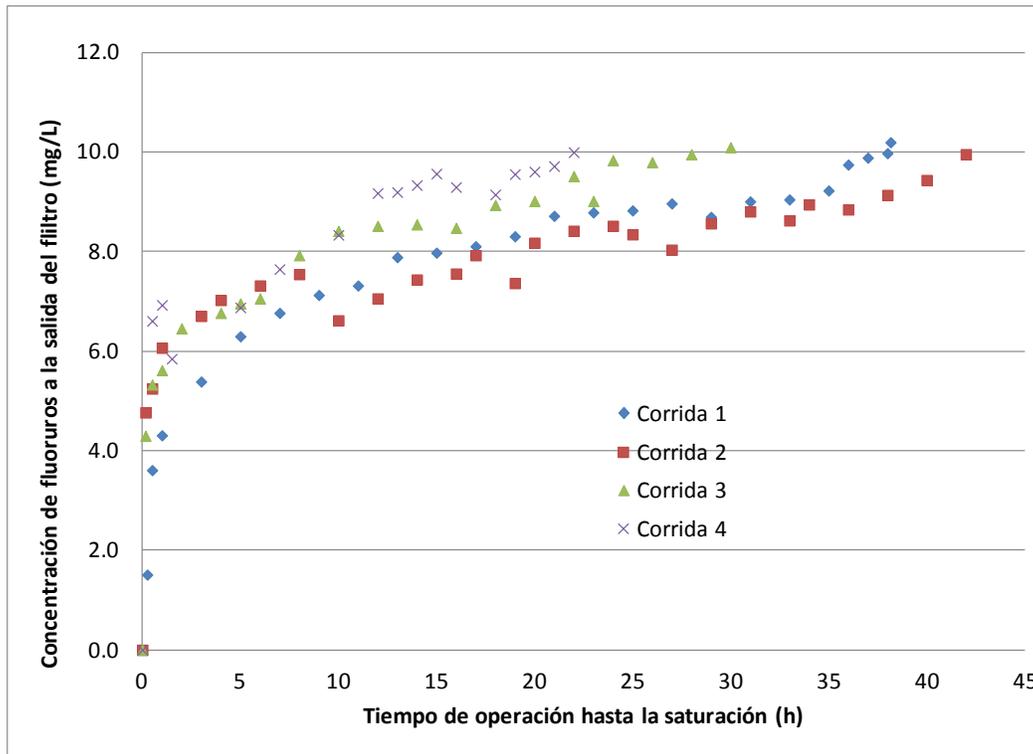


Figura 4.15. Pruebas de saturación y regeneración del carbón de hueso

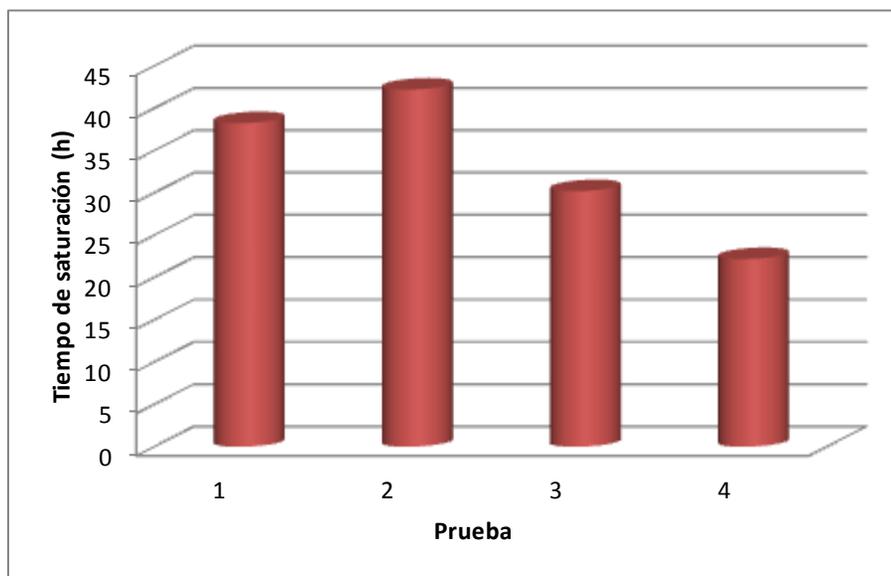


Figura 4.16. Tiempo de operación hasta la saturación de las pruebas de saturación-regeneración del lecho en columnas semi piloto

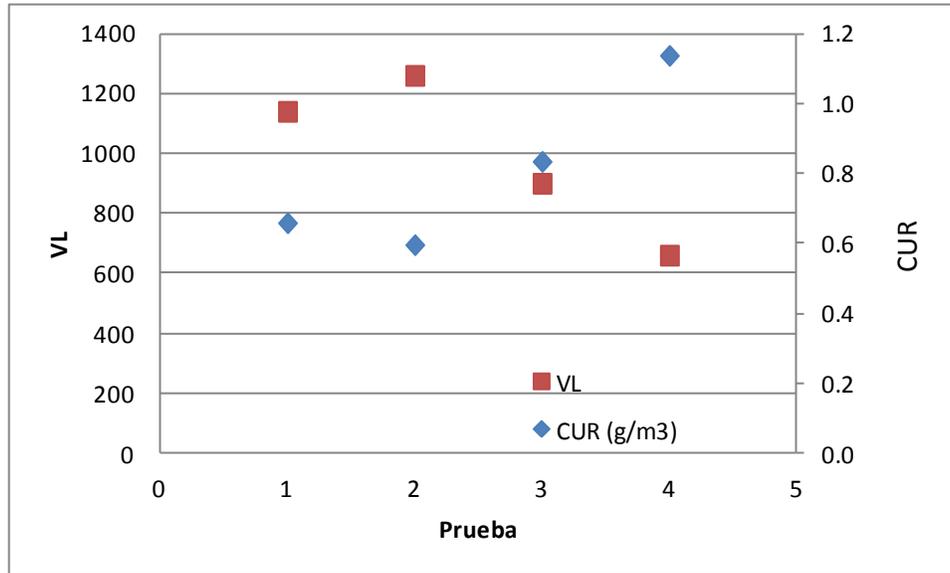


Figura 4.17. Volúmenes de lecho tratado y velocidad de uso del carbón de hueso durante las pruebas de saturación-regeneración del medio en columnas semi piloto

4.3.2 Alúmina activada

4.3.2.1 Pruebas de disolución del material en función del pH

El estudio de estabilidad de la alúmina activada respecto al pH del agua mostró que a valores ácidos el porcentaje de pérdida se incrementa, por el contrario el material muestra mayor estabilidad a valores de pH superiores a 8, ver Figura 4.18.

Partícula de 0.4018 mm								
pH	Masa inicial de Carbón (g)	Peso de los vasos		Peso de los filtros (0.45 µm)		Masa final de carbón (g)	Masa de carbón perdida	
		W1 (g)	W2 (g)	W1 (g)	W2 (g)		(g)	%
4.0	3.0001	30.4566	33.3023	0.0866	0.0867	2.8458	0.1543	5.14
5.0	3.0005	30.7128	33.56	0.0866	0.0906	2.8512	0.1493	4.98
5.8	3.0008	29.5874	32.4326	0.0866	0.0948	2.8534	0.1474	4.91
6.0	3.0005	29.5379	32.383	0.0866	0.0951	2.8536	0.1469	4.90
7.0	3.0006	30.5298	33.3808	0.0866	0.0936	2.858	0.1426	4.75
8.0	3.0007	31.1576	34.0223	0.0866	0.1857	2.9638	0.0369	1.23
10.0	3.0000	30.3553	33.3267	0.0897	0.0929	2.9746	0.0254	0.85
11.0	3.0006	30.5143	33.4063	0.0897	0.1654	2.9677	0.0329	1.10

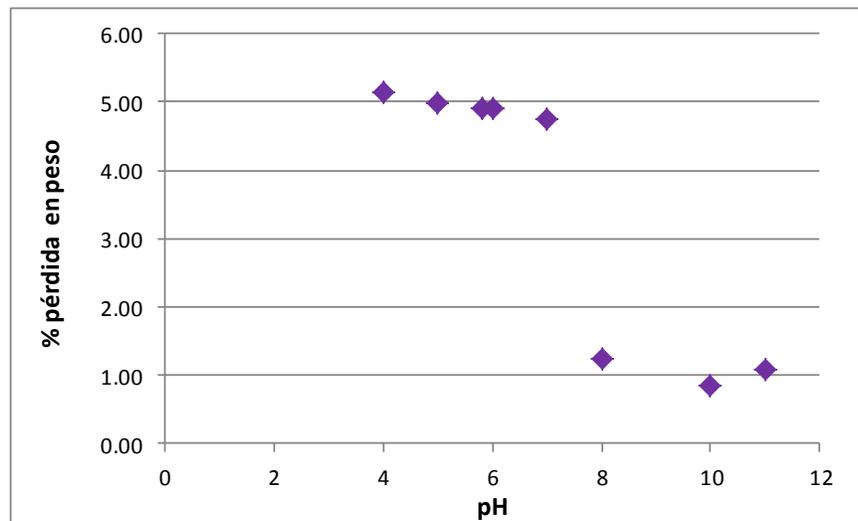


Figura 4.18. Pérdida de alúmina activada en función del pH, diámetro de partícula 0.4018 mm

4.3.2.2 Determinación de los parámetros de operación apropiados

El diseño de experimentos planteado en la sección 4.2.5.2, cuyo objetivo fue establecer la influencia de los parámetros de operación en la eficiencia del sistema, permitió obtener los valores de pH y EBCT más recomendables para optimizar la adsorción de los fluoruros en el lecho de alúmina activada.

Los resultados completos de las pruebas se muestran de la Tabla 4.41 a la Tabla 4.51. El resumen de los datos obtenidos se puede ver en la Tabla 4.52 y con estos valores se llevó a cabo el análisis de varianza para VL, el cual se muestra en la Tabla 4.53 y que arroja una R-cuadrada = 82.2606 por ciento.

De acuerdo al análisis estadístico realizado para un 95% de confianza, la variable que tiene efecto significativo sobre la cantidad de volúmenes de lecho tratados, VL es el pH. El modelo que describe el comportamiento de VL en el intervalo de estudio en función de las variables en estudio es el siguiente:

$$VL = -4740.13 - 87.2548*EBCT + 2204.59*pH + 20.7122*EBCT^2 - 7.60662*EBCT*pH - 201.354*pH^2$$

Con esta ecuación se obtuvieron los valores óptimos siguientes:

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
EBCT	0.8	4.71	0.8
pH	4.6	7.4	5.45

El modelo podría ser simplificado, eliminando los términos que involucran a la variable EBCT ya que el efecto de ésta sobre la respuesta no es estadísticamente significativo, por lo menos en el intervalo estudiado.

Para efectos prácticos puede emplearse el valor mínimo de EBTC ya que el sistema será igualmente eficiente si se diseña con el valor mínimo o máximo y un valor máximo implica mayor inversión en lo que se refiere a la infraestructura necesaria.

Por otro lado, aunque se obtiene que el valor óptimo de pH es igual a 5.45, no se recomienda acidificar el agua hasta este valor considerando la pérdida del material por disolución y por el costo asociado a los insumos para acidificar el agua y para la neutralización después del tratamiento. Se sugieren valores de pH del agua igual a 6.0 con el que se observa todavía buena eficiencia de adsorción.

Tabla 4.41 Resultados de la prueba 1 del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba 1

Parámetro	Valor
Concentración inicial, Co F ⁻ (mg/L)	2.50
Concentración final, Ce F ⁻ (mg/L)	1.50
pH	5
Diámetro alúmina (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L) =	746.6
Flujo Q (m ³ /h)	0.0016
Masa de adsorbente W (g)	78.3
Altura medio L (m)	0.334
Área transversal columna, A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica, v (m/h) =	4.97
Tiempo de contacto de lecho vacío EBCT (min) =	4.03
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000105
Volumen de agua tratada (m ³)	0.10
CUR (g/L)	0.81
Volumenes de lecho tratados VL	922.67
Tiempo de operación t (h)	62.03

t	Q	Ce F ⁻	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	L			(L/g)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000
0.25	25	0.0193	0.38	7.62	3.6	0.005
1	22	0.0169	1.37	7.45	13.0	0.017
2	22	0.0081	2.69	6.67	25.6	0.034
4	24	0.0136	5.57	6.45	53.1	0.071
9	25	0.0131	13.07	6.09	124.6	0.167
14	26	0.0087	20.87	6.15	199.0	0.266
19	25	0.105	28.37	5.71	270.5	0.362
24	24	0.290	35.57	5.57	339.1	0.454
26	24	0.325	38.45	5.61	366.6	0.491
33	26	0.500	49.37	5.62	470.7	0.630
37	25	0.538	55.37	5.59	527.9	0.707
40	25	0.570	59.87	5.57	570.8	0.765
43	25	0.631	64.37	5.61	613.7	0.822
48	26	0.850	72.17	5.77	688.1	0.922
49	26	0.980	73.73	5.71	703.0	0.942
50	26	1.05	75.29	5.64	717.9	0.961
52	26	1.15	78.41	5.66	747.6	1.001
54	25	1.20	81.41	5.57	776.2	1.040
58	25	1.25	87.41	5.50	833.4	1.116
61	26	1.30	92.09	5.68	878.0	1.176
64	26	1.52	96.77	5.62	922.7	1.236

Tabla 4.42 Resultados de la prueba 2 del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba 2	
Parámetro	Valor
Concentración inicial, $C_o F$ (mg/L)	2.50
Concentración final, $C_e F$ (mg/L)	1.5
pH	6
Diámetro alúmina (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L) =	746.6
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	52.2
Altura medio L (m)	0.2226
Área transversal columna, A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica, v (m/h) =	4.84
Tiempo de contacto de lecho vacío EBCT (min) =	2.76
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000070
Volumen de agua tratada (m ³)	0.07
CUR (g/L)	0.72
Volumenes de lecho tratados VL	1031.51
Tiempo de operación t (h)	47.45

t	Q	Ce F	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	L			(L/g)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000
0.25	25	0.0290	0.38	6.00	5.4	0.007
1	25	0.0233	1.50	7.17	21.5	0.029
5	26	0.0389	7.74	6.23	110.7	0.148
10	25	0.0690	15.24	6.06	218.0	0.292
15	26	0.0760	23.04	6.35	329.5	0.441
20	26	0.1220	30.84	6.35	441.1	0.591
25	25	0.220	38.34	6.27	548.4	0.734
28	25	0.275	42.84	6.12	612.7	0.821
35	26	0.300	53.76	6.15	768.9	1.030
40	26	0.638	61.56	6.37	880.5	1.179
45	26	1.25	69.36	6.42	992.0	1.329
47	23	1.52	72.12	6.20	1031.5	1.382

Tabla 4.43 Resultados de la prueba 3 del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba 3	
Parámetro	Valor
Concentración inicial, C_0 F (mg/L)	2.50
Concentración final, C_e F (mg/L)	1.5
pH	6
Diámetro alúmina (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L) =	746.6
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	52.2
Altura medio L (m)	0.2226
Área transversal columna, A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica, v (m/h) =	4.90
Tiempo de contacto de lecho vacío EBCT (min) =	2.72
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000070
Volumen de agua tratada (m ³)	0.07
CUR (g/L)	0.72
Volumenes de lecho tratados VL	1032.37
Tiempo de operación t (h)	46.87

t	Q	Ce F	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	L			(L/g)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000
0.25	26	0.0200	0.39	6.00	5.6	0.007
1	26	0.0210	1.56	7.20	22.3	0.030
5	26	0.0303	7.80	6.23	111.6	0.149
10	26	0.058	15.60	6.12	223.1	0.299
15	25	0.0571	23.10	6.35	330.4	0.443
20	26	0.13	30.90	6.32	442.0	0.592
25	25	0.29	38.40	6.22	549.2	0.736
28	26	0.37	43.08	6.06	616.2	0.825
35	25	0.35	53.58	6.20	766.3	1.026
40	26	0.915	61.38	6.3	877.9	1.176
45	26	1.37	69.18	6.59	989.5	1.325
47	25	1.51	72.18	6.17	1032.4	1.383

Tabla 4.44 Resultados de la prueba 4 del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba 4

Parámetro	Valor
Concentración inicial, $C_o F$ (mg/L)	2.50
Concentración final, $C_e F$ (mg/L)	1.5
pH	6
Diámetro alúmina (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L) =	746.6
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	15.2
Altura medio L (m)	0.0648
Área transversal columna, A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica, v (m/h) =	4.88
Tiempo de contacto de lecho vacío EBCT (min) =	0.80
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000020
Volumen de agua tratada (m ³)	0.03
CUR (g/L)	0.57
Volumenes de lecho tratados VL	1302.28
Tiempo de operación t (h)	17.30

t	Q	Ce F	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	L			(L/g)
0	0	-	0.00	6.00	0.0	0.000
1	26	0.0644	1.56	6.50	76.6	0.103
2	26	0.0300	3.12	6.17	153.2	0.205
3	26	0.211	4.68	6.31	229.8	0.308
4	26	0.35	6.24	6.3	306.4	0.410
5	25	0.509	7.80	6.34	383.0	0.513
6	26	0.600	9.36	6.31	459.6	0.616
9	25	1.040	14.04	6.30	689.4	0.923
14	25	1.350	21.84	6.35	1072.5	1.436
17	25	1.53	26.52	6.38	1302.3	1.744

Tabla 4.45 Resultados de la prueba 5 del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba 5	
Parámetro	Valor
Concentración inicial, $C_o F^-$ (mg/L)	2.50
Concentración final, $C_e F^-$ (mg/L)	1.5
pH	4.6
Diámetro alúmina (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L) =	746.6
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	52.2
Altura medio L (m)	0.2226
Área transversal columna, A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica, v (m/h) =	4.90
Tiempo de contacto de lecho vacío EBCT (min) =	2.73
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000070
Volumen de agua tratada (m ³)	0.08
CUR (g/L)	0.64
Volumenes de lecho tratados VL	1164.52
Tiempo de operación t (h)	52.92

t	Q	$C_e F^-$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	L			(L/g)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000
1	26	0.0627	1.56	7.59	22.3	0.030
5	26	0.0406	7.80	6.17	111.6	0.149
10	25	0.051	15.30	6.09	218.8	0.293
15	26	0.0720	23.10	5.85	330.4	0.443
20	25	0.699	30.60	5.62	437.7	0.586
22	25	0.873	33.60	5.53	480.6	0.644
25	25	0.964	38.10	5.62	544.9	0.730
31	25	0.984	47.10	5.55	673.7	0.902
35	26	0.969	53.34	5.58	762.9	1.022
43	26	1.01	65.82	5.8	941.4	1.261
46	26	1.18	70.50	5.9	1008.3	1.351
49	26	1.25	75.18	6	1075.3	1.440
52	26	1.4	79.86	6.2	1142.2	1.530
53	26	1.53	81.42	6.50	1164.5	1.560

Tabla 4.46 Resultados de la prueba 6 del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba 6	
Parámetro	Valor
Concentración inicial, $C_0 F$ (mg/L)	2.50
Concentración final, $C_e F$ (mg/L)	1.5
pH	7.03
Diámetro alúmina (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L) =	746.6
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	26.0
Altura medio L (m)	0.1110
Área transversal columna, A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica, v (m/h) =	4.85
Tiempo de contacto de lecho vacío EBCT (min) =	1.37
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000035
Volumen de agua tratada (m ³)	0.02
CUR (g/L)	1.30
Volumenes de lecho tratados VL	572.42
Tiempo de operación t (h)	13.11

t	Q	$C_e F$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	L			(L/g)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000
0.25	24	0.0198	0.36	7.64	10.3	0.014
1	25	0.2250	1.49	7.37	42.6	0.057
3	26	0.105	4.61	7.23	132.0	0.177
4	27	0.212	6.23	7.21	178.5	0.239
5	24	0.485	7.67	7.18	219.8	0.294
8	26	0.985	12.35	7.01	353.9	0.474
10	26	1.32	15.47	7.15	443.4	0.594
13	25	1.52	19.97	7.33	572.4	0.767

Tabla 4.47 Resultados de la prueba 7 del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba 7	
Parámetro	Valor
Concentración inicial, $C_0 F$ (mg/L)	2.50
Concentración final, $C_e F$ (mg/L)	1.5
pH	5
Diámetro alúmina (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L) =	746.6
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	26.0
Altura medio L (m)	0.111
Área transversal columna, A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica, v (m/h) =	4.87
Tiempo de contacto de lecho vacío EBCT (min) =	1.37
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000035
Volumen de agua tratada (m ³)	0.03
CUR (g/L)	0.81
Volumenes de lecho tratados VL	916.16
Tiempo de operación t (h)	20.85

t	Q	$C_e F$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	L			(L/g)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000
0.25	25	0.0115	0.38	6.38	10.8	0.014
1	26	0.058	1.55	6.32	44.4	0.059
2	26	0.097	3.11	6.21	89.2	0.119
3	26	0.1000	4.67	5.82	134.0	0.179
4	25	0.115	6.17	5.64	177.0	0.237
5	27	0.375	7.79	5.55	223.5	0.299
8	25	0.775	12.29	5.52	352.8	0.473
10	26	0.820	15.41	5.54	442.4	0.593
13	25	0.930	19.91	5.67	571.6	0.766
15	25	0.960	22.91	5.66	657.7	0.881
19	25	1.230	28.91	5.71	830.0	1.112
21	25	1.51	31.91	5.75	916.2	1.227

Tabla 4.48 Resultados de la prueba 8 del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba 8	
Parámetro	Valor
Concentración inicial, $C_0 F$ (mg/L)	2.50
Concentración final, $C_e F$ (mg/L)	1.5
pH	7.03
Diámetro alúmina (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L) =	746.6
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	78.3
Altura medio L (m)	0.334
Área transversal columna, A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica, v (m/h) =	4.89
Tiempo de contacto de lecho vacío EBCT (min) =	4.10
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000105
Volumen de agua tratada (m ³)	0.06
CUR (g/L)	1.37
Volumenes de lecho tratados VL	545.36
Tiempo de operación t (h)	37.26

t	Q	$C_e F$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	L			(L/g)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000
0.25	26	0.0476	0.39	8.20	3.7	0.005
1	25	0.0161	1.52	8.03	14.4	0.019
2	26	0.010	3.08	7.74	29.3	0.039
4	26	0.0133	6.20	7.42	59.1	0.079
9	25	0.007	13.70	7.15	130.6	0.175
14	25	0.0408	21.20	7.37	202.1	0.271
24	27	0.482	37.40	7.26	356.6	0.478
26	24	0.606	40.28	7.17	384.0	0.514
28	26	0.734	43.40	7.31	413.8	0.554
31	26	0.952	48.08	7.15	458.4	0.614
33	26	1.13	51.20	7.22	488.2	0.654
37	25	1.51	57.20	7.29	545.4	0.730

Tabla 4.49 Resultados de la prueba 9 del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba 9	
Parámetro	Valor
Concentración inicial, C_0 F (mg/L)	2.50
Concentración final, C_e F (mg/L)	1.5
pH	6
Diámetro alúmina (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L) =	746.6
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	52.2
Altura medio L (m)	0.223
Área transversal columna, A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica, v (m/h) =	4.92
Tiempo de contacto de lecho vacío EBCT (min) =	2.72
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000070
Volumen de agua tratada (m ³)	0.07
CUR (g/L)	0.72
Volumenes de lecho tratados VL	1034.08
Tiempo de operación t (h)	46.80

t	Q	Ce F	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	L			(L/g)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000
0.25	26	0.0200	0.39	6.00	5.6	0.007
1	26	0.0210	1.56	7.05	22.3	0.030
5	25	0.0252	7.56	6.20	108.1	0.145
10	26	0.0890	15.36	6.01	219.7	0.294
15	26	0.0387	23.16	6.25	331.3	0.444
20	25	0.0610	30.66	6.20	438.5	0.587
25	26	0.278	38.46	6.18	550.1	0.737
28	26	0.265	43.14	6.04	617.0	0.826
35	26	0.325	54.06	6.19	773.2	1.036
40	25	0.59	61.56	6.37	880.5	1.179
45	25	1.150	69.06	6.41	987.7	1.323
47	27	1.53	72.30	5.98	1034.1	1.385

Tabla 4.50 Resultados de la prueba 10 del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba 10

Parámetro	Valor
Concentración inicial, $C_0 F$ (mg/L)	2.50
Concentración final, $C_e F$ (mg/L)	1.5
pH	7.4
Diámetro alúmina (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L) =	746.6
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	52.2
Altura medio L (m)	0.223
Área transversal columna, A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica, v (m/h) =	4.81
Tiempo de contacto de lecho vacío EBCT (min) =	2.77
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000070
Volumen de agua tratada (m ³)	0.03
CUR (g/L)	2.04
Volumenes de lecho tratados VL	365.58
Tiempo de operación t (h)	16.90

t	Q	$C_e F$	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	L			(L/g)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000
1	26	0.0470	1.56	7.68	22.3	0.030
5	25	0.0947	7.56	7.39	108.1	0.145
10	26	0.3510	15.36	7.25	219.7	0.294
15	24	0.98	22.56	7.4	322.7	0.432
17	25	1.56	25.56	7.52	365.6	0.490

Tabla 4.51 Resultados de la prueba 11 del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba 11

Parámetro	Valor
Concentración inicial, $C_o F$ (mg/L)	2.50
Concentración final, $C_e F$ (mg/L)	1.5
pH	6
Diámetro alúmina (mm)	0.4018
Diámetro columna (m)	0.020
Densidad aparente del lecho ρ (g/L) =	746.6
Flujo Q (m ³ /h)	0.0015
Masa de adsorbente W (g)	89.2
Altura medio L (m)	0.380
Área transversal columna, A (m ²)	0.0003
Carga hidráulica, v (m/h) =	4.84
Tiempo de contacto de lecho vacío EBCT (min) =	4.71
Volumen adsorbente V_a (m ³)	0.000119
Volumen de agua tratada (m ³)	0.14
CUR (g/L)	0.64
Volumenes de lecho tratados VL	1157.82
Tiempo de operación t (h)	90.92

t	Q	Ce F	V tratado acumulado	pH	VL	1/CUR
(h)	(mL/min)	(mg/L)	L			(L/g)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000
1	26	0.042	1.56	7.64	13.1	0.017
5	26	0.036	7.80	6.53	65.3	0.087
20	25	0.033	30.30	6.27	253.6	0.340
25	24	0.0660	37.50	6.37	313.9	0.420
31	25	0.0432	46.50	6.35	389.2	0.521
35	25	0.055	52.50	6.30	439.4	0.589
43	25	0.037	64.50	6.36	539.9	0.723
48	26	0.051	72.30	6.59	605.1	0.811
54	26	0.099	81.66	7.95	683.5	0.915
70	27	0.7610	107.58	6.78	900.4	1.206
74	25	0.805	113.58	6.79	950.7	1.273
81	25	1.01	124.08	6.64	1038.5	1.391
84.5	25	1.15	129.33	6.56	1082.5	1.450
90.5	25	1.55	138.33	6.53	1157.8	1.551

Tabla 4.52 Valores de los Volúmenes de Lecho obtenidos en las pruebas del diseño de experimentos con alúmina activada

Prueba	pH	EBCT (min)	VL
Prueba 5	4.6	2.7	1164.5
Prueba 1	5.0	4.0	922.7
Prueba 7	5.0	1.4	916.2
Prueba 4	6.0	0.8	1302.3
Prueba 2	6.0	2.8	1031.5
Prueba 9	6.0	2.7	1034.1
Prueba 3	6.0	2.7	1032.4
Prueba 11	6.0	4.7	1157.8
Prueba 8	7.0	4.1	545.4
Prueba 6	7.0	1.4	572.4
Prueba 10	7.4	2.8	365.6

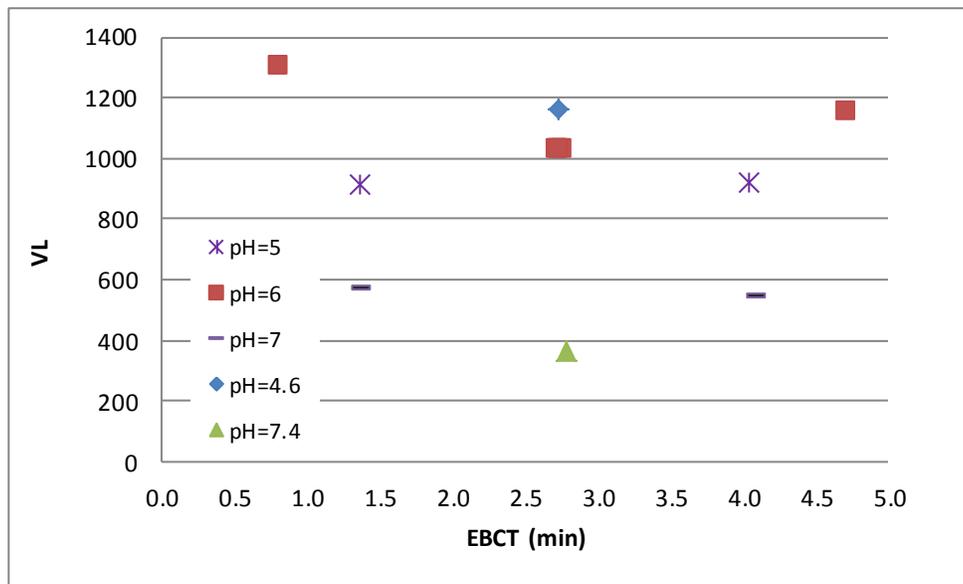


Figura 4.19. Comportamiento de VL en función del EBCT, alúmina activada

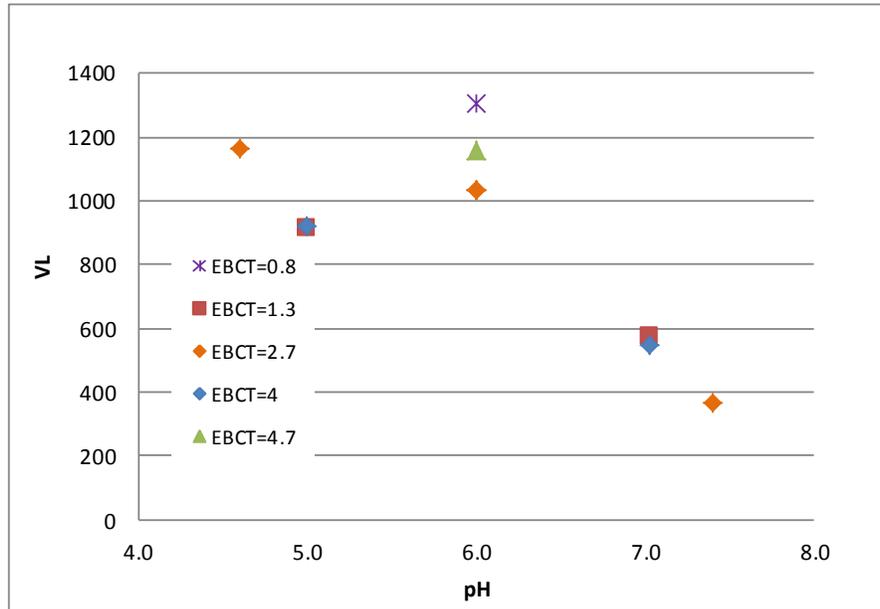


Figura 4.20. Comportamiento de VL en función del pH, alúmina activada

Tabla 4.53 Análisis de varianza en función de los valores de VL para la alúmina activada

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:EBCT	8845.6	1	8845.6	0.29	0.6151
B:pH	416732	1	416732.	13.52	0.0143
AA	8672.31	1	8672.31	0.28	0.6185
AB	420.118	1	420.118	0.01	0.9116
BB	220461	1	220461	7.15	0.0441
Error total	154082	5	30816.4		
Total (corr.)	868586	10			

En la Figura 4.21 se muestra la superficie de respuesta obtenida con el modelo, en ella puede apreciarse la importancia del pH del agua en el tratamiento. Valores de pH ácidos incrementan los VL producidos, el incremento se detiene a un valor de aproximadamente 5.5. También se observa que para cualquiera de los valores de pH el cambio de un valor bajo a uno alto de EBCT no cambia la respuesta del sistema.

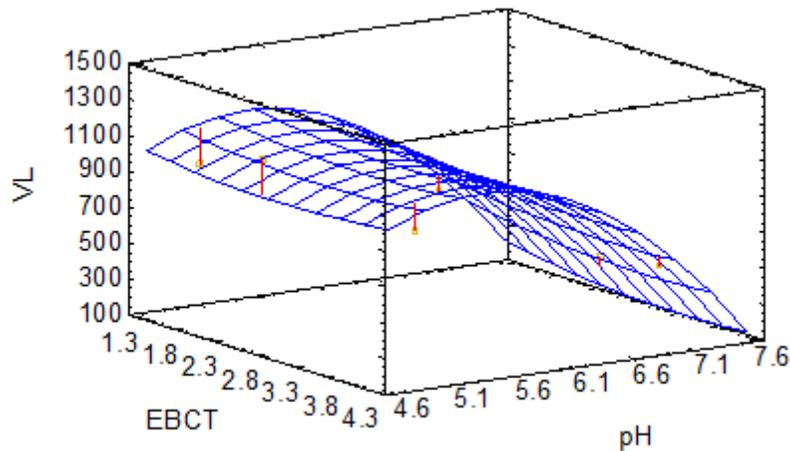


Figura 4.21. Superficie de respuesta del modelo obtenido con el diseño de experimentos para la alúmina activada.

4.3.2.3 Evaluación de la concentración de sosa

Las pruebas se hicieron con el material previamente saturado en una corrida en columna de laboratorio con un diámetro de partícula de 0.4018 mm. El tiempo que operó la columna hasta la saturación fue de 10.5 h, la concentración de F⁻ de entrada y salida promedio de 10.0 y 7.99 mg/L respectivamente y la masa de adsorbente del lecho fue de 13.64 g. Los resultados se muestran en la Tabla 4.54. La eficiencia de regeneración del adsorbente está alrededor del 90% no importando si la concentración va del 1 al 4%.

Tabla 4.54 Eficiencia de regeneración de alúmina con diferentes concentraciones de sosa

Conc. de sosa	Entrada de F ⁻ en 10.5 h de operación (mg)	Salida de F ⁻ en 10.5 h de operación (mg)	Acumulación F ⁻ en el carbón (mg/g)	Masa de F ⁻ desorbido (mg/g)	F ⁻ desorbido (%)
1%	274	218.65	4.04	3.72	92.2
2%	274	218.65	4.04	3.66	90.7
4%	274	218.65	4.04	3.45	85.4

4.3.2.4 Eficiencia de la regeneración en mini columna

Se realizaron pruebas de saturación-regeneración consecutivas en lechos de alúmina activada con diámetro de partícula de 0.4018 mm, como se describe en la sección 4.2.7.2.2. Los

resultados muestran que el adsorbente no logra regenerarse totalmente y debido a ello su capacidad de adsorción disminuye tras cada ciclo de servicio-regeneración, lo anterior puede observarse en el número de horas en el que se satura el lecho ya que éste disminuye gradualmente de 14 horas para el lecho nuevo hasta 10.5 horas en la sexta vez que se usa, ver Figura 4.22 y Figura 4.23. La pérdida de la capacidad de adsorción puede verse también a través de otras variables calculadas a partir de la información obtenida experimentalmente como: a) el agua tratada hasta la saturación expresada como volúmenes de lecho que disminuye conforme aumenta el número de ciclos de uso, así como b) la velocidad de uso del adsorbente CUR cuyo valor se incrementa con el número de ciclos, Figura 4.24.

Considerando los volúmenes de lecho tratados hasta la saturación, el adsorbente mantiene sólo el 75% de su capacidad de adsorción de fluoruros después de tres regeneraciones, este valor disminuye a 72% después de la cuarta regeneración y a 67% después de la sexta.

Tabla 4.55. Resultados de la primera corrida de saturación del lecho de alúmina activada

CORRIDA 1	
02/04/2012	
Co F-(mg/L)	10.00
Ce F-(mg/L)	10
pH	6.5
Diámetro alúmina (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.026
ρ (g/L), densidad aparente lecho =	746.7
Masa de adsorbente W (g)	15.0
Flujo Q (m ³ /h)	0.0028
Altura medio L (m)	0.038
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	5.31
*EBCT (min)	0.43
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000020
Volumen de agua tratada (m ³)	0.04
CUR (gCH/L)	0.37
VL tratados hasta saturación	2007.02
Tiempo de saturación (h)	14.30

Corrida 1							
Tiempo de operación, t_{sc}	Q	Ce F	V tratado acumulado	pH	VL acumulados	CUR	F- adsorbido acumulado
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(g/L)	(mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
12	44	9.53	31.68	7.1	1576.9	0.473	14.89
12.5	48	9.49	36.00	7.04	1792.0	0.417	15.62
13	47	9.70	36.66	7.33	1824.8	0.409	16.05
13.5	48	9.80	38.88	7.03	1935.3	0.386	16.34
14	48	10.00	40.32	7.04	2007.0	0.372	16.34

Tabla 4.56. Resultados de la segunda corrida de saturación-regeneración del lecho de alúmina activada

CORRIDA 2	
09/04/2012	
Co F-(mg/L)	10.00
Ce F-(mg/L)	10
pH	6.5
Diámetro alúmina (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.026
ρ (g/L), densidad aparente lecho	746.7
Masa de adsorbente W (g)	15.0
Flujo Q (m ³ /h)	0.0026
Altura medio L (m)	0.038
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	4.86
*EBCT (min)	0.47
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000020
Volumen de agua tratada (m ³)	0.03
CUR (gCH/L)	0.48
VL tratados hasta saturación	1541.11
Tiempo de saturación (h)	12.00

Corrida 2							
Tiempo de operación, t _{sc} (h)	Q (mL/min)	Ce F (mg/L)	V tratado acumulado (L)	pH	VL acumulados	CUR (g/L)	F- adsorbido acumulado (mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
8	43	8.75	20.64	7.3	1027.4	0.727	25.80
9	43	8.97	23.22	7.25	1155.8	0.646	28.46
10	43	9.03	25.80	7.1	1284.3	0.581	30.96
11	43	9.54	28.38	7.17	1412.7	0.529	32.15
11.5	43	9.87	29.67	6.93	1476.9	0.506	32.31
12	43	10.00	30.96	6.73	1541.1	0.484	32.31

Tabla 4.57. Resultados de la tercera corrida de saturación-regeneración del lecho de alúmina activada

CORRIDA 3	
11/04/2012	
Co F-(mg/L)	10.00
Ce F-(mg/L)	10
pH	6.5
Diámetro alúmina (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.026
ρ (g/L), densidad aparente lecho	746.7
Masa de adsorbente W (g)	15.0
Flujo Q (m ³ /h)	0.0026
Altura medio L (m)	0.038
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	4.84
*EBCT (min)	0.47
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000020
Volumen de agua tratada (m ³)	0.03
CUR (gCH/L)	0.48
VL tratados hasta saturación	1541.11
Tiempo de saturación (h)	12.04

Corrida 3							
Tiempo de operación, t_{Sc}	Q	Ce F⁻	V tratado acumulado	pH	VL acumulados	CUR	F- adsorbido acumulado
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(g/L)	(mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
4	43	6.5	10.32	7.2	513.7	1.453	36.12
6	43	8.79	15.48	7.28	770.6	0.969	42.36
8	42	9.03	20.16	7.29	1003.5	0.744	47.25
10	43	9.07	25.80	7.31	1284.3	0.581	52.05
11	42	9.21	27.72	7.25	1379.8	0.541	54.04
11.5	44	9.5	30.36	7.31	1511.2	0.494	54.70
12	43	10.2	30.96	7.31	1541.1	0.484	54.44

Tabla 4.58. Resultados de la cuarta corrida de saturación-regeneración del lecho de alúmina activada

CORRIDA 4	
13/04/2012	
Co F-(mg/L)	10.00
Ce F-(mg/L)	10
pH	6.5
Diámetro carbón (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.026
ρ (g/L), densidad aparente lecho	746.7
Masa de adsorbente W (g)	15.0
Flujo Q (m ³ /h)	0.0027
Altura medio L (m)	0.038
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	5.06
*EBCT (min)	0.45
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000020
Volumen de agua tratada (m ³)	0.03
CUR (gCH/L)	0.49
VL tratados hasta saturación	1511.24
Tiempo de saturación (h)	11.29

Corrida 4							
Tiempo de operación, t_{Sc}	Q	Ce F⁻	V tratado acumulado	pH	VL acumulados	CUR	F- adsorbido acumulado
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(g/L)	(mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
2	46	4.67	5.52	6.96	274.8	2.717	29.42
4	46	6.38	11.04	7.25	549.5	1.359	49.40
6.5	44	7.77	17.16	7.09	854.2	0.874	64.12
8.5	44	8.22	22.44	7.1	1117.0	0.668	73.52
11.5	44	10.13	30.36	7.15	1511.2	0.494	72.49

Tabla 4.59. Resultados de la quinta corrida de saturación-regeneración del lecho de alúmina activada

CORRIDA 5	
16/04/2012	
Co F-(mg/L)	10.00
Ce F-(mg/L)	10
pH	6.5
Diámetro alúmina (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.026
ρ (g/L), densidad aparente lecho	746.7
Masa de adsorbente W (g)	15.0
Flujo Q (m ³ /h)	0.0026
Altura medio L (m)	0.038
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	4.90
*EBCT (min)	0.46
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000020
Volumen de agua tratada (m ³)	0.03
CUR (gCH/L)	0.52
VL tratados hasta saturación	1445.53
Tiempo de saturación (h)	11.17

Corrida 5							
Tiempo de operación, t_{Sc}	Q	Ce F⁻	V tratado acumulado	pH	VL acumulados	CUR	F- adsorbido acumulado
(h)	(mL/min)	(mg/L)	(L)			(g/L)	(mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
2	44	2.02	5.28	6.36	262.8	2.841	42.13
4	43	4.26	10.32	6.45	513.7	1.453	71.75
6	43	7.19	15.48	6.94	770.6	0.969	86.25
8	43	8.60	20.64	6.79	1027.4	0.727	93.48
10	43	9.01	25.80	6.85	1284.3	0.581	98.58
11	44	9.95	29.04	6.78	1445.5	0.517	98.72

Tabla 4.60. Resultados de la sexta corrida de saturación-regeneración del lecho de alúmina activada

CORRIDA 6	
18/04/2012	
Co F-(mg/L)	10.00
Ce F-(mg/L)	10
pH	6.6
Diámetro alúmina (mm)	0.40
Diámetro columna (m)	0.026
ρ (g/L), densidad aparente lecho	746.7
Masa de adsorbente W (g)	15.0
Flujo Q (m ³ /h)	0.0026
Altura medio L (m)	0.038
Área transversal columna (m ²)	0.0005
Carga hca. *v (m/h)	4.92
*EBCT (min)	0.46
Volumen adsorbente Va (m ³)	0.000020
Volumen de agua tratada (m ³)	0.03
CUR (gCH/L)	0.55
VL tratados hasta saturación	1348.47
Tiempo de saturación (h)	10.38

Corrida 6							
Tiempo de operación, t _{Sc} (h)	Q (mL/min)	Ce F ⁻ (mg/L)	V tratado acumulado (L)	pH	VL acumulados	CUR (g/L)	F- adsorbido acumulado (mg)
0	0	-	0.00	-	0.0	0.000	0
2	44	1.48	5.28	6.03	262.8	2.841	44.99
4	43	6.50	10.32	6.85	513.7	1.453	63.05
6	43	7.25	15.48	6.9	770.6	0.969	77.24
8	44	8.16	21.12	7.17	1051.3	0.710	86.95
10	44	9.56	26.40	7.2	1314.1	0.568	89.27
10.5	43	9.98	27.09	7.18	1348.5	0.554	89.30

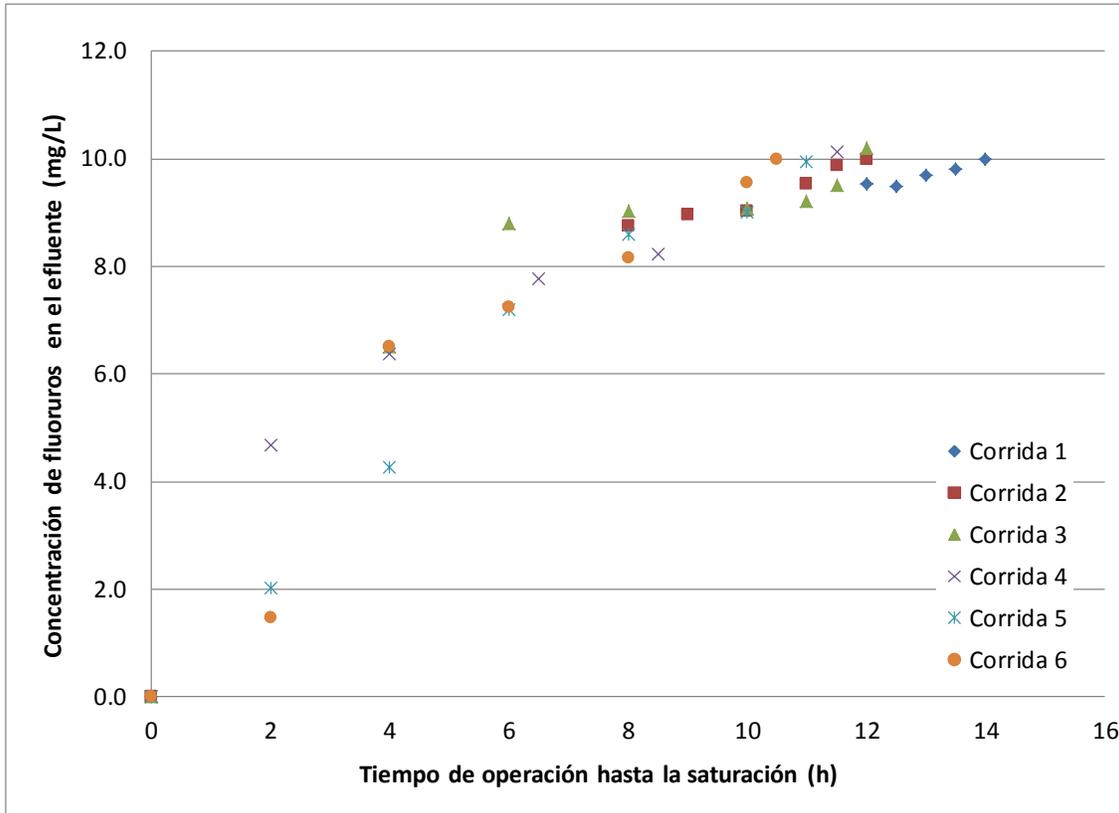


Figura 4.22. Pruebas de saturación y regeneración de la alúmina activada

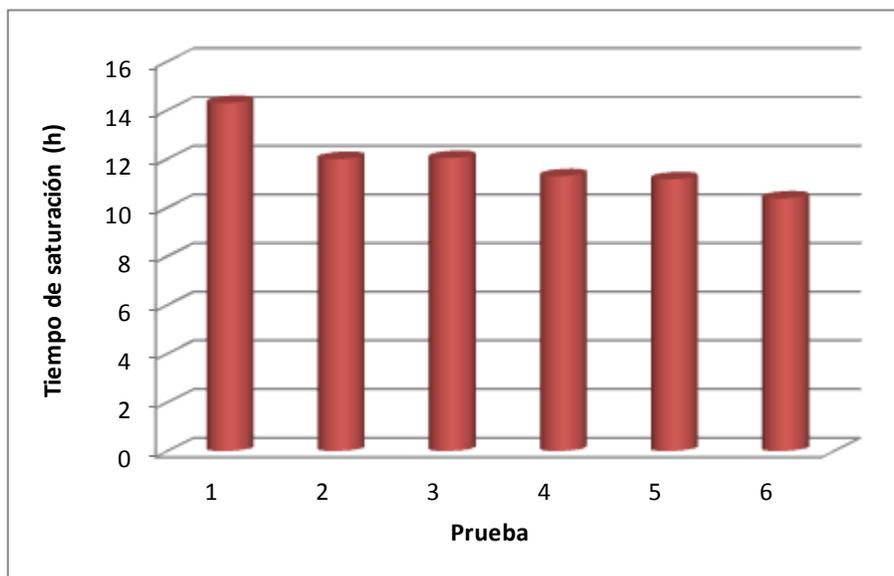


Figura 4.23. Tiempo de operación hasta la saturación de las pruebas de saturación-regeneración del lecho, alúmina activada.

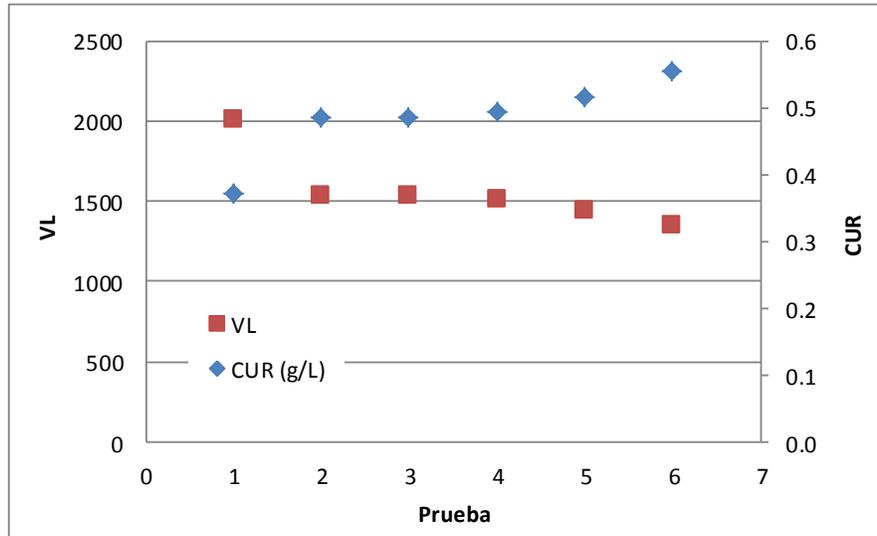


Figura 4.24. Volúmenes de lecho tratados y velocidad de uso de la alúmina activada durante las pruebas de saturación-regeneración del medio

4.3.3 Nanofiltración

En la Tabla 3.1 se presentan algunos datos de calidad del agua cruda y del agua tratada de dos muestras colectadas durante el desarrollo de la prueba con la membrana de rechazo nominal del 70% de NaCl. Como puede observarse, hay remoción de fluoruros, sin embargo no es suficiente para que el permeado alcance una concentración menor o igual que 1.5 mg/L. Por lo tanto dicha membrana no es adecuada para tratar agua cuyo contenido de fluoruros sea superior a 1.94 mg/L, ya que no alcanzaría a producir agua potable.

Tabla 4.61 Pruebas con membrana de nanofiltración NE4040-70 y agua de Celaya, Gto.

Parámetro	Agua cruda	Agua tratada		Remoción (%)	
pH	8.32	8.3	8.31	N.A.	N.A.
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	833	593	597	28.81	32.85
Sulfatos (mg/L)	86	0	1	100	98.1
Alcalinidad (mg CaCO_3/L)	366	274	275	25.14	23.82
Dureza total (mg CaCO_3/L)	102	56	56	45.10	43.43
Fluoruros (mg/L)	2.78	2	2.14	28.06	23.02

N.A: No aplica

Previendo que la presencia de aniones multivalentes pudiera interferir con la eficiencia de remoción de fluoruros, se llevaron a cabo otras pruebas en las que se utilizó agua libre de sulfatos y de otros aniones polivalentes, sin embargo, la eficiencia de remoción de fluoruros no mostró mejoría, fue del mismo orden que en las pruebas previas. Para estas pruebas se utilizó

el permeado de la nanofiltración, pero se agregó un poco de fluoruro de para alcanzar una concentración semejante a la que tenía el agua antes de ser tratada. En la Tabla 4.62 se muestran los resultados de dichas pruebas en dos muestras tomadas en diferente tiempo de operación.

Tabla 4.62 Pruebas con membrana de nanofiltración NE4040-70 y permeado adicionado con F⁻

Parámetro	Agua			Remoción (%)	
	cruda	tratada			
pH	8.39	8.3	8.31	N.A.	N.A.
Conductividad (µS/cm)	700	524	532	25.14	24.00
Sulfatos (mg/L)	2	0	0	100.00	100.00
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	282	188	207	33.33	26.59
Dureza total (mg CaCO ₃ /L)	61	29	29	52.46	52.46
Fluoruros (mg/L)	2.45	1.75	1.76	28.57	28.16

N.A: No aplica

Como puede observarse, la remoción de fluoruros fue prácticamente igual que cuando se tenía mayor presencia de sulfatos en el agua. Así pues, este tipo de membrana tiene una aplicación muy limitada para la remoción de fluoruros del agua.

En lo que respecta a las pruebas con membrana de nanofiltración con rechazo nominal del 90% de NaCl se tiene que en las primeras pruebas con la membrana NE4040-90 que se llevaron a cabo con el agua cruda de Celaya, Gto., la eficiencia de remoción de fluoruros observada fue superior al 95 %, así que el permeado contenía 0.115mg F-/L.

Considerando que el banco de pruebas cuenta con una sola membrana, y que en un sistema formal se tienen varias membranas colocadas en serie y la última membrana recibe el agua de la peor calidad (el concentrado de todas las membranas previas), se trató el agua y se recuperó el rechazo, de tal forma que se pudieran simular las condiciones que enfrentará la última membrana de un tren de tratamiento mediante nanofiltración, los resultados se muestran en la Tabla 4.63

Tabla 4.63 Características de agua concentrada que entró a tratamiento, permeado obtenido y eficiencias de remoción con membrana de rechazo nominal del 90% de NaCl.

Parámetro	Agua alimentada	Agua tratada	Remoción (%)
pH	8.15	6.58	N.A
Conductividad (µS/cm)	2010	49.5	97.54
Sulfatos (mg/L)	232	0	100
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	818	24	97.07
Dureza total (mg CaCO ₃ /L)	207	2	99.03
Fluoruros (mg/L)	6.75	0.22	96.74

N.A: No aplica

El permeado producido, presenta una concentración de fluoruros 6.81 veces menor que el límite de la NOM-127-SSA1-1994, por lo que la eficiencia del sistema para remoción de fluoruros es indiscutible.

El permeado producido contiene una conductividad muy baja ($49.5 \mu\text{S}/\text{cm}$), en consecuencia la concentración de sólidos disueltos totales es también muy baja, por lo que se requiere remineralizar el agua a fin de que no resulte corrosiva.

Otro factor que es necesario destacar es la presión de operación. Al comparar las condiciones de operación de ambas membranas, resulta evidente que la membrana NE4040-90 opera al doble de presión que la membrana de menor rechazo nominal. Evidentemente, esto se traduce en un mayor consumo, energético que impacta en el costo del tratamiento.

4.3.4 Costos de tratamiento

A continuación se presenta la estimación del costo de tratamiento para las tres tecnologías de remoción de fluoruros que fueron abordadas en el presente estudio.

4.3.4.1 Adsorción

Para calcular el costo de tratamiento de agua mediante adsorción con carbón de hueso se consideró lo siguiente:

- 1) Se requiere un sistema con dos columnas de adsorción en serie, de tal forma de dar oportunidad a que se sature completamente la primera y mientras esto sucede la segunda abatirá la concentración de fluoruros para que el efluente de esta última cumpla con el valor de $1.5 \text{ mg}/\text{L}$ establecido por la normatividad mexicana para agua destinada a uso y consumo humano. Con base en esto para la estimación de costos se incluye el costo del adsorbente necesario para dos lechos.
- 2) El lecho de carbón de hueso es regenerable con una solución de NaOH al 4% de la que se requieren 4 VL. Para neutralización del lecho también son necesarios 1.5 VL de HCl al 2%.
- 3) La regeneración se aplica únicamente a uno de los dos lechos a la vez, es decir al que esté completamente saturado.
- 3) Es posible usar el adsorbente seis ocasiones o corridas, la primera cuando es nuevo y cinco veces más regenerándolo previamente. Después el lecho debe reemplazarse.

En la Tabla 4.64 se presenta el costo de tratamiento para dos escenarios, el primero es para tratar agua cuya concentración de fluoruros es de 10 mg/L y el segundo para tratar agua con 2.5 mg/L. Para el primer caso los datos de VL tratados hasta la saturación son los obtenidos experimentalmente. En el segundo se tiene sólo el dato de VL tratados hasta la saturación del lecho nuevo y se asume que este valor permanece constante durante las primeras seis corridas. Es claro que si el adsorbente es reutilizado un mayor número de veces el costo por metro cúbico se abate, en la tabla se muestra el costo en función del número de corridas realizadas con el mismo lecho antes de que éste sea reemplazado por material nuevo.

Tabla 4.64 Costo de tratamiento de agua por adsorción empleando carbón de hueso

Datos					Soluciones de lavado		
	Precio		Concentración solución comercial %	Densidad		Concentración %	Volumen (L)
Carbón de hueso	37	Kg			NaOH	4	0.1015
NaOH	4.1	Kg sol al 50%	50	1.53	HCl	2	0.0385
HCl	1.89	Kg sol al 30%	30	1.19	Agua enjuague		0.0762
1VL (L)	0.024						
Lecho (g)	17.8						

Concentración inicial de F⁻ =10 mg/L, EBCT = 0.54 min

No. de corridas	Adsorbente dos lechos	Costo de material	Costo de NaOH	Costo de HCl	Costo total	Costo total acumulado	Agua tratada hasta la saturación	Agua tratada acumulada	Costo
	(Kg)	\$	\$	\$	\$	\$	L	m3	\$/m3
1	0.0356	1.3172	0	0	1.317	1.317	30.4	0.030	43.39
2		0	0.0509	0.0058	0.057	1.374	33.0	0.063	21.68
3		0	0.0509	0.0058	0.057	1.431	31.7	0.095	15.05
4		0	0.0509	0.0058	0.057	1.487	39.6	0.135	11.05
5		0	0.0509	0.0058	0.057	1.544	20.6	0.155	9.94
6		0	0.0509	0.0058	0.057	1.601	21.1	0.176	9.07

Concentración inicial de F⁻ =2.6 mg/L, EBCT = 2.6 min

No. de corridas	Adsorbente dos lechos	Costo de material	Costo de NaOH	Costo de HCl	Costo total	Costo total acumulado	Agua tratada hasta la saturación	Agua tratada acumulada	Costo
	(Kg)	\$	\$	\$	\$	\$	L	m3	\$/m3
1	0.10246	3.79102	0	0	3.791	3.791	295.7	0.296	12.82
2		0	0.1466	0.0166	0.163	3.954	295.7	0.591	6.69
3		0	0.1466	0.0166	0.163	4.117	295.7	0.887	4.64
4		0	0.1466	0.0166	0.163	4.281	295.7	1.183	3.62
5		0	0.1466	0.0166	0.163	4.444	295.7	1.479	3.01
6		0	0.1466	0.0166	0.163	4.607	295.7	1.774	2.60

Por otra parte para calcular el costo de tratamiento empleando alúmina activada como adsorbente se hicieron las mismas consideraciones que para el tratamiento con carbón de hueso, a excepción de los insumos para la regeneración que en este caso son: Cinco VL de solución de NaOH al 2% y 1.5 VL de H₂SO₄ al 2%.

En la Tabla 4.65 se presenta el costo de tratamiento para tratar agua cuya concentración de fluoruros es de 10 mg/L. Los datos de VL tratados hasta la saturación son los obtenidos experimentalmente, en la tabla se muestra el costo en función del número de corridas realizadas con el mismo lecho antes de que éste sea reemplazado por material nuevo.

Tabla 4.65 Costos de tratamiento por adsorción empleando alúmina activada

Datos					Soluciones de lavado		
	Precio		Concentración solución comercial %	Densidad		Concentración %	Volumen (L)
Alúmina activada	76.7052	Kg			NaOH	2	0.0975
NaOH	4.1	Kg sol al 50%	50	1.53	H ₂ SO ₄	2	0.029
H ₂ SO ₄	2.42	Kg al 98%	98	1.84	Agua enjuague		0.068
1VL (L)	0.02						
Lecho (g)	15						

Concentración inicial de F⁻ = 10 mg/L, EBCT = 0.8 min

No. de corridas	Adsorbente dos lechos	Costo de material	Costo de NaOH	Costo de H ₂ SO ₄	Costo total	Costo total acumulado	Agua tratada hasta la saturación	Agua tratada acumulada	Costo
	(Kg)	\$	\$	\$	\$	\$	L	m ³	\$/m ³
1	0.03	2.301156	0	0	2.301	2.301	40.3	0.040	57.07
2		0	0.0244647	0.002058	0.027	2.328	31.0	0.071	32.66
3		0	0.0244647	0.002058	0.027	2.354	31.0	0.102	23.03
4		0	0.0244647	0.002058	0.027	2.381	30.4	0.133	17.95
5		0	0.0244647	0.002058	0.027	2.407	29.0	0.162	14.89
6		0	0.0244647	0.002058	0.027	2.434	27.1	0.189	12.90

Los costos de tratamiento del agua empleando carbón de hueso o alúmina activada como adsorbente para tratar agua con 10 mg/L de fluoruros se comparan en la Figura 4.25. El costo de tratamiento con alúmina activada es más alto e igualaría al costo de tratamiento con carbón de hueso solo si el lecho pudiera ser usado nueve veces en lugar de seis, para conocer la factibilidad de reusar ese número de veces el adsorbente deben hacerse más pruebas en laboratorio.

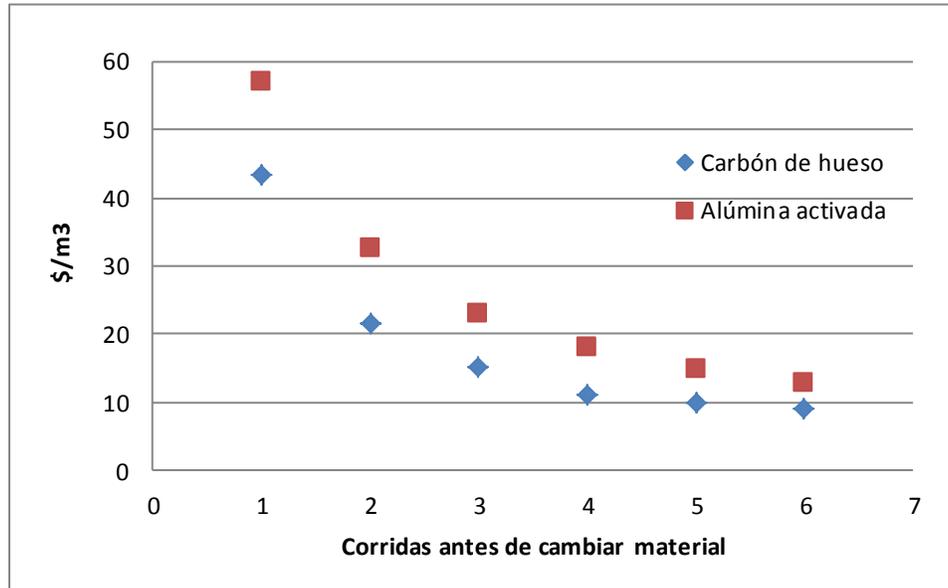


Figura 4.25 Costo de tratamiento de agua por adsorción vs número de veces que se usa el lecho, concentración de F^- en el agua antes de tratamiento = 10 mg/L.

4.3.4.2 Nanofiltración

Para el costeo del tratamiento del agua mediante membranas se consideraron los siguientes insumos:

Anti incrustante. El reactivo anti incrustante evitará la formación de incrustaciones minerales en el lado del rechazo de las membranas. Dependiendo del tipo de membrana que se utilice, las sustancias incrustantes a controlar son sílice y sulfato de calcio. En el caso de las membranas con menor rechazo nominal, la sílice no es rechazada eficientemente y por lo mismo, la concentración de dicha sustancia en la salmuera del rechazo no es significativa. El tipo de anti incrustante que se requiere es para controlar el sulfato de calcio.

En el caso de la membrana con rechazo nominal de 90% la concentración de sílice en el rechazo es mayor que la constante de solubilidad y por lo mismo existe potencial de incrustación por sílice y por sulfato de calcio. El tipo de anti incrustante a utilizar es para control de sílice.

Reactivos de limpieza. En un sistema bien diseñado, las membranas están sujetas a un ensuciamiento moderado por su uso y requieren una limpieza química aproximadamente cada 3 meses. La limpieza química está definida por el tipo de agua tratada y por el material de las membranas. Los dos tipos de membranas analizadas en el estudio están constituidas por el

mismo material y por lo mismo se consideró que las condiciones de limpieza serán las mismas independientemente del tipo de membrana que se utilice.

Membranas. Una membrana de nanofiltración debe tener una vida útil de 5 años. Para efectos de costeo se consideró que una quinta parte de las membranas se sustituirá anualmente, aunque en realidad la sustitución debería efectuarse al final del periodo de vida útil. Como no se considera un efecto inflacionario, no es relevante si la sustitución se hace por fracciones uniformes o una sola al final del periodo de 5 años.

Filtros cartucho. Los filtros cartucho se utilizan como protección de las membranas, su función es retener partículas sólidas que no hayan sido removidas por el pre tratamiento (en caso de existir), especialmente aquellas de carácter abrasivo que pudieran rasgar a las membranas. El consumo de cartuchos filtrantes será igual independientemente del tipo de membranas que se utilice.

Reactivos para remineralización del agua. El permeado de las membranas de nanofiltración con mayor rechazo nominal, contiene pocos sólidos disueltos totales, entre otras cosas se refleja en baja alcalinidad y por ello el agua es corrosiva. Así, es necesario remineralizar el agua a fin de que pueda ser distribuida en un sistema municipal sin riesgo de corroer la infraestructura. El permeado que se produce con las membranas de nanofiltración con rechazo nominal de 70% (de NaCl) tiene otra condición, la concentración de bicarbonatos es suficiente para que el agua no resulte corrosiva y por lo mismo no requiere de remineralización.

Energía eléctrica. Independientemente del tipo de membranas que se utilice hay un consumo de energía asociado con el tratamiento del agua. La magnitud del consumo es proporcional a la presión de operación y esta se define en función del rechazo nominal de la membrana: a mayor rechazo mayor presión de operación.

En la Tabla 4.66 se comparan dos sistemas de nanofiltración uno con rechazo nominal de 90% y otro con rechazo nominal de 70%.

Como puede observarse en este ejercicio comparativo, la diferencia de costos operativos entre una y otra membrana es de \$1.12/m³, sin embargo, no hay que perder de vista que la membrana con rechazo del 70% no alcanza a producir agua con una concentración de fluoruros menor que 1.5 mg/L, por lo que requeriría un postratamiento. El costo es por metro cúbico de agua producida, es decir del agua que sale de la planta de tratamiento.

Tabla 4.66 Costos de tratamiento de agua por Nanofiltración

Insumo	P.U.	Cantidad NF 90%	Costo \$/m ³	Cantidad NF 70%	Costo \$/m ³
Anti-incrustante para sílice (g/m ³)	0.28 \$/g	5.25	1.47	-	-
Anti-incrustante para sulfato de calcio (g/m ³)	0.2 \$/g			3.15	0.63
Reactivos limpieza g/m ³	0.268 \$/g	1.02	0.27	1.02	0.27
Membranas	0.29		0.29		0.29
Cartuchos filtrantes	0.2		0.2		0.2
Ca(OH) ₂ g/m ³	0.004 \$/g	27	0.11	No requiere	-
NaCO ₃ g/m ³	0.012 \$/g	5	0.06	No requiere	-
Energía.Eléctrica. Kwh/m ³	1.34	0.69		0.61	
Energía.Específica [para NF]	\$/Kwh	0.25	0.93	0.17	0.82
Energía Pre tratamiento		0.44		0.44	
Total			3.33		2.21

Otra alternativa sería tratar una fracción del caudal mediante membranas de nanofiltración con rechazo nominal de 90%. El permeado se mezcla con la fracción del agua cruda que no se trata. La proporción de la mezcla es tal que el contenido final de fluoruros es menor que 1.5 mg/L y el agua no presenta un carácter corrosivo por contener suficiente alcalinidad.

Tomando en cuenta que: 1) la concentración de fluoruros de la es fuente 2.6 mg/L; 2) que la recuperación máxima del proceso de membranas de nanofiltración (rechazo nominal de 90% de NaCl) es de 65% (por la concentración de sílice en el agua); y 3) que la concentración de fluoruros en el permeado será de 0.3 mg/L. Por cada metro cúbico de agua que se extrae se tiene lo siguiente:

Porcentaje de agua tratada: 59% (590 L)

Porcentaje de recuperación: 65% (590 L X 0.65 = 383.5 L)

Permeado utilizable: 38.35% (383.35 L)

Concentración de fluoruros en el permeado: 0.3 mg/L

Porcentaje de agua no tratada: 41% (410 L)

Concentración de fluoruros en el agua cruda: 2.6 mg/L

$$F = \frac{383.5 L \times \frac{0.3mgF}{L} + 410L \times \frac{2.6mgF}{L}}{383.5 L + 410L} = 1.488 \text{ mg/L}$$

La concentración de fluoruros en el agua mezclada es de 1.488 mg/L. Considerando que el costo de permeado producido es el mismo (\$ 3.33/m³) y que el agua cruda no tendría un costo de tratamiento, el costo global de tratamiento para remoción de fluoruros, bajo este esquema, sería de \$2.48/m³ (de agua para su distribución) y el volumen del rechazo equivaldría al 20.65 % del agua extraída.

5 CONCLUSIONES

Estudio de evaluación de riesgos a la salud

Con excepción de la fuente de abastecimiento en Tetepango, la población de los municipios incluidos en el estudio, consumen agua cuya concentración de flúor como fluoruro se encuentra por arriba de 0.7 mg/L considerado óptimo para una buena salud bucal, de acuerdo con la SSA [2006];

Solamente en Ajacuba y Tepetitlán se cumple con el límite máximo permisible de 1.5 mg/L establecido en la modificación a la NOM-127-SSA1-1994, por lo que la población de otros municipios está potencialmente expuesta a altas concentraciones de fluoruros.

La principal contribución a la carga corporal de fluoruros en el organismo, se debe al agua que ingiere la población directamente y al agua con la cual preparan los alimentos y bebidas en el hogar.

Cocientes de riesgo promedio para efectos no cáncer, superiores a la unidad, asociados con el consumo de agua de bebida y preparación de alimentos, así como a tés y bebidas envasadas se obtuvieron para los municipios de Chilcuautla (1.52), Ixmiquilpan (1.24), Progreso (1.17) y Tula (2.59).

Para la muestra total, el cociente y el índice de peligro son superiores a la unidad, de tal manera, que lo importante es dar tratamiento al agua para su potabilización, de hecho la evaluación de diferencias entre grupos llevan a la misma conclusión.

Entre municipios, hubo diferencias estadísticamente significativas (probabilidad <0.05) en el volumen de agua que ingiere la población (muestra), y como consecuencia en la dosis de fluoruros ingerido y los índices de riesgo.

Hubo diferencias estadísticamente significativas en los cocientes de peligro de acuerdo con el tipo de agua. El índice peligro para los voluntarios que consumen solamente agua de la red pública de distribución de 2.29 vs 1.68 para los que consumen agua de la red y de garrafón/embotellada y es aproximadamente tres veces superior al de los voluntarios que sólo consumen agua de garrafón o embotellada.

De las variables relacionadas con el estatus de salud los voluntarios entrevistados, solamente se obtuvo diferencia significativa para alteraciones del sueño con respecto al índice de riesgo.

De acuerdo con la literatura, y tomando en cuenta los cocientes de peligro estimados para los municipios del Valle del Mezquital, se considera que el agua debe contener entre 0.7 a 1.2 mg/L de fluoruros y se debería analizar con mayor *detalle la distribución de sal fluorada*.

Tecnologías de remoción de fluoruros

El proceso de adsorción de fluoruros en carbón de hueso depende fuertemente del pH del agua que se somete a tratamiento, valores de pH ácidos incrementan la eficiencia de remoción por lo que una mayor cantidad de agua puede ser tratada con el mismo lecho de adsorbente. Un valor de pH de 6.3 ofrece el mayor rendimiento sin menoscabo del adsorbente por disolución. El tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) también es un factor que influye en el tratamiento, se encontró que el óptimo es de 3 minutos en columnas a escala laboratorio.

La adsorción de fluoruros por alúmina activada está determinada principalmente por el pH del agua, valores ácidos mejoran el desempeño del adsorbente. En el intervalo de estudio, un valor de 5.45 resultó el óptimo para incrementar la eficiencia de remoción sin embargo en la práctica no se recomienda acidificar el agua hasta este valor, tomando en consideración la pérdida del material por disolución y el costo asociado a los insumos para disminuir el pH y para la neutralización después del tratamiento. Se recomiendan valores de pH del agua igual a 6.0 con el que se observa aun buena eficiencia de adsorción. El EBCT requerido es de 0.8 minutos en columnas a escala laboratorio.

Empleando agua con un contenido de fluoruros de 2.6 mg/L de fluoruros y condiciones adecuadas de pH y EBCT, un metro cúbico de carbón de hueso puede tratar 1313 m³ de agua y la alúmina activada 1302 m³, antes de sobrepasar el límite permitido por la NOM 127 SSA1 para fluoruros (1.5 mg/L), lo que indica que ambos medios tienen un desempeño similar para la calidad de agua con la que se realizó el estudio.

Ambos adsorbentes pueden ser regenerados con soluciones de hidróxido de sodio. El carbón de hueso pierde el 30% de su capacidad de adsorción después de cinco regeneraciones; la alúmina activada después del mismo número de regeneraciones pierde sólo el 25%. Por lo anterior se considera que los lechos pueden ser usados por lo menos seis veces antes de tener que ser reemplazados por material nuevo.

Las membranas de nanofiltración con rechazo nominal del 70% de NaCl tienen aplicación muy limitada para la remoción de fluoruros ya que no pueden obtener permeados cuya

concentración de fluoruros cumpla el límite de 1.5 mg/L especificado por la NOM 127 SSA1-1994, si la concentración de este anión es superior a 1.94 mg/L en el agua de la fuente de abastecimiento.

Membranas con rechazo nominal del 90% de NaCl ofrecen un 97% de remoción de fluoruros. El permeado producido, presenta una concentración 6.81 veces menor que el límite de 1.5 mg/L establecido por la NOM-127-SSA1-1994 para esta especie química. El permeado producido contiene sólidos disueltos en baja concentración por lo que se requiere remineralización a fin de que no resulte corrosiva. Debido a la alta concentración de sílice del agua en estudio el porcentaje de agua que rechaza la membrana es alta, por lo que sólo se puede aprovechar aproximadamente el 65% del agua extraída.

Considerando reactivos para la regeneración y material adsorbente, los costos para potabilizar agua con 10 mg/L de fluoruros empleando carbón de hueso son de \$9.1/m³ y de \$12.9/m³ con alúmina activada. Para tratar agua cuyo contenido de fluoruros es de 2.6 mg/L, el costo de tratamiento con carbón de hueso es de \$2.6/m³.

Para el agua cuya concentración de fluoruros es de 2.6 mg/L, una alternativa es el tratamiento con membranas de nanofiltración con rechazo nominal del 90 % (como NaCl) en el siguiente esquema: tratar el 59% del caudal y mezclar el permeado con el 49 % de agua cruda para obtener agua cuya concentración final de fluoruros es menor que 1.5 mg/L. El costo es de \$2.48/m³ e incluye anti incrustantes, reactivos de limpiezas, membranas, filtros cartucho, reactivos para mineralización del agua y energía eléctrica. Un dato relevante que debe considerarse es que la pérdida de agua por rechazo de la membrana es aproximadamente el 20% del agua extraída.

6 BIBLIOGRAFÍA

- Abugri, D. A., and K. B. Pelig-Ba. (2011). Assessment of fluoride content in tropical surface soils used for crop cultivation. *African Journal of Environmental Science and Technology* 5(9): 653– 660.
- Alluppa, A. S. Bellomo, L. Brusca, W. D'Alessandro, R. Di Paola, and M. Longo. (2006). Major-ion bulk deposition around an active volcano (Mt. Etna, Italy). *Bull Volcanol.* 68: 255–265. DOI 10.1007/s00445-005-0005-x
- Amini, M., K. Mueller, K. Abbaspour, T. Rosenberg, M. Afyuni, K. Moller, M. Sarr and a. Johnson. (2008). Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters. *Environmental Science and Technology.* 42(10):3662-3668.
- Asociación Nacional de la Industria Química. (2012). <http://www.aniq.org.mx/directorio2011>. (Consultado 2/octubre/2012).
- ATSDR. (2003). Toxicological Profile for fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Center for Disease Control. Consultado el 16/08/2012, <http://www.atsdr.cdc.gov/>
- Ayoob S., and K. Gupta. (2006). Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects. *Critical Reviews in environmental Science and Technology.* 36:433-487. DOI: 10.1080/10643380600678112.
- Boletín Industrial. (2012). <http://www.boletinindustrial.com/busca.aspx?q=fluor&st=empresas> (consultado 2/octubre/2012).
- Carrillo, J., A. Cardona and W. M. Edmunds. (2006). Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí, México. *Journal of Hydrology.* 261: 24-47.
- Chae, G., S. Yun, M. Kwon, Y. Kim and B. Mayer. (2006). Batch dissolution of granite and biotite in water: implication for fluorine geochemistry in groundwater. *Geochemical Journal.* 40: 95-102.

- Cicek E., Aydin G., Akdogan M., Okutan H. (2005). Effects of chronic ingestion of sodium fluoride on myocardium in a second generation of rats. *Human & Experimental Toxicology*. 24: 79-87.
- Clifford, D. Ion exchange and inorganic Adsorption. En AWWA (1991) *Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Supplies*, 4a ed. McGraw-Hill, Inc.p. 610.
- Cooney D.O., (1999) Adsorción Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers.
- Crittenden J.C, Trussell R.R., Hand D.W, Howe K.J. and Tchobanoglous G. (2012) Water Treatment, principles and desing. Third edition. John Wiley.
- Day, R. K., S. K. Swain, s. Mishra, P. sharma, T. Patnaik, V. K. Singh, B. N. Dehury, U. Jha amd r. K. Patel. (2012). Hydrogeochemical processes controlling the high fluoride concentration in groundwater: a case study at the Boden block area, Orissa, India. *Environ Monit Assess*. 184: 3279–3291. DOI 10.1007/s10661-011-2188-2
- Dean, T. (1938). Endemic fluorosis and its relation to dental caries. *Public Health Reports*, 53(33), 1443-1498.
- Dean, T. and E. Elvove. (1936). Some epidemiological aspects of chronic endemic dental fluorosis. *American Journal of Public Health*, 26, 567-575.
- Dhar V, Bhatnagar M. (2009) Physiology and toxicity of fluoride. *Indian J Dent Res*. (20):350-5.
- Edmunds, W. M., and P. L. Smedley. (1996). Groundwater geochemistry and health: an overview. In: Environmental geochemistry and health. Apleton, J.D., R. Fuge and G.J.H. McCall eds. Geological Society Spetial Publication No. 113, pp 91-105.
- El-Said, G. F., and N. A. Sallaman. (2008). The uptake of fluoride concentration and its effects on the growth rate of shrimps (*Palaemon elegans*, Rathke). *Chemistry and Ecology*. 24(3): 191–205
- Eren E., Osturk M., Mumcu E., Canatan D. (2005). Fluorosis and its haematological effects. *Toxicology and Industrial Helth*. 21: 255-258.
- Fordyce, F. M., K. Vrana, E. zhovinsky, V. Povoroznuk, G. toth, B. B. Hope, U. Iljinsky and J. Baker. (2007). A health risk assessment for fluoride in Central Europe. *Environ Geochem Health*. 29(2): 83-102.

- Galicia M., N. Molina, A. Oropeza, E. Gaona y L. Juárez. (2009). Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, Ciudad de México. *Rev. Int. Contam. Amb*, 27(4), 283-289.
- Gautham, R., N. Bhardwaj and Y. Saini. (2010). Fluoride accumulation by vegetables and crops grown in Nawa Tehsil of Nagaur District (Rajasthan, India). *Journal of Phytology Phytophysiology*. 2(2): 80–85.
- Ghosh, A., K. Mukherjee, S. K. Ghosh and B. Sah. (2012). Sources and toxicity of fluoride in the environment. *Res Chem Intermed*. DOI 10.1007/s11164-012-0841-1. Springer. 35 pp.
- Gutiérrez-Salinas, J., S. Hernández-Rodríguez,*R. Carmona-García,T. Cerón-Arteaga, J. Cruz-Gómez, A. Olivares-Báez, I. Lozada-Medina, C. Zepeda-García,I. Verdejo-Malagón. (2011). Efecto del fluoruro de sodio sobre enzimas antioxidantes en el eritrocito humano. *Rev Mex Patol Clin*. 58(4): 215-220.
- Handa, B. (1975). Geochemistry and genesis of fluoride-containing ground waters in India. *Groundwater*. 13(3):275-281.
- He, G., B. Ying, J. Liu, S. Gao, S. shen, K. Balakrishnan, Y. Jin, E. Baris, and M. Ezzatti. (2006). Patterns of household concentrations of multiple indoor air pollutants in China. *Environ. Sci. Technol*. 39: 991-998.
- IGRAC. Fluoride in Groundwater worldwide. <http://www.un-igrac.org/publications/152> (Consultado el 18 de octubre de 2012)
- IPCS. International Programme on Chemical Safety. (2009). Environmental Health Criteria 239. Principles for modelling dose–response for the risk assessment of chemicals. World Health Organization. Geneva. 137 pp.
- Jackson, P. J., P. W. Harvey and W. F. Young. (2002). Chemistry and bioavailability aspects of fluoride in drinking water. Report No. CO 5037. WRc Ref: CO 5037. WRc-NSF Ltd, Henley Road, Medmenham, Marlow, Bucks, SL7 2HD. 37 pp
- Kaminsky, L., M. Mahoney, J. Leach, J. Melius and M.J. Miller. (1990). Fluoride: benefits and risks of exposure. *Critical Reviews in Oral Biology and Medicine*. 1(4):261-281.

- Kundu, N., M. K. Panigrahi, S. Tripathy, S. Munshi, M. A. Powell and B. R. Hart. (2001). Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarah District of Orissa, India. *Environmental Geology*. 41:451-460. DOI. 10.1007/s002540100414.
- Kusa, Z., W. Wardas, J. Sochacka, K. Pawlowska-Göral. (2004). Fluoride accumulation in selected vegetables during their vegetation. *Polish Journal of Environmental Studies*. 13(1): 55-58.
- Lesser L, J. Lesser, S- Arellano, D. González. (2011). Balance hídrico y calidad del agua subterránea en el acuífero del Valle del Mezquital, México central. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 28(3): 323-36
- Medellin N.A., Leyva R., Ocampo R., García de la Cruz R.F., Aragón A., Martínez J.M., Guerrero R.M., Fuentes L. (2007). Adsorption of Fluoride from Water Solution on Bone Char. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 9205-9212.
- Mexichem. (2007). *Visión 20/202/20. Informe anual 2007*. México. 58 pp.
- Mezghani, I., N. Elloumi, F. B. BDALLAH, m. Chaieb and M. Boukhris. (2005). Fluoride accumulation by vegetation in the vicinity of a phosphate fertilizer plant in Tunisia. *Fluoride*. 38(1):69-75.
- Mishra, P. c., K. Meher, D. Bhosagar and K. Pradhan. (2009). Fluoride distribution in different environmental segments at Hirakud Orissa (India). *African Journal of Environmental Science and Technology*. 3 (9): 260-264.
- National Academy of Science. *Fluoruros en el agua subterránea*. <http://www.drinking-water.org/html/es/Atlas/index.html?id=26> (consultado 18 de octubre de 2012)
- NRC. (2006). Fluoride in Drinking Water: A Scientific Review of EPA's Standards. Committee on Fluoride in Drinking Water, National Research Council. National Academic Press, USA. 526 pp. 2006.
- OMS. (2004). *Relación del agua, el saneamiento y la higiene con la salud. Hechos y cifras-actualización de noviembre de 2004*. Organización Mundial de la Salud.
- Ortega, A. (2009). Presence, distribution and origin of hydrochemical and source of arsenic, fluoride and other trace elements dissolved in groundwater, in scale to hydrologic river basin

- tributary of Lerma Chapala, Mexico, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26(1): 143-161.
- Qian, J., A. K. Susheela, A. Mudgal and G. Keast. 1999. Fluoride in water: an overview. *Waterfront*. Issue 13. UNICEF, pp 11-13.
- Renwick, A. G., S. M. Barlowb, I. Hertz-Picciottoc, A. R. Boobisd, E. Dybinge, L. Edlerf, G. Eisenbrandg, J. B. Greigh, J. Kleineri, J. Lambej, D.J.G. Müllerk, M.R. Smithl, A. Tritscherm, S. Tuijtelaarsi, P. A. van den Brandtn, R. Walkero and R. Kroesp. (2003). Risk characterisation of chemicals in food and diet. *Food and Chemical Toxicology* 41:1211–1271.
- Rivas, J., y L. Huerta. (2005). Fluorosis dental: Metabolismo, distribución y absorción del fluoruro. *Revista de la Asociación Dental Mexicana*. 62(6): 225-229.
- Rivera H., M.L., Martín D., A., Mundo, E., Cuevas, A., Treviño, R., J.J. y Gutiérrez, S. E.M. (2011) Análisis técnico y económico de tecnologías para remoción de fluoruros. Proyecto Interno TC1108.1. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Saxena, V. K. and S. Ahmed. (2003). Inferring the chemical parameters for dissolution of fluoride in groundwater. *Environmental Geology*. 43:731-736.
- SGM. (2012). Sistema Integral sobre economía de Minerales. Servicio Geológico Mexicano-Secretaría de Economía (consultado 18 de octubre de 2012). <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/produccion-minera/fluorita/394-tablas-fluorita.html>
- Soto-Rojas,A., J. Ureña-Cirett, and E. Martínez-Mier. (2004). A review of the prevalence of dental fluorosis in Mexico. *Rev Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health* 15(1): 9-18
- SSA. (2000). Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, *Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. Diario oficial de la Federación 22 de noviembre de 2000.
- SSA. (2001). México salud ambiental en cifras. Comisión Federal para la Protección Contra Riesgos Sanitarios. Dirección General de Salud Ambiental. México. 69 pp

- SSA. (2006). *Secretaría de Salud. Manual para el uso de fluoruros dentales en la República Mexicana*. Consultado el 16/09/2012. <http://web.ssaver.gob.mx/saludpublica>
- Statgraphics. 2002. Programa estadístico. Centurión Versión XV, Serie A. Página electrónica: <http://www.statgraphics.com>
- Stewart J. Tavener, and J. H. Clark. (2012). Chapter 5 Fluorine: Friend or Foe? A Green Chemist's Perspective. In: *Fluorine and the Environment: Agrochemicals, Archaeology, Green Chemistry & Water, Volume 2 (Advances in Fluorine Science)*. Alain Tressaud Ed. Vol. 2 pp 177-202
- Susheela A., M. Bhatnagar, K. Vig and N. Mondal. (2005) Excess fluoride ingestion and thyroid hormone derangements in children living in Delhi, India. *Fluoride* 38(2):98–108.
- Tebbutt, T.H. Y. (1983). Relationship Between Natural Water Quality and Health. Technical Documents in Hydrology. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris.
- Valdez L, C. S. (2011). *Effects of the fluoride on the central nervous system*. Recuperado el 14 de Septiembre de 2012, de <http://www.feingold.org/Research/PDFstudies/Valdez-Jimenez-2011-translated.rtf>
- Valenzuela, L., J. Ramírez, J. Reyes, A. sol-uribe and O. Lázaro. (2006). The origin of fluoride in groundwater supply to Hermosillo City, Sonora, México. *Environmental Geology*. 51(1):17-27.
- Vazquez-Alvarado, P., F. Prieto-García, C. Coronel-Olivares, A. J. Gordillo-Martinez, R. Ortiz-Espinosa and A. Hernandez-Ceruelos. (2010). Fluorides and dental fluorosis in students from Tula de Allende Hidalgo, Mexico. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*. 2(3): 24-31. <http://www.academicjournals.org/jtehs>
- Villar, E., A. Bonet., N. Díaz-Caneja, E. Fernández, P. L. Fernández, L. S. Quindos and J. Soto. (1989). Study of the impact of industrial fluoride emissions on a rural environment. *JAPCA Note-book*. 39(8): 1098-1100
- WHO. (2002). Environmental Health Criteria 227. Fluorides. World Health Organization. Geneva. 268 pp.

WHO. (2010). Preventing disease through healthy environments. Inadequate or excess fluoride: a major public health concern. Consultado el 28 de enero de 2012. http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/fluoride/en/index.html.

WHO. (2011). Fluoride. In: *Guidelines for drinking-water quality*. Fourth edition. World Health Organization. Geneva, Switzerland. 541 pp

Xiang Q., L. Chen, Y. Liang, M. Wu, B. Chen. (2009) Fluoride and thyroid function in children in two villages in China. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences* 1(3):54-9

Yildiz M., and B. Oral. (2006). The effect of pregnancy and lactation on bone mineral density un fluoride-exposed rats. *Toxicology and Industrial Health*. 22: 217-222.