

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**INGENIERÍA QUÍMICA**



**PROYECTO DE GRADO**

**“REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO  
DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON  
ALUMINIO”**

PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO AMBIENTAL

**POSTULANTE: UNIV. MARTÍNEZ PAREDES GIANCARLA  
XIMENA**

**TUTOR: PhD. LUIS GAGARIN LÓPEZ NINA**

LA PAZ – BOLIVIA

MARZO, 2023



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS  
FACULTAD DE INGENIERIA**



**LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.**

**LICENCIA DE USO**

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

**TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.**

## **Dedicatoria**

A mis padres y hermano, quienes me inspiraron a seguir adelante con esta meta, a mi familia, por motivarme y creer en mis capacidades, a mis amigos, quienes me brindaron su apoyo y a los docentes por brindarme conocimiento y orientación.

## **Agradecimientos**

A Dios, por haberme dado las fuerzas para poder culminar mi carrera y haberme brindado una vida llena de aprendizajes, experiencias y felicidades.

A mis papás Juan Carlos Martínez y Elizabeth Paredes por su amor, trabajo, sacrificio y apoyo incondicional en todos estos años, además de ser mi soporte emocional y económico para poder concentrarme en mis estudios.

A mi hermano Brandon, por ser mi principal inspiración para poder cumplir todos mis objetivos personales y académicos. A mis primos Rosario, Francine, Melissa, Alvaro, quienes siempre creyeron en mi y me motivaron a continuar con mis metas y sueños.

A mi tutor PhD. Luis López Nina, por su dedicación, paciencia, guía y apoyo a lo largo del desarrollo de mi proyecto de grado.

A los investigadores PhD. Saul Cabrera, PhD. Gustavo García, Lic. Ronald Lara y al Ing. Yamil Acho, quienes me guiaron y me incentivaron a seguir el camino de la investigación, por su apoyo, orientación y conocimiento.

Al instituto de Investigaciones Químicas (IIQ), el Instituto del Gas Natural (IGN) por permitirme realizar mi proyecto de grado en sus ambientes.

A la cooperación sueca ASDI, COSUDE, TWAS – UNESO, por el financiamiento de los proyectos de investigación: “Production of renewable materials and applications – Subprogram/ASDI”, Gestión de Residuos de Bioseguridad y Aprovechamiento para la Generación de Productos de Valor Agregado a través de Procesos Químicos” y Project 20-218 RG/CHE/LA\_I/, respectivamente.

A mis amigos, por estar a mi lado todo este tiempo y por hacer que mi experiencia universitaria sea una de las mas gratas en mi vida.

# **“REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON ALUMINIO”**

## **RESUMEN**

El flúor es un elemento necesario para la salud, pero cuando sobrepasa el límite permisible de 1,5 mg/l puede ocasionar fluorosis dental y esquelética. Las personas se exponen al flúor principalmente mediante el agua de consumo donde se libera mediante la meteorización de minerales ricos en flúor. La contaminación de agua por fluoruros es un problema a nivel mundial. En Bolivia en el municipio de San Pedro del departamento de Santa Cruz se han encontrado concentraciones de fluoruro por encima de los límites permisibles. Para poder remover el fluoruro presente en aguas se han empleado diversas técnicas siendo la adsorción la que presenta mayores ventajas. El biochar es un material adsorbente novedoso, ambientalmente amigable y de bajo costo que ha sido empleado para la desfluorización de aguas, sin embargo, este debe ser sometido a modificaciones químicas para mejorar su capacidad de adsorción.

El objetivo del presente proyecto fue determinar la eficiencia de remoción de fluoruro presente en aguas utilizando biochar de cáscara de arroz modificado con aluminio (BC-Al) como adsorbente. Se realizó la caracterización del material determinando su área superficial, PZC y SEM – EDS. Se realizaron experimentos a nivel batch para determinar el efecto del pH, dosis de adsorbente, tiempo de contacto, concentración inicial, presencia de iones interferentes en la eficiencia de remoción de fluoruro, además de determinarse su capacidad de regeneración, capacidad máxima de adsorción y cinética de adsorción. Se evaluó la efectividad del BC-Al al tratar soluciones sintéticas con características similares a las aguas del municipio de San Pedro. Finalmente se realizaron experimentos a nivel continuo para analizar la influencia de la altura de lecho y flujo de alimentación en el desarrollo y modelado de las curvas de ruptura. Con esta información se determinaron las dimensiones preliminares de una columna de lecho fijo a nivel piloto capaz de tratar suficiente agua para satisfacer las necesidades requeridas a nivel doméstico. Los resultados muestran que el BC-Al remueve el fluoruro por debajo de los límites permisibles en un rango de pH de 2,5 a 7, con una dosis de adsorbente de 3,33 g/l y a un tiempo de contacto de 9 horas. La presencia de  $\text{HCO}_3^-$  presenta un efecto negativo en la eficiencia de remoción que puede ser subsanado realizando la remoción en condiciones ácidas. A nivel continuo se logra tratar mayor cantidad de agua cuando se trabaja con 28,5 cm de altura de lecho y a un caudal de 10 ml/min. El escalamiento a nivel piloto preliminar indica que al trabajar con una altura de lecho de 126,89 cm y a un caudal de 210,25 ml/min se podrán tratar 85,78 litros en un tiempo de 6,80 horas.

Así, los experimentos de adsorción mostraron que el material BC-Al presenta una gran afinidad por el fluoruro y que es una buena alternativa para la desfluorización de aguas.

## “REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON ALUMINIO”

### ABSTRACT

Fluoride is a necessary element for health, but when it exceeds the permissible limit of 1,5 mg/l can cause dental or skeletal fluorosis. People are exposed to fluoride mainly through drinking water where it is released by weathering of fluoride-rich minerals. Fluoride contamination of water is a worldwide problem. In Bolivia, in the municipality of San Pedro in the department of Santa Cruz, fluoride concentrations have been found above the permissible limits. In order to remove the fluoride present in water, various techniques have been used, adsorption being the one that presents greatest advantages. Biochar is a novel, environmentally friendly and low-cost material that has been used for the defluoridation of water; however, it must undergo chemical modifications to improve its adsorption capacity.

The objective of this project was to determine the efficiency of fluoride removal in water using aluminum-modified rice husk biochar (BC-Al) as adsorbent. The characterization of the material was carried out determining its surface area, PZC and SEM-EDS. Batch level experiments were performed to determine the effect of pH, adsorbent dose, contact time, initial concentration, presence of interfering ions on fluoride removal efficiency, in addition to determining its regeneration capacity, maximum adsorption capacity and kinetics of adsorption. The effectiveness of BC-Al was evaluated when treating synthetic solutions with similar characteristics to the waters of the municipality of San Pedro. Finally, experiments were carried out at a continuous level to analyze the influence of bed height and feed flow on the development and modeling of the rupture curves. With this information, the preliminary dimensions of a pilot-level fixed-bed column capable of treating enough water to meet the needs required at the domestic level were determined. The result shows that BC-Al removes fluoride below the permissible limits in a pH range of 2,5 to 7, with an adsorbent dose of 3,33 g/l and a contact time of 9 hours. The presence of  $\text{HCO}_3^-$  has a negative effect on the removal efficiency that can be corrected when working in acid conditions. At a continuous level, it is possible to treat a greater amount of water when working with a 28,5 cm bed height and a flow rate of 10 ml/min. The scale-up to the preliminary pilot level indicates that when working with a bed height of 126,89 cm and a flow rate of 210,25 ml/min, 85,78 liters can be treated in a period of 6,80 hours.

The adsorption experiments showed that BC-Al has a high affinity for fluoride and that it is good alternative for the defluoridation of water.

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes y planteamiento del problema .....	1
1.1.1 Antecedentes.....	1
1.1.2 Diagnóstico.....	2
1.1.3 Planteamiento del problema .....	4
1.2 Objetivos.....	5
1.2.1 Objetivo general .....	5
1.2.2 Objetivos específicos.....	5
1.3 Alcance, justificación e impactos del proyecto.....	5
1.3.1 Alcance .....	5
1.3.2 Justificación .....	5
1.3.3 Impactos .....	6
<b>2. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>7</b>
2.1 Generalidades del fluoruro.....	7
2.1.1 Ocurrencia del fluoruro en el medio ambiente .....	7
2.1.2 Reacciones y mecanismos del flúor en sistemas acuosos .....	8
2.1.3 Ocurrencia de fluoruro en el mundo.....	8
2.1.4 Ocurrencia de fluoruro en Bolivia.....	9
2.1.5 Efectos del fluoruro en la salud .....	11
2.1.6 Técnicas de remoción de fluoruro .....	12
2.1.7 Técnicas de análisis de fluoruro .....	13
2.2 Fundamentos de adsorción.....	14
2.2.1 Equilibrio de adsorción.....	15
2.2.2 Cinética de adsorción.....	17
2.3 Adsorción en columnas.....	18
2.3.1 Modelado matemático de las curvas de ruptura .....	19
2.3.2 Escalamiento.....	22
2.4 Materiales adsorbentes.....	23
2.4.1 Cáscara de arroz.....	23
2.4.2 Biochar .....	25
2.4.3 Aluminio.....	26
<b>3. METODOLOGÍA.....</b>	<b>27</b>

3.1	Preparación del adsorbente .....	27
3.2	Caracterización del biochar .....	28
3.2.1	Área superficial.....	28
3.2.2	Punto de cero carga (PZC).....	30
3.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	30
3.3	Ensayos de adsorción de fluoruro .....	31
3.3.1	Preparación de la solución madre de F <sup>-</sup> y de las soluciones estándar.....	31
3.3.2	Técnica SPADNS .....	31
3.3.3	Estudio del efecto del pH.....	32
3.3.4	Estudio del efecto de la dosis de adsorbente .....	32
3.3.5	Estudio del efecto del tiempo de contacto .....	33
3.3.6	Estudio del efecto de la concentración inicial .....	33
3.3.7	Pruebas de regeneración del adsorbente.....	34
3.3.8	Influencia de iones coexistentes .....	34
3.3.9	Pruebas con solución sintética simulando la matriz de agua real.....	34
3.3.10	Pruebas en sistema continuo.....	35
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>37</b>
4.1	Determinación del rendimiento de pirólisis.....	37
4.2	Caracterización del biochar .....	37
4.2.1	Determinación del área superficial.....	37
4.2.2	Determinación del Punto de cero carga (PZC).....	38
4.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	40
4.3	Ensayos de adsorción para remoción de fluoruro .....	42
4.3.1	Elaboración de la curva de calibración – técnica SPADNS .....	42
4.3.2	Efecto del pH.....	42
4.3.3	Efecto de la dosis de adsorbente.....	44
4.3.4	Efecto del tiempo de contacto .....	44
4.3.5	Efecto de la concentración inicial.....	47
4.3.6	Efecto de otros iones.....	49
4.3.7	Influencia de la matriz de agua subterránea del municipio de San Pedro. ....	50
4.3.8	Regeneración del adsorbente .....	51
4.3.9	Pruebas en sistema continuo.....	51

<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>58</b>
5.1 Conclusiones respecto al primer objetivo .....	58
5.2 Conclusiones respecto al segundo objetivo .....	58
5.3 Conclusiones respecto al tercer objetivo.....	59
5.4 Conclusiones respecto al cuarto objetivo.....	59
5.5 Conclusiones respecto al objetivo general.....	60
<b>6. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>61</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>62</b>
<b>8. ANEXOS .....</b>	<b>68</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Diagrama esquemático modificado del ciclo hidrogeoquímico del flúor .....	7
<b>Figura 2.2</b>	Probabilidad modelada de concentraciones de fluoruro en aguas subterráneas superiores a 1,5 mg/l.....	9
<b>Figura 2.3</b>	Distribución espacial del ion F <sup>-</sup> en pozos de agua – Municipio de San Pedro, marzo 2018.....	10
<b>Figura 2.4</b>	Reacciones involucradas en el método SPADNS para la estimación de fluoruro. .	14
<b>Figura 2.5</b>	Posibles mecanismos de adsorción.....	15
<b>Figura 2.6</b>	Isotermas de adsorción.....	16
<b>Figura 2.7</b>	Curva de ruptura para un proceso de adsorción en columnas de lecho fijo.....	18
<b>Figura 2.8</b>	Diagrama esquemático de la conservación de masa de un volumen de control. ....	20
<b>Figura 2.9</b>	Etapas de la descomposición de la biomasa a través del proceso pirolítico.....	25
<b>Figura 3.1</b>	Diagrama esquemático de reactor de pirólisis programable.....	27
<b>Figura 3.2</b>	Materia prima cargada en horno de pirólisis.....	28
<b>Figura 3.3</b>	Análisis de área superficial .....	28
<b>Figura 3.4</b>	Representación visual de la protonación/desprotonación en la superficie de los adsorbentes.....	30
<b>Figura 3.5</b>	Sistema de adsorción – pruebas a nivel batch.....	31
<b>Figura 3.6</b>	Determinación colorimétrica de fluoruro – Técnica SPADNS.....	32
<b>Figura 3.7</b>	Sistema de adsorción – pruebas a nivel continuo .....	35
<b>Figura 4.1</b>	Recta B.E.T – Biochar de cáscara de arroz (BC).....	37
<b>Figura 4.2</b>	Recta B.E.T – Biochar de cáscara de arroz modificada con aluminio (BC-Al) .....	38
<b>Figura 4.3</b>	Determinación del PZC – Biochar de cáscara de arroz (BC) .....	39
<b>Figura 4.4</b>	Determinación del PZC – Biochar de cáscara de arroz modificado con aluminio (BC-Al) .....	39
<b>Figura 4.5</b>	SEM – Biochar de cáscara de arroz (BC) .....	40
<b>Figura 4.6</b>	SEM – Biochar de cáscara de arroz modificado con Al (BC-Al).....	41
<b>Figura 4.7</b>	Absorbancia Vs Concentración de F <sup>-</sup> .....	42
<b>Figura 4.8</b>	Efecto del pH de la solución en la remoción de fluoruro.....	43
<b>Figura 4.9</b>	Efecto de la dosis de adsorbente en la remoción de fluoruro.....	44
<b>Figura 4.10</b>	Efecto del tiempo de contacto en la remoción de fluoruro .....	45
<b>Figura 4.11</b>	Cinética de adsorción – BC-Al .....	46
<b>Figura 4.12</b>	Efecto de la concentración inicial en la remoción de fluoruro .....	47
<b>Figura 4.13</b>	Isotermas de adsorción - BC y BC-Al .....	48

<b>Figura 4.14</b> Ajuste de isotermas de adsorción de fluoruro – BC-Al .....	49
<b>Figura 4.15</b> Efecto de iones interferentes en la remoción de fluoruro .....	50
<b>Figura 4.16</b> Pruebas de regeneración BC-Al .....	51
<b>Figura 4.17</b> Efecto de la altura de lecho .....	52
<b>Figura 4.18</b> Efecto del caudal de alimentación .....	53
<b>Figura 4.19</b> Comparación de las curvas de ruptura experimentales trabajando a $H_1-Q_1$ con las obtenidas por el modelo logarítmico de Thomas .....	54
<b>Figura 4.20</b> Comparación de las curvas de ruptura experimentales trabajando a $H_1-Q_2$ con las obtenidas por el modelo logarítmico de Thomas .....	54
<b>Figura 4.21</b> Comparación de las curvas de ruptura experimentales trabajando a $H_2-Q_1$ con las obtenidas por el modelo logarítmico de Thomas .....	55
<b>Figura 4.22</b> Comparación de las curvas de ruptura experimentales trabajando a $H_2-Q_2$ con las obtenidas por el modelo logarítmico de Thomas .....	55

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Biochar modificado empleado en la remoción de fluoruro .....	3
<b>Tabla 2.1</b> Resumen estadístico de parámetros fisicoquímicos del agua de pozo del Municipio de San Pedro. ....	11
<b>Tabla 2.2</b> Efectos secundarios de la ingestión de fluoruro en la salud humana. ....	11
<b>Tabla 2.3</b> Comparación de los métodos estándar de desfluorización. ....	13
<b>Tabla 2.4</b> Parámetros a y b de la ecuación generalizada. ....	22
<b>Tabla 2.5</b> Producción de arroz en Bolivia por departamento .....	24
<b>Tabla 2.6</b> Composición típica de la cáscara de arroz.....	24
<b>Tabla 2.7</b> Adsorbentes basados en alúmina.....	26
<b>Tabla 3.1</b> Pruebas experimentales – Efecto del pH .....	32
<b>Tabla 3.2</b> Pruebas experimentales – Efecto de la dosis de biochar .....	33
<b>Tabla 3.3</b> Pruebas experimentales – Efecto de la concentración inicial.....	33
<b>Tabla 3.4</b> Parámetros fisicoquímicos del agua de pozo del municipio de San Pedro – Santa Cruz.	34
<b>Tabla 3.5</b> Pruebas experimentales – Sistema continuo.....	36
<b>Tabla 4.1</b> Determinación del área superficial .....	38
<b>Tabla 4.2</b> Composición elemental expresada en porcentajes atómicos del BC y BC-Al.....	41
<b>Tabla 4.3</b> Caracterización del BC y BC-Al .....	42
<b>Tabla 4.4</b> Ajuste de modelos cinéticos de adsorción para BC-Al .....	46
<b>Tabla 4.5</b> Ajuste de modelos de isotermas de adsorción para BC-Al .....	48
<b>Tabla 4.6</b> Efecto de las condiciones de operación en el desempeño de la columna de adsorción – nivel laboratorio.....	56
<b>Tabla 4.7</b> Escalamiento a nivel piloto a distintas condiciones de operación.....	57
<b>Tabla 4.8</b> Dimensiones de columna a nivel laboratorio y nivel piloto .....	57

**“REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO  
DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON  
ALUMINIO”**

# **1. INTRODUCCIÓN**

Martínez Paredes Giancarla Ximena

**Tutor:** PhD. Luis G. López Nina

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Antecedentes y planteamiento del problema

### 1.1.1 Antecedentes

El flúor es el decimotercer elemento más abundante de la corteza terrestre [1, 2], el más electronegativo, más ligero del grupo de los halógenos y es uno de los compuestos más reactivos [3]. Se encuentra presente en los minerales de las rocas o el suelo, principalmente en forma de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), fluoroapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) y criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) [4], siendo liberado al medio ambiente por causas naturales, a través de la meteorización y disolución de minerales. El flúor también puede ser liberado por actividades antropogénicas como la galvanoplastia, el procesamiento de metales, el sector de la fabricación electrónica, el uso de fertilizantes fosfatados, la fabricación de ladrillos, vidrio y cerámica entre otros [2].

La principal ruta de exposición de las personas frente al flúor es a través del agua de consumo, principalmente en el agua subterránea, donde el flúor es liberado debido a la interacción del agua con los sedimentos ricos en flúor, llevándose a cabo una serie de procesos geoquímicos.

El límite permisible de fluoruro en aguas de consumo humano es de 1,5 mg/l de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS) y a lo indicado en la Norma Boliviana 512. A esta concentración el flúor es necesario para el crecimiento y desarrollo normal de varios órganos del cuerpo, principalmente de huesos y dientes, sin embargo, a concentraciones mayores al límite permisible y durante un tiempo prolongado puede ocasionar fluorosis dental y esquelética, además de que puede ocasionar daños metabólicos, estructurales y funcionales en el sistema nervioso, glándulas endocrinas, sistema reproductivo, riñón, hígado y otros órganos.

Aproximadamente 25 países alrededor del mundo han sido afectados por la fluorosis, siendo Tanzania uno de los más afectados. Alrededor de 66 millones de personas en India y 45 millones de personas en China presentan riesgo de fluorosis [5]. En algunos países de Latinoamérica como Perú, Ecuador y Argentina se encontraron aguas subterráneas con un elevado contenido de fluoruro. Argentina es uno de los más afectados, donde 1,2 millones de habitantes consumen agua subterránea con elevados contenidos de fluoruro.

En Bolivia, en el municipio de San Pedro ubicado en el departamento de Santa Cruz se reportaron casos de fluorosis dental en más del 80 % de la población expuesta de las comunidades de Peta Grande, Litoral, San José y Canandoa, esto de acuerdo a un informe técnico reportado por la Unidad de Salud Ambiental dependiente del Gobierno Autónomo Municipal de San Pedro [6].

Para poder resolver este problema se han empleado muchas técnicas, siendo las más empleadas: la precipitación, adsorción, intercambio iónico, técnicas de membrana y técnicas electroquímicas. La adsorción ha demostrado ventajas con respecto a los otros métodos debido a su bajo costo, efectividad, fácil operación, alta capacidad de remoción y el hecho de que los adsorbentes pueden ser reutilizados [4]. Los adsorbentes mayormente empleados

en la remoción de fluoruro son la alúmina activada, óxidos metálicos y materiales basados en carbón como el biochar y el carbón activado.

El biochar es un producto obtenido de la degradación de materiales orgánicos el cual, debido a sus propiedades como el alto contenido en carbón, elevada área superficial y estructura estable, ha sido empleado para remover distintos contaminantes acuosos como los microorganismos patógenos, metales pesados, colorantes y pesticidas [7]. Generalmente el biochar prístino presenta una limitada capacidad de adsorción de contaminantes aniónicos e inorgánicos debido a su bajo contenido de cationes metálicos, por tal motivo se han realizado distintas modificaciones al biochar empleando cationes metálicos como el  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{La}^{+3}$  [8]. El biochar, tanto prístino como modificado, ha sido estudiado para la remoción de fluoruro, lográndose altas eficiencias de remoción, principalmente con el biochar modificado.

El biochar modificado con aluminio ha sido investigado en años recientes para remover distintos contaminantes como los fosfatos, nitratos,  $\text{As}^{+5}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ , lográndose buenas eficiencias de remoción [9]. La presencia de aluminio en la superficie del biochar puede aumentar la selectividad y nivel de remoción de fluoruro en aguas esto a consecuencia de la afinidad que tiene el aluminio por el flúor [10], además de mejorar la capacidad de intercambio aniónico del biochar [11].

### **1.1.2 Diagnóstico**

El empleo de biochar para la remoción de fluoruro en aguas ha sido ampliamente investigado, tanto con biochar prístino como con biochar modificado.

Dentro de los estudios que utilizan biochar prístino se tiene el empleo de biochar de madera y corteza de pino donde la capacidad de adsorción fue de 7,66 mg/g para la madera de pino y 9,77 mg/g para la corteza de pino [12]. Además, se empleó biochar de cáscara de sandía lográndose una máxima capacidad de adsorción de 9,5 mg/g [13]. Por otra parte, se produjo biochar a partir de cáscara de arroz, donde además se estudió su modificación cambiándolo a tamaño nanométrico, lográndose una remoción del 90 % para el biochar nanométrico y 77,2 % del biochar sin modificar. La capacidad máxima de adsorción fue de 21,7 mg/g para el biochar nanométrico [14].

En el caso del biochar modificado se tienen los tratamientos indicados en la Tabla 1.1.

En todas las investigaciones descritas anteriormente se trabajaron a distintas condiciones experimentales como el pH, dosis de adsorbente y concentración de fluoruro inicial por lo que es difícil comparar la capacidad de adsorción y la eficiencia de remoción de los diversos tipos de biochar empleados.

El pH de la solución juega un rol importante al influir en el rendimiento de los adsorbentes, esto debido a que afecta su carga superficial [9, 21] a consecuencia de la protonación o desprotonación de algunos grupos funcionales como el amino e hidroxilo presentes en la superficie del biochar, además de afectar las formas iónicas del fluoruro [15]. Los distintos tipos de biochar estudiados han mostrado buenas eficiencias de remoción de fluoruro en un

amplio rango de pH que van desde 1 [13] hasta 9 [16, 19]. En muchos trabajos se consigue una mejor eficiencia de remoción a pH ácidos [14], obteniéndose muy pocos tipos de biochar que trabajan a condiciones naturales donde el pH generalmente es neutro [14, 18, 21].

**Tabla 1.1** Biochar modificado empleado en la remoción de fluoruro

Materia prima	Modificación	Condiciones de operación	Capacidad de adsorción [mg/g]	Referencia
Cáscara de pomelo	La <sup>+3</sup>	pH = 6,5 Dosis = 1 g/l Tiempo = 9 horas [F <sup>-</sup> ] = 10 – 300 mg/l	19,86	[15]
Abeto	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	pH = 3 Dosis = 2 g/l [F <sup>-</sup> ] = 1 - 60 mg/l	9	[16]
Estiércol de yak	Fe <sup>+3</sup>	pH = 5 - 6 Dosis = 10 g/l [F <sup>-</sup> ] = 5 - 40 mg/l	4,85	[17]
Cáscara de maní	MgO	pH = 8 Dosis = 1 g/l [F <sup>-</sup> ] = 50 mg/l	83,05	[18]
Cáscara de semilla de Camelia olifera	ZrO <sub>2</sub>	pH = 6,8 Dosis = 1,6 g/l [F <sup>-</sup> ] = 10 – 30 mg/l	11,04	[19]
Hojas de platanus acerifoli	CaO	pH = 5,3 Dosis = 1,6 g/l [F <sup>-</sup> ] = 10 - 2000 mg/l	308	[9]
Madera de pino	CaCl <sub>2</sub>	pH = 4,5 Dosis = 2 g/l [F <sup>-</sup> ] = 20 - 100 mg/l	16,72	[20]
Tallo de maíz	Al <sup>+3</sup>	pH = 6,8 Dosis = 1 g/l [F <sup>-</sup> ] = 10 – 100 mg/l	81,65	[11]
Residuos de comida	Al <sup>+3</sup>	pH = 6,8 Dosis = 3,33 g/l [F <sup>-</sup> ] = 10 - 900 mg/l	123,4	[10]

Con respecto a la dosis de biochar empleado para la remoción de fluoruro en aguas se ha variado la dosificación en un rango que va desde 0,1 g/l hasta 10 g/l, obteniéndose que, generalmente al aumentarse la dosis de biochar existe un aumento en el fluoruro adsorbido, debido al aumento en la disponibilidad de sitios activos [13], sin embargo, en algunos casos la capacidad de adsorción no aumenta significativamente al aumentarse la dosificación del biochar [19].

En la mayoría de los casos estudiados la adsorción de fluoruro aumenta con el tiempo de contacto, lográndose obtener mediante este análisis la cinética de adsorción, las cuales en su mayoría se ajustan al modelo de pseudo segundo orden [9, 13, 15, 18].

Se han estudiado además las isotermas de adsorción, principalmente los modelos de Freundlich y Langmuir, siendo el modelo de Langmuir el que se ajusta mayormente a los datos experimentales [9, 12, 13, 18, 19] y en muy pocas ocasiones al modelo de Freundlich [15].

Con respecto a la concentración inicial de fluoruro, en la mayoría de los tipos de biochar estudiados se obtienen mayores eficiencias de remoción al elevar la concentración inicial de fluoruro [9,13,14], siendo esta una limitante, debido a que los rangos encontrados en aguas reales no son mayores a 10 ppm, lo que hace que se dificulte su aplicación a aguas reales.

Dentro de los pocos reportes de la aplicación de biochar en aguas reales, se lograron remociones de hasta 95,08 % de fluoruro, obteniéndose estas mediante la modificación de las muestras acuosas cambiando el pH [15], aumentando la concentración inicial de fluoruro o sometiendo a evaporación la muestra, esto debido a que se han desarrollado estudios donde se analizó el efecto de otros iones presentes en las aguas obteniéndose que principalmente el  $\text{HCO}_3^-$  disminuye la eficiencia de remoción de fluoruro en aguas, debido al fuerte efecto de la competencia y al aumento del pH en la solución [9, 15, 19], otros iones que han influido negativamente en la remoción del fluoruro son el  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ .

A nivel nacional, no se cuentan con estudios respecto a la remoción de fluoruro en aguas mediante el uso de biochar, sin embargo, a nivel regional, en la ciudad de La Paz, se tiene el trabajo realizado por Hernán Coriza Rivas, el cual empleó hueso carbonizado, logrando remociones del 63 % en aguas sintéticas con una concentración inicial de fluoruro de 4 mg/l, a una dosis de adsorbente de 9,5 g/l con un tamaño de hueso tratado de 0,41 mm y por un tiempo de contacto de 30 min. La capacidad máxima de adsorción lograda fue de 0,526 mg/g [22].

### ***1.1.3 Planteamiento del problema***

En Bolivia, el Gobierno Autónomo Municipal de San Pedro reportó concentraciones de fluoruro en aguas en un rango de 1,5 a 5,5 mg/l mientras que en el reporte realizado en [6], donde se estudiaron 16 pozos del municipio de San Pedro, se detectaron niveles de flúor en agua que fueron de 2,1 hasta los 6,4 mg/l. Las aguas analizadas eran del tipo Na- $\text{HCO}_3$  y eran ligeramente alcalinas, teniendo valores de pH comprendidos entre 7,8 y 8,6.

Hasta la fecha no existe ningún método de desfluorización que se considere definitivo por lo que se está en busca de un método sencillo, de fácil operación y de bajo costo.

Tras el diagnóstico realizado, en el presente trabajo se plantea que el empleo de biochar modificado con aluminio puede llegar a ser una buena alternativa para la remoción de fluoruro en aguas, por lo que se describe como planteamiento del problema:

- Es necesario evaluar el desempeño del biochar obtenido a partir de la cáscara de arroz modificado con aluminio en la remoción de fluoruro presente en aguas a diferentes condiciones de pH, concentración inicial de fluoruro, dosis de adsorbente, tiempo de

contacto y en presencia de otros iones. Además de conocer si es posible reutilizar el adsorbente después de ser sometido a un proceso de regeneración.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo general**

Determinar la eficiencia de remoción de fluoruro presente en aguas sintéticas, en un sistema por lotes y continuo, utilizando biochar de cáscara de arroz modificado con aluminio como adsorbente.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Obtener y caracterizar el biochar de cáscara de arroz modificado con aluminio.
- Establecer la eficiencia de remoción de fluoruro en función de las condiciones de operación a nivel batch (pH, dosis de adsorbente, concentración inicial de fluoruro, tiempo de contacto, iones de interferencia) y a nivel continuo (altura de lecho y caudal de alimentación).
- Analizar la influencia de la matriz de agua en la remoción de fluoruro, mediante el empleo de una solución sintética con características similares a las encontradas en el municipio de San Pedro, departamento de Santa Cruz.
- Determinar las dimensiones preliminares de una columna de lecho fijo a nivel piloto para la remoción de fluoruro.

## **1.3 Alcance, justificación e impactos del proyecto**

### **1.3.1 Alcance**

El alcance del presente proyecto es de carácter exploratorio, debido a que se pretende evaluar la eficiencia de remoción de fluoruro del biochar de cáscara de arroz modificado con aluminio, en los sistemas batch y continuo.

A nivel batch se varían las condiciones de operación en: pH, dosis de adsorbente, tiempo de contacto, concentración inicial de fluoruro y la presencia de otros iones. Además de estudiar la regeneración del adsorbente y eficiencia en la remoción de fluoruro considerando características similares a las aguas subterráneas del municipio de San Pedro - Santa Cruz.

A nivel continuo se trabaja con las variables de: altura del lecho y caudal de la alimentación. Con los resultados obtenidos se dimensiona una columna de lecho fijo para el tratamiento de aguas contaminadas con fluoruro a nivel piloto, hallando parámetros como la altura del lecho, diámetro de la torre y caudal de alimentación, debido a que estos son los parámetros básicos que ayudarían en una siguiente etapa al diseño y construcción de una columna de adsorción.

### **1.3.2 Justificación**

#### **1.3.2.1 Justificación académica**

El presente proyecto permitirá aplicar los conocimientos adquiridos en el transcurso de la carrera de ingeniería ambiental, principalmente aquellos adquiridos en las materias de operaciones unitarias 4, ética y metodología de la investigación y química analítica cuantitativa.

#### *1.3.2.2 Justificación técnica*

La adsorción presenta ventajas frente a otras técnicas de remoción debido a que puede ser aplicado a gran escala sin presentar mayores dificultades, además de que no genera lodos ni materiales residuales, ya que la mayoría de los adsorbentes pueden ser regenerados.

Se escogió la cáscara de arroz debido a que es un residuo generado en el municipio de San Pedro del departamento de Santa Cruz, además de que se cuentan con estudios donde el biochar obtenido a partir de cáscara de arroz es un material bueno para la remoción de fluoruro.

Con respecto a la modificación con aluminio se tiene información de que la alúmina y los compuestos basados en aluminio son adsorbentes reconocidos por la OMS como los mejores para la remoción de fluoruro, debido a que presentan una habilidad selectiva con el fluoruro, sin embargo, dentro de sus limitaciones está el estrecho rango de pH al que trabaja y el lento flujo de adsorción, dichas limitaciones pueden ser mejoradas mediante el empleo de biochar, ya que este se trata de un material poroso y estable en un rango amplio de pH.

#### *1.3.2.3 Justificación económica*

La remoción de fluoruro mediante el uso de biochar es una técnica económica debido a que se emplea como materia prima la cáscara de arroz, la cual se genera en cantidades considerables y que actualmente es utilizada para el control de malezas y retención de agua en las plantas, por lo que se le podría dar un valor agregado como adsorbente.

Además de que la modificación con aluminio emplea pocas cantidades de dicho elemento.

#### *1.3.2.4 Justificación social*

El desarrollo de un material de bajo costo y accesible que pueda disminuir la concentración de fluoruro en aguas al límite permisible establecido por la OMS y la NB 512 permitirá a las poblaciones de escasos recursos dar un tratamiento adecuado al agua que consumen, disminuyendo el riesgo de que padezcan fluorosis o cualquier otro efecto dañino a la salud a consecuencia del consumo excesivo de flúor, logrando de esta forma mejorar la calidad de vida de los pobladores.

#### *1.3.2.5 Justificación ambiental*

El empleo de biochar como adsorbente en la remoción de fluoruro no genera residuos tóxicos ni lodos residuales, lo que la vuelve en una técnica ambientalmente amigable, además de que se da un aprovechamiento a los residuos generados en la producción del arroz.

### **1.3.3 Impactos**

El presente proyecto está dirigido para mejorar la calidad de vida de los pobladores del municipio de San Pedro del departamento de Santa Cruz, debido a que se han reportado concentraciones de fluoruro por encima del límite permisible, ocasionando fluorosis dental en algunos habitantes del lugar.

Los resultados obtenidos en el presente proyecto con la implementación del BC-AI serán de gran utilidad para gestionar la mejora de calidad de agua en otros municipios donde igual se presenten altas concentraciones de fluoruro.

**“REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO  
DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON  
ALUMINIO”**

## **2. MARCO TEÓRICO**



Martínez Paredes Giancarla Ximena

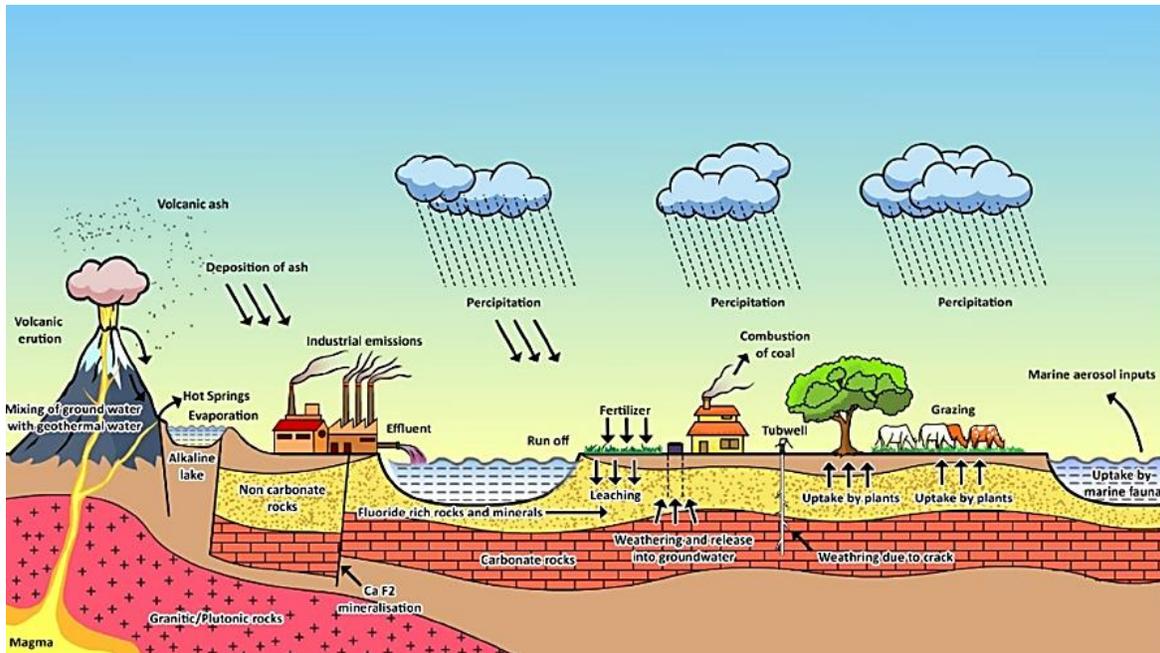
**Tutor:** PhD. Luis G. López Nina

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Generalidades del fluoruro

#### 2.1.1 Ocurrencia del fluoruro en el medio ambiente

El flúor se encuentra presente en el medio ambiente en el suelo, agua, plantas y animales en cantidades traza [23]. Debido a su elevada reactividad el flúor nunca es encontrado como elemento libre, va combinado con rocas en una amplia variedad de minerales los cuales representan el 0,06 – 0,09 % de la corteza terrestre [24].



**Figura 2.1** Diagrama esquemático modificado del ciclo hidrogenoquímico del flúor.  
Adaptado de [25]

En el suelo se encuentra retenido en forma de criolita, fluorapatita y otras rocas fosfatadas, además de que su presencia puede deberse a las cenizas volcánicas expulsadas y el uso de fertilizantes. El suelo puede contener aproximadamente 300 ppm de flúor que van desde 150 ppm a 400 ppm, algunos suelos pueden tener hasta 1000 ppm y se han encontrado suelos contaminados con más de 3500 ppm [26].

En el aire puede encontrarse a consecuencia del suelo arrastrado por el viento o en forma de fluoruro de hidrógeno debido a procesos de combustión en la industria. En la atmósfera 0,6 ppb de flúor están presentes en forma de niebla salina y compuestos de cloruro orgánico. Se han registrado hasta 50 ppb de fluoruro en entornos urbanos [26].

En el agua se encuentra en su forma iónica formando compuestos solubles con iones metálicos como el Ca, Mg, Fe y Al, en concentraciones que van desde 0,5 mg/l en lagos hasta 1 mg/l en agua de mar [1].

### 2.1.2 Reacciones y mecanismos del flúor en sistemas acuosos

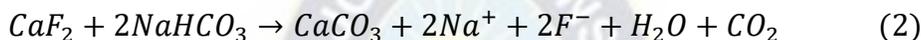
El fluoruro es liberado al agua por medio de fuentes naturales y antropogénicas.

**Fuentes naturales:** La meteorización de minerales ricos en flúor (fluorita, criolita, topacio, apatita, anfíboles, micas y selaítas) es la principal fuente de liberación de fluoruro en aguas subterráneas y puede deberse a dos mecanismos [25]:

El desplazamiento de iones  $F^-$  de minerales como la moscovita, biotita y los anfíboles por el  $OH^-$ , debido a que ambos iones tienen tamaños iónicos similares y están cargados negativamente, tal y como se presenta en la ecuación posterior.



La disolución de la fluorita debido a la elevada presencia de  $NaHCO_3$  de acuerdo a la ecuación:



Otras fuentes naturales son las erupciones volcánicas y los aerosoles marinos.

**Fuentes antropogénicas:** Dentro de estas se tiene el uso de fertilizantes fosfatados, la industria minera, fundición de aluminio, industrias de ladrillos y las centrales eléctricas a base de carbón [3].

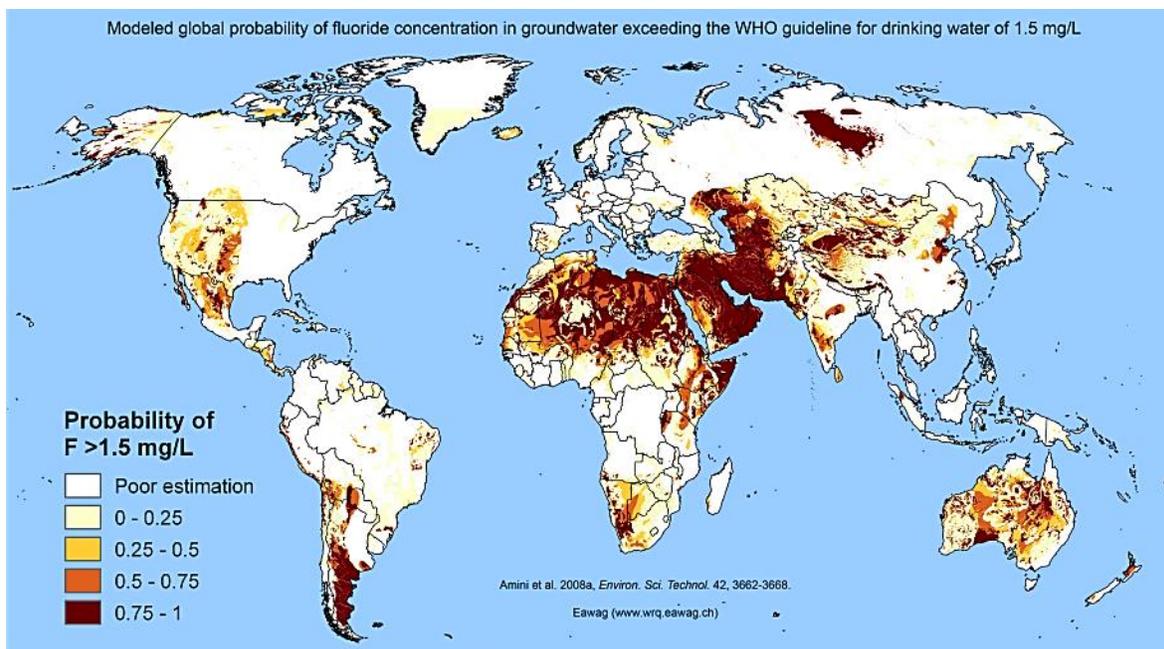
### 2.1.3 Ocurrencia de fluoruro en el mundo

Existen muchos países alrededor del mundo que presentan concentraciones de fluoruro en aguas por encima del límite permisible establecido por la OMS (1,5 mg/l). Los principales países afectados por la contaminación de fluoruro en el agua son India, China, Argentina, México y Etiopía.

En el continente asiático cerca de 62 millones de personas han sido afectadas por fluorosis dental y esquelética. En India se han reportado concentraciones de fluoruro que van desde 1,95 mg/l (distrito de Birbhum) hasta los 20 mg/l (distrito de Nalgonda). Al norte de China se han encontrado 43 millones de casos de fluorosis donde se han encontrado concentraciones mayores a 8,26 mg/l [3].

En África, en el país de Etiopía, se han detectado concentraciones de fluoruro mayores a 384 mg/l en lagos alcalinos, 264 mg/l en aguas termales y 64 mg/l en aguas subterráneas [3].

En el continente americano, Argentina es el país más afectado en la región sudamericana, donde se han observado concentraciones de fluoruro que van desde los 2,9 mg/l hasta los 25,7 mg/l [3]. En México se ha estimado un poco más de 5 millones de personas que han sido afectadas por el fluoruro presente en aguas subterráneas [4], donde se han detectado concentraciones de 3,7 mg/l al norte de México y 7,59 mg/l en el área de La Victoria [3].



**Figura 2.2** Probabilidad modelada de concentraciones de fluoruro en aguas subterráneas superiores a 1,5 mg/l. Adaptado de [27]

#### **2.1.4 Ocurrencia de fluoruro en Bolivia**

En Bolivia, el primer reporte realizado respecto a la presencia de fluoruro en aguas es un informe técnico de la Unidad de Salud Ambiental dependiente del Gobierno Autónomo Municipal de San Pedro. En dicho informe se detectaron casos de fluorosis dental en más del 80 % de la población perteneciente a las comunidades de Peta Grande, Litoral, San José y Canandoa.

Posteriormente, dentro del marco del proyecto “Detección y remoción de arsénico natural en zonas desfavorecidas con abastecimientos de aguas subterráneas (Bolivia)”, financiado por la Agencia Española de Cooperación Internacional Para el Desarrollo (AECID – España), se analizaron las aguas de 16 pozos subterráneos utilizados para el consumo en el municipio de San Pedro encontrándose concentraciones de fluoruro por encima del límite permisible.

El agua subterránea del municipio de San Pedro resultó ser del tipo Na-HCO<sub>3</sub>, donde los iones predominantes son el sodio y el bicarbonato a consecuencia de la mineralización y/o disolución de fases minerales carbonatadas como la calcita y/o magnesita. Las mayores concentraciones de fluoruro se encontraron en Peta Grande (6,4 mg/l), Los Limos (6,1 mg/l), La Isla (5,8 mg/l), Canandoa (5,2 mg/l) y Guadalupe (5,1 mg/l) [6].

Las características de las aguas subterráneas analizadas en los 16 pozos y la distribución del ion fluoruro en el municipio de San Pedro se encuentran en la Tabla 2.1 y en la Figura 2.2 respectivamente.

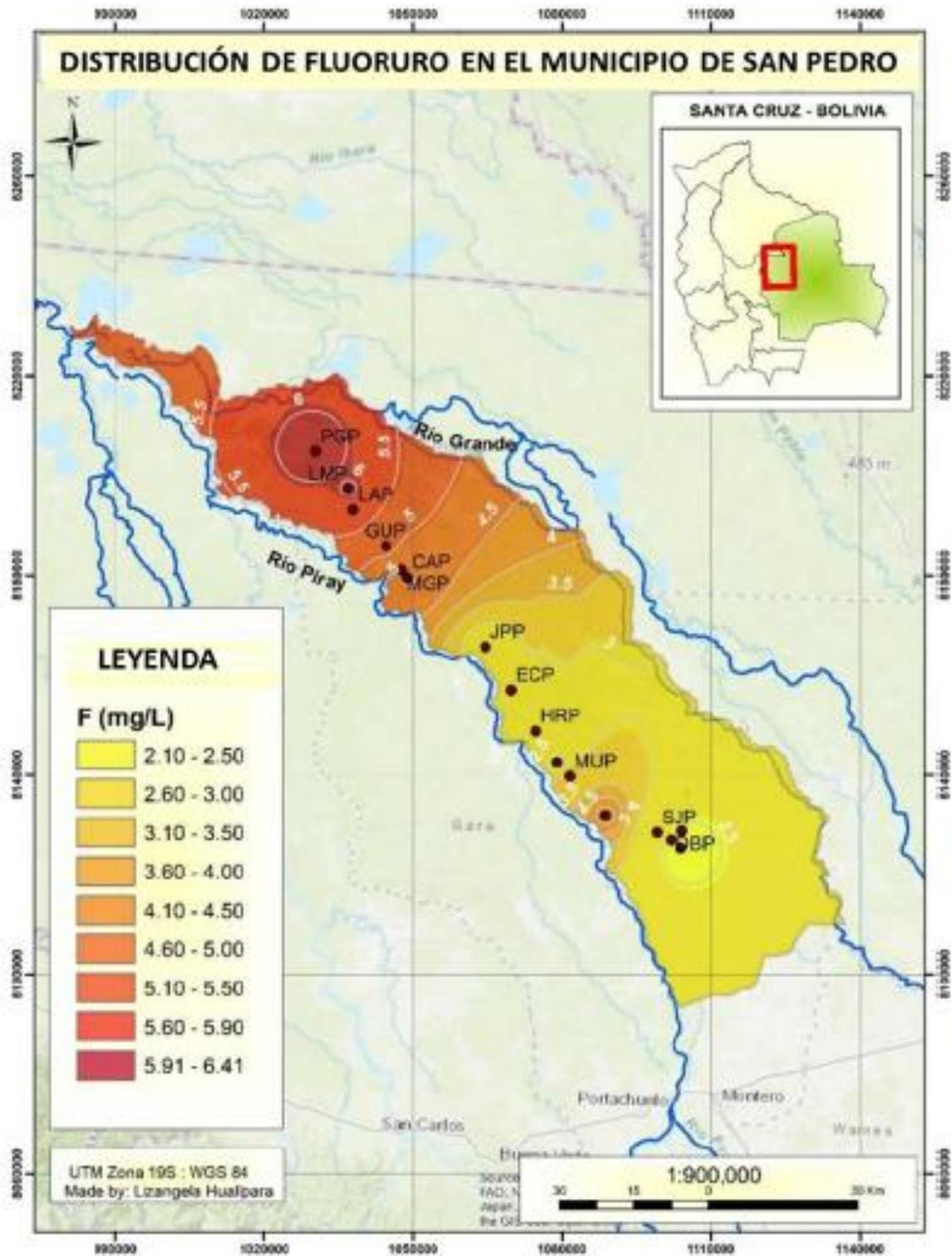


Figura 2.3 Distribución espacial del ion  $F^-$  en pozos de agua – Municipio de San Pedro, marzo 2018. Adaptado de [6]

**Tabla 2.1** Resumen estadístico de parámetros fisicoquímicos del agua de pozo del Municipio de San Pedro. Adaptado de [6]

Parámetro	Unidad	Máximo	Mínimo	Mediana	Limite permisible NB – 512
pH	-	8,6	7,8	8,3	6,5 – 9
Conductividad específica	μS/cm	1189	313,1	624,5	1500
Bicarbonatos	mg CaCO <sub>3</sub> /l	275,6	128,0	148,9	370
Cloruros	mg/l	8,4	1,1	2,8	250
Fluoruros	mg/l	6,4	2,1	3,1	1,5
Sulfatos	mg/l	21,2	0,1	11,7	400
Fosfatos	mg/l	0,60	0,13	0,13	-
Nitratos	mg/l	1,3	0,1	0,3	45
Calcio	mg/l	11,0	1,8	6,2	200
Magnesio	mg/l	3,7	0,7	1,0	150
Sodio	mg/l	150	61,0	75,4	200
Potasio	mg/l	2,0	0,9	1,3	-

### 2.1.5 Efectos del fluoruro en la salud

El fluoruro es uno de los elementos esenciales para el cuerpo humano, su deficiencia conduce a la formación de caries dental, falta de formación de esmalte y fragilidad ósea, por lo que una dosis diaria de 0,5 mg/l es requerida.

Por otra parte, el consumo por largo tiempo del fluoruro por encima del límite permisible (1,5 mg/l) puede conducir a fluorosis dental y esquelética [3], deformidades óseas paralizantes, cáncer, disminución de la capacidad cognitiva, artritis, infertilidad y osteoporosis [23]. Se estima que la dosis letal es de 32 – 64 mg F/kg para una persona de 70 kg [28].

**Tabla 2.2** Efectos secundarios de la ingestión de fluoruro en la salud humana. Adaptado de [29]

Concentración de fluoruro [mg/l]	Efecto secundario
< 0,5	Previene la caries dental
0,5 – 1,5	Desarrollo de huesos y dientes fuertes
1,5 – 4	Fluorosis dental en niños
> 4,0	Fluorosis dental y esquelética
> 10	Promueve la fluorosis esquelética incapacitante y cáncer

## **2.1.6 Técnicas de remoción de fluoruro**

### **2.1.6.1 Intercambio iónico**

El fluoruro puede ser removido con resinas de intercambio aniónico que contienen grupos funcionales de amonio cuaternario, en donde los iones fluoruro sustituyen los iones cloruro de la resina debido a que el fluoruro tiene mayor electronegatividad que el cloruro [30].

### **2.1.6.2 Precipitación y coagulación**

La técnica Nalgonda es la que se emplea con mayor frecuencia en países en desarrollo debido a su simpleza y bajo costo. Se basa en utilizar sales de aluminio y óxido de calcio de modo que se produzcan flóculos de hidróxido de aluminio en los cuales se adsorba el fluoruro para luego ser removidos por sedimentación. El pH de trabajo se encuentra en un rango de 5,5 a 7,5 [30].

### **2.1.6.3 Electro – coagulación**

En la electro-coagulación se aplica corriente continua a electrodos de sacrificio que se sumergen en la solución a tratar. El ánodo de sacrificio esta hecho de hierro o aluminio cuyos flóculos actúan como adsorbentes y/o trampas para los iones metálicos [30].

### **2.1.6.4 Procesos de membrana**

En los procesos de membrana, las partículas se aíslan basándose en su tamaño y forma molecular con la utilización de una membrana semipermeable la cual puede ser una película polimérica delgada, porosa o no porosa, o un material cerámico. Los procesos de membrana utilizados para la remoción de fluoruro son la osmosis inversa, nanofiltración, diálisis y electrodiálisis [30].

La osmosis reversa es un proceso físico en el cual los aniones son removidos por la aplicación de presión sobre el agua de alimentación. La membrana rechaza los iones teniendo en cuenta el tamaño y la carga eléctrica [30].

En la nanofiltración, la membrana tiene poros un poco más grandes que los empleados para la osmosis inversa, por lo que se ofrece menor resistencia a la entrada tanto de disolvente como de soluto y la presión necesaria es mucho menor [30].

La diálisis ocurre cuando las moléculas de soluto se difunden a través de una membrana semipermeable debido a una diferencia de concentración, mientras que en la electrodiálisis la difusión ocurre gracias a la interferencia del campo eléctrico generado por una corriente continua externa [4].

### **2.1.6.5 Adsorción**

El proceso de adsorción es ampliamente utilizado para la desfluorización. Consiste en pasar el agua contaminada a través de un lecho formado comúnmente por alúmina, carbón activado, resinas de intercambio iónico, sílica gel, materiales naturales como la arcilla, barro y adsorbentes de bajo costo como cenizas volantes y carbón de hueso [23] en donde se retiene el fluoruro.

**Tabla 2.3** Comparación de los métodos estándar de desfluorización. Adaptado de [31]

Métodos	Ventajas	Desventajas
Intercambio iónico	Eficiente, fácil de usar, de procedimiento sencillo	La matriz se degrada con el tiempo, puede ser costoso, presenta residuos sólidos tóxicos
Coagulación/Precipitación	Altamente eficiente, económico, de fácil tecnología, adaptado a altas cargas contaminantes	Afectado por la temperatura, pH, presencia de otros iones, formación de lodos tóxicos, dificultad en la automatización
Electro – coagulación	Adaptado a altas cargas contaminantes y a distintas velocidades de flujo, no hay contaminantes secundarios	Liberación de aluminio, elevados costos de instalación y mantenimiento, formación de lodos residuales, requiere reactivos químicos
Procesos de membrana	Poco espacio requerido, simple, rápido eficiente, sin necesidad de usar reactivos químicos	Alta inversión, elevados costos de mantenimiento y operación, obstrucción rápida de la membrana, eliminación de iones esenciales
Adsorción	Operación tecnológicamente simple, excelente calidad del efluente tratado, ambientalmente amigable, de bajo costo, accesible	Saturación rápida, afectado por iones interferentes, pretratamiento requerido

### 2.1.7 Técnicas de análisis de fluoruro

Dentro de los métodos de determinación de fluoruro en agua, el método colorimétrico y método potenciométrico son los más satisfactorios.

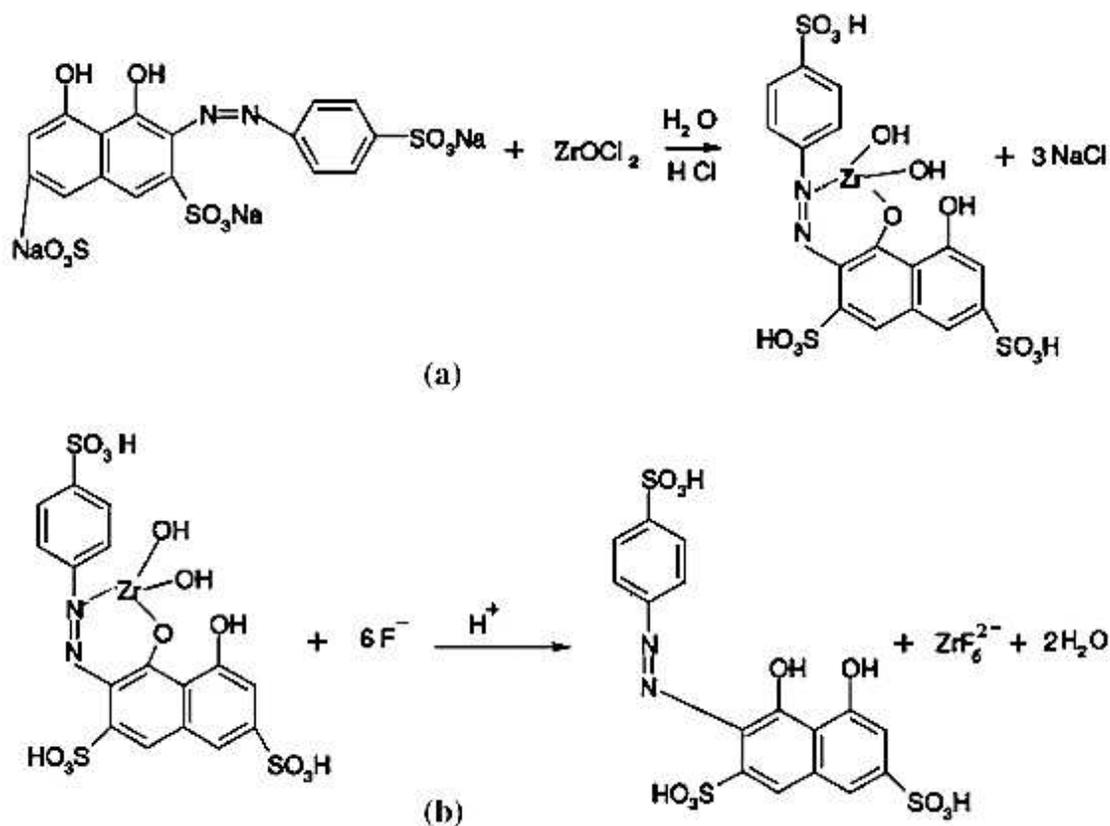
#### 2.1.7.1 Método potenciométrico

Se realiza mediante el empleo de un electrodo selectivo de iones que contiene una membrana cristalina de fluoruro de lantano, y un electrodo de referencia de calomel junto con un potenciómetro [32]. Se suele emplear una solución buffer conocida también como solución TISAB la cual se encarga de ajustar el pH de la muestra, regular la fuerza iónica y romper los complejos de fluoruro. Las mediciones se deben realizar a pH entre 5 y 8 para evitar la influencia de los  $OH^-$  [33].

### 2.1.7.2 Método colorimétrico

La determinación colorimétrica de la concentración de fluoruro, también conocida como método SPADNS, se basa en la reacción entre los iones fluoruro con un complejo colorido.

El colorante empleado es el 2 (Parasulfofenilazo) 1,8 – dihidroxi - 3,6 naftalendisulfonato de sodio (SPADNS) que reacciona con el cloruro de zirconilo para la formación del complejo zirconilo – SPADNS en medio ácido (Figura 2.4 a). Este complejo se caracteriza por su color rojo. Posteriormente el fluoruro reacciona con este complejo disminuyendo su concentración en una proporción aproximada a la concentración de fluoruro en la solución a analizar, por lo que se pierde su coloración (Figura 2.4 b). Este cambio puede ser detectado mediante un espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 570 nm [32, 33, 34].



**Figura 2.4** Reacciones involucradas en el método SPADNS para la estimación de fluoruro.

a) Formación del complejo SPADNS – ZrOCl<sub>2</sub> b) Reacción del complejo con los iones fluoruro. Adaptado de [34]

## 2.2 Fundamentos de adsorción

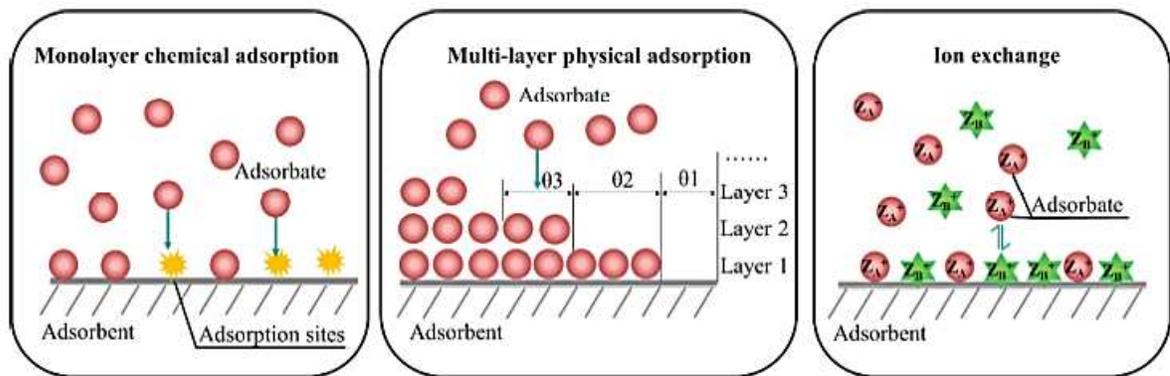
La adsorción es un fenómeno de superficie en el cual un soluto contenido en una fase líquida (adsorbato) se trasfiere hacia una fase sólida (adsorbente) por retención en su superficie o por reacción con el sólido [35]. Esta transferencia puede realizarse en tres etapas consecutivas:

En la primera etapa el soluto se transfiere desde la solución hacia la superficie del adsorbente (adsorción física). En la segunda etapa ocurre la precipitación o en donde el adsorbato se deposita sobre la superficie del adsorbente y finalmente en la tercera etapa ocurre el llenado de poros en el que el adsorbato se condensa en el núcleo del adsorbente [36].

Los mecanismos de adsorción incluyen:

**Adsorción física:** Es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas de sólido y la sustancia adsorbida. Está relacionada a las fuerzas de Van der Waals e intercambio iónico y es reversible [37]. El soluto puede ser retenido en cualquier punto de la superficie del adsorbente. Presenta formación de multicapa.

**Adsorción química:** Resulta de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La fuerza de adhesión es mucho mayor que la de la adsorción física debido a que se forma enlaces covalentes entre el adsorbente y el sustrato al compartir o transferir electrones. El proceso es frecuentemente irreversible [37]. El adsorbente presenta puntos activos sobre los cuales es adsorbido el adsorbato, presenta la formación de una monocapa.

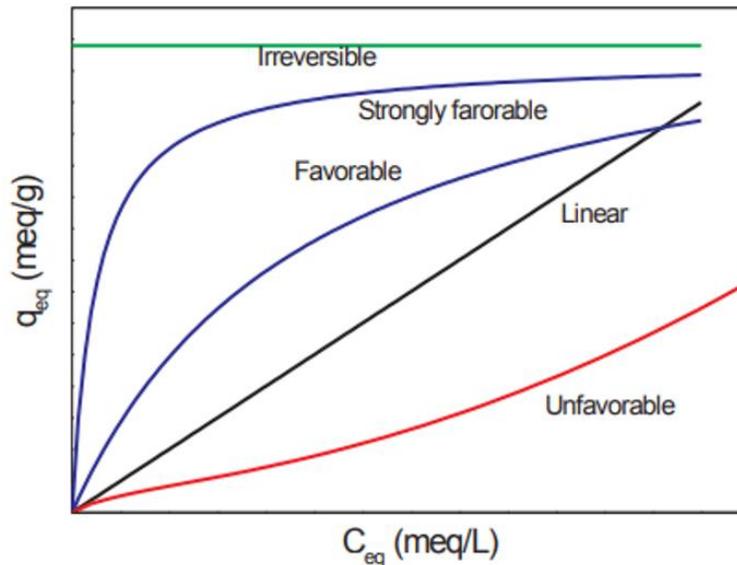


**Figura 2.5** Posibles mecanismos de adsorción. Adaptado de [38]

### 2.2.1 Equilibrio de adsorción

Las isothermas de adsorción se refieren a la relación de equilibrio entre la concentración de adsorbato en la fase líquida ( $C_e$ ) y la cantidad de adsorbato en la fase sólida ( $q_e$ ) a una determinada temperatura. Proveen información de la capacidad máxima de adsorción, el mecanismo de adsorción así como las propiedades del adsorbente [38]. Las isothermas de adsorción se presentan en varias formas como se observa en la Figura 2.6.

Las isothermas de adsorción también se emplean para determinar la capacidad óptima de adsorción de un adsorbente para lo cual se emplean diversos modelos matemáticos de isothermas que son capaces de predecir el comportamiento de adsorción. Dentro de estos modelos los más comúnmente empleados son el modelo de Langmuir y Freundlich.



**Figura 2.6** Isotermas de adsorción. Adaptado de [39]

### 2.2.1.1 Isoterma de Freundlich

Representa la adsorción no reversible y en multicapa. Se aplica en sistemas heterogéneos con una distribución no uniforme de los sitios activos [40].

La ecuación de Freundlich está dada por la siguiente expresión:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Donde:  $K_F$  es la constante de Freundlich ( $l^{1/n} \text{ mg}^{1-1/n} / \text{g}$ ) y  $1/n$  es la medida de la intensidad de adsorción. La adsorción es favorable cuando ( $0 < 1/n < 1$ ) y es irreversible cuando  $1/n$  es igual a 1.

### 2.2.1.2 Isoterma de Langmuir

Asume adsorción en monocapa que solo puede ocurrir en un número fijo de sitios definidos y localizados que son idénticos y equivalentes entre sí [40]. Se refiere a una adsorción homogénea. Se representa con la ecuación:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Donde:  $q_{max}$  es la capacidad máxima de adsorción (mg/g) y  $K_L$  es la constante de la isoterma de Langmuir (l/mg).

### 2.2.1.3 Isoterma de Redlich - Peterson

Es un modelo empírico híbrido entre los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich y puede ser aplicado tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos [38]. Esta descrito bajo la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^g} \quad (5)$$

Donde:  $K_{RP}$  (l/g) y  $a_{RP}$  (1/mg) son las constantes del modelo y  $g$  es el exponente ( $0 \leq g \leq 1$ ).

#### 2.2.1.4 Modelo de SIPS

Es una forma combinada entre el modelo de Langmuir y de Freundlich empleada para sistemas heterogéneos. A bajas concentraciones sigue el comportamiento de Freundlich y a altas concentraciones el modelo de Langmuir [38]. Está representado por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{ms}K_s C_e^{n_s}}{1 + K_s C_e^{n_s}} \quad (6)$$

Donde:  $q_{ms}$  es la cantidad máxima adsorbida (mg/g) y  $K_s$  ( $l^{n_s}/mg^{n_s}$ ) y  $n_s$  son constantes.

El modelo de SIPS adquiere la forma del modelo de Langmuir cuando  $n_s = 1$  y representa la adsorción en monocapa de una molécula de adsorbato en  $1/n_s$  sitios de adsorción.

### 2.2.2 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción describe la velocidad a la que el soluto es adsorbido y el tiempo de residencia del adsorbato en la interfase sólido – líquido. Depende de la cantidad de partículas que se adsorben en la superficie del adsorbente por segundo y la cantidad de partículas que chocan en la unidad de área por segundo [41].

Los estudios de cinética usualmente ayudan a entender el mecanismo de adsorción del adsorbato en el adsorbente. Los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden son los más usados para ajustar con los datos de adsorción.

#### 2.2.2.1 Pseudo – primer orden (modelo de Largreen)

El modelo de pseudo primer orden asume que la adsorción física es el principal factor de control de la tasa de adsorción [9].

La ecuación está representada de la siguiente forma [41]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

Donde:  $q_e$  y  $q_t$  (mg/g) son las capacidades de adsorción del adsorbente en el equilibrio [mg/g] y en el tiempo “t”,  $k_1$  es la constante de velocidad para el modelo de pseudo primer orden (1/min).

#### 2.2.2.2 Pseudo – segundo orden

Asume que la adsorción química es el principal factor de control de la tasa de adsorción [9]. Se representa mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

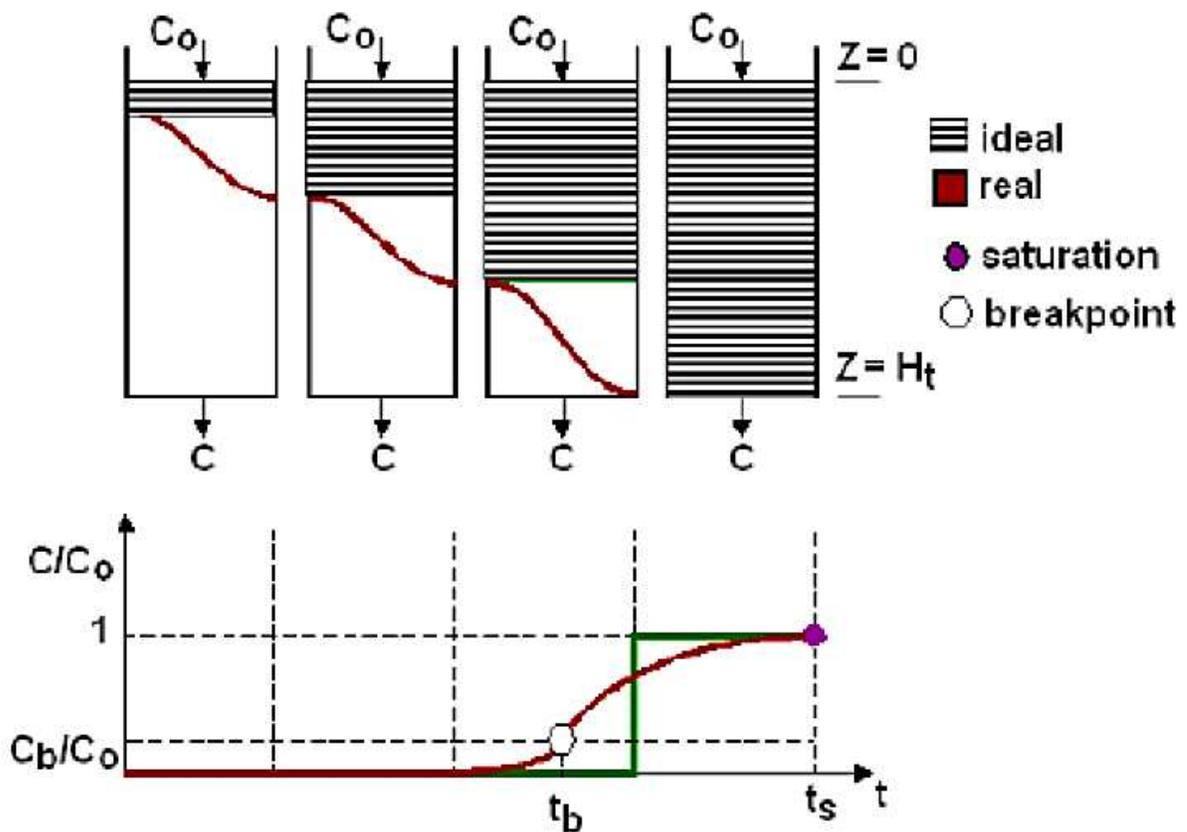
Donde:  $k_2$  es la constante de velocidad para el modelo de pseudo segundo orden (g/mg min)

### 2.3 Adsorción en columnas

A medida que la solución a tratar pasa a través de un lecho de adsorbente su composición va cambiando, la gráfica de este cambio de concentración con el tiempo se denomina curva de ruptura.

Los límites de la curva de ruptura están dados por el tiempo de ruptura " $t_b$ " y el tiempo de saturación " $t_s$ ". Se considera como tiempo de ruptura aquel en el que la concentración del efluente alcanza cerca del 10 % de la concentración de entrada ( $C_t/C_0 = 0,10$ ) y tiempo de saturación cuando se llega al 95 % de la concentración de entrada ( $C_t/C_0 = 0,95$ ). En el caso del fluoruro se considera como tiempo de ruptura cuando se llega a una concentración de 15 % de la concentración de entrada [42].

La curva de ruptura se divide en tres etapas, de acuerdo a la Figura 2.7:



**Figura 2.7** Curva de ruptura para un proceso de adsorción en columnas de lecho fijo.  
Adaptado de [39]

En la primera etapa existe una gran cantidad de sitios de adsorción disponibles y, por lo tanto, retienen las moléculas de adsorbato consecutivamente, lo que lleva a una concentración de efluente muy baja.

En la segunda etapa, a medida que la adsorción avanza, disminuyen los sitios de adsorción, lo que hace que la concentración del efluente aumente. Esta zona comprendida entre el

tiempo de ruptura y el tiempo de saturación es conocida como la zona de transferencia de masa.

En la fase estacionaria, las partículas del adsorbente llegan al estado de saturación gradualmente y la concentración de efluente llega a un valor estacionario.

### 2.3.1 Modelado matemático de las curvas de ruptura

Para diseñar un sistema de adsorción de lecho fijo es necesario el empleo de modelos matemáticos que ayuden a simular de manera correcta las curvas de ruptura experimentales. Para modelar una columna de lecho fijo es necesario considerar la transferencia de masa en la fase líquida, la difusión de interfaz entre la fase líquida y la superficie exterior del adsorbente, la transferencia de masa interpartícula y la reacción de adsorción. Los modelos de adsorción dinámica consisten principalmente en la ecuación macroscópica de conservación de masa, la ecuación de tasa de adsorción y las isothermas de adsorción [43].

La ecuación macroscópica de conservación de masa se obtiene del análisis presentado en la Figura 2.8, suponiendo que se trata de un proceso isotérmico donde no ocurre reacción química en la columna, el adsorbente es un material poroso, esférico y de tamaño uniforme, el lecho es homogéneo y el flujo es constante e invariable a lo largo de la columna, por lo que se llega a la siguiente expresión [43]:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon) \rho_a \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) = D_z \left( \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (9)$$

Donde:  $q$  es la concentración de soluto en el adsorbente (mg/g),  $C$  es la concentración de soluto en la fase líquida (mg/l),  $z$  es la altura de lecho (cm),  $\varepsilon$  es la porosidad del lecho,  $u$  es la velocidad superficial (cm/min),  $D_z$  es la dispersión axial (cm<sup>2</sup>/min) y  $\rho_a$  es la densidad del adsorbente (g/cm<sup>3</sup>).

Cuando se desprecia la dispersión axial el modelo queda expresado de la siguiente forma:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon) \rho_a \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) = 0 \quad (10)$$

Las condiciones iniciales y de contorno son:

$$t = 0 \rightarrow C(z, t) = 0 \quad (11)$$

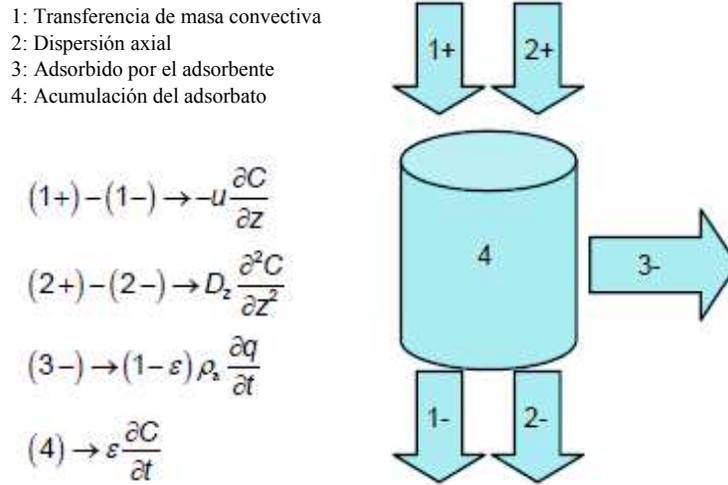
$$z = 0 \rightarrow C = C_o + \frac{D_z \varepsilon}{u} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (12)$$

$$z = H \rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (13)$$

Otra de ecuación clave para el desarrollo de los modelos matemáticos es el balance de masa en el soluto adsorbido [44]:

$$(1 - \varepsilon) \rho_a \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) = r \quad (14)$$

Donde  $r$  es la tasa de adsorción (mg/l min) y depende del mecanismo responsable de la adsorción.



**Figura 2.8** Diagrama esquemático de la conservación de masa de un volumen de control.  
 Adaptado de [43]

Debido a que todas las ecuaciones desarrolladas tienen naturaleza diferencial y se requieren de métodos numéricos complejos para su resolución es que se han desarrollado distintos modelos matemáticos capaces de predecir el comportamiento dinámico de la columna y los cuales permiten un ajuste adecuado a los resultados experimentales. Dentro de estos tenemos los modelos de Bohart – Adams, Thomas y Yoon - Nelson [44].

### 2.3.1.1 Modelo de Bohart – Adams

El modelo de Bohart – Adams asume que la tasa de adsorción es proporcional tanto a la capacidad residual del adsorbente como a la concentración del adsorbato en la fase líquida. Las tasas de transferencia de masa obedecen las siguientes ecuaciones [43]:

$$\left(\frac{\partial q_x}{\partial t}\right) = -K_{AB} q_x C \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right) = -\frac{K_{AB}}{u} q_x C \quad (16)$$

Donde  $q_x$  es la capacidad de adsorción residual y  $K_{AB}$  la constante cinética de Bohart – Adams. Además, se considera como condiciones límites que:

$$t = 0 \rightarrow \frac{q_x}{N_o} = 1 \quad (17)$$

$$z = 0 \rightarrow \frac{C}{C_o} = 1 \quad (18)$$

El paso limitante de la transferencia de masa está controlado por la cinética de adsorción la cual es representada por una reacción de segundo orden. Este modelo considera despreciable la resistencia de película así como la dispersión dentro de la columna [39]. Viene representada por la ecuación [45]:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{BA}N_oH}{u} - k_{BA}C_o t\right)} \quad (19)$$

Donde:  $C_o$  y  $C_t$  son las concentraciones al inicio y en el tiempo “t” (mg/l),  $k_{BA}$  es la constante de velocidad de Bohart – Adams (ml/mg min),  $N_o$  es la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de volumen de lecho fijo (mg/ml) y H es la longitud de lecho (cm).

### 2.3.1.2 Modelo de Thomas

Se aplica para la determinación de la capacidad de adsorción del adsorbente. Considera que las resistencias de difusión internas y externas son despreciables [39], asume la cinética de reacción reversible de segundo orden y el modelo de isoterma de Langmuir [43]. El modelo esta descrito con la siguiente ecuación [45]:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_T q_o M}{Q} - k_T C_o t\right)} \quad (20)$$

Donde:  $k_T$  es la constante de velocidad de Thomas (ml/min mg),  $q_o$  es la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g), M es la masa de adsorbente (g) y Q es el caudal volumétrico (ml/min).

### 2.3.1.3 Modelo de Yoon – Nelson

Asume que la velocidad con la que disminuye la adsorción es proporcional a la capacidad de adsorción [39]. Puede ser expresado mediante la ecuación [45]:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}\tau - k_{YN}t)} \quad (21)$$

Donde:  $k_{YN}$  es la constante de velocidad de Yoon – Nelson (1/min) y  $\tau$  es el tiempo requerido para un 50 % de avance (min).

Actualmente se observado que estos modelos matemáticos son equivalentes entre sí. Por lo que pueden ser representados globalmente mediante la ecuación [45]:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(a - bt)} \quad (22)$$

Donde los parámetros “a” y “b” para cada modelo están descritos en la Tabla 2.5.

**Tabla 2.4** Parámetros a y b de la ecuación generalizada. Adaptado de [45]

Modelo	Parámetros	
Bohart – Adams	$a = \frac{k_{BA} N_o H}{u}$	$b = k_{BA} C_o$
Thomas	$a = \frac{k_T q_o M}{Q}$	$b = k_T C_o$
Yoon - Nelson	$a = k_{YN} \tau$	$b = k_{YN}$

Otro aspecto a considerar es que muchas curvas experimentales son asimétricas, pudiendo deberse a la aparición temprana de contaminantes en el efluente (leaking) o debido a que el efluente se acerca lentamente a la saturación de la columna (tailing). Ya que los modelos tradicionales no se pueden ajustar de manera adecuada a estos comportamientos es que puede haber estimaciones incorrectas de los tiempos de ruptura y de saturación [45]. Para poder mejorar el ajuste en los tres modelos es que se colocan las expresiones en términos logarítmicos, quedando de la siguiente forma:

Modelo Bohart – Adams:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(k_{BA} * \ln(\frac{N_o * H}{u}) - k_{BA} * \ln(C_o * t))} \quad (23)$$

Modelo de Thomas:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(k_T * \ln(\frac{q_o * M}{Q}) - k_T * \ln(C_o * t))} \quad (24)$$

Modelo de Yoon – Nelson:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN} * \ln(\tau) - k_{YN} * \ln(t))} \quad (25)$$

### 2.3.2 Escalamiento

El escalamiento consiste en llevar un proceso desde su escala de investigación hasta una escala industrial [46].

Para el dimensionamiento de las columnas de lecho fijo se debe tener en cuenta que las operaciones en lecho fijo están influenciadas por el equilibrio (isotermas, capacidad), cinética (coeficientes de difusión y convección) e hidráulica (retención de líquido, geometría y mal distribución). La efectividad de la operación de una columna de lecho fijo depende principalmente de su desempeño hidráulico el cual puede verse afectado por la mala distribución del flujo [47]. Para evitar la mala distribución de flujo se sugieren seguir las siguientes analogías geométricas [48]:

$$\frac{H}{D} > 5 \quad (26)$$

$$\frac{D}{d_p} \geq 12 - 30 \quad (27)$$

$$\frac{H}{d_p} \geq 50 - 150 \quad (28)$$

Donde: D es el diámetro de la columna y  $d_p$  es el diámetro del adsorbente.

El escalamiento de las columnas de lecho fijo sigue el principio de similaridad que indica: “La configuración espacial y temporal de un sistema físico está determinada por las relaciones de las magnitudes dentro del propio sistema y no dependen del tamaño ni de la naturaleza de las unidades en las cuales se miden esas magnitudes” [46].

Primeramente, se aplica la similaridad geométrica con el objetivo de determinar el diámetro y la altura de la columna a mayor escala, de acuerdo a la siguiente expresión [46]:

$$\frac{H_{lab}}{D_{lab}} = \frac{H_{pil}}{D_{pil}} \quad (29)$$

Posteriormente se aplica la similaridad cinemática, utilizando el concepto de correspondencia de velocidades, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{Q_{lab}}{D_{lab}^2} = \frac{Q_{pil}}{D_{pil}^2} \quad (30)$$

## 2.4 Materiales adsorbentes

### 2.4.1 Cáscara de arroz

La cáscara de arroz también conocida como chala es obtenida a partir del beneficiado en el proceso de producción del arroz y constituye el 24 % del grano de arroz. Generalmente es utilizada para la cama de aves, como sustrato en plantas o como combustible para las secadoras en los ingenios arroceros [49].

En Bolivia el departamento de Santa Cruz es el principal productor de arroz con el 70 % de la producción total, seguido de los departamentos de Beni (11 %) y La Paz (8,5 %) [50]. La producción de arroz con cáscara en Bolivia en el año 2021 fue de 550.182 ton/año según lo reportado por el Instituto Nacional de Estadística (INE) y su distribución por departamentos se encuentra en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.5** Producción de arroz en Bolivia por departamento

<b>Departamento</b>	<b>Superficie cultivada (Ha)</b>	<b>Producción (Ton)</b>
Santa Cruz	123.282	396.484
Beni	38.842	122.878
La Paz	7.384	14.037
Cochabamba	6.374	11.839
Pando	2.289	3.833
Tarija	346	723
Chuquisaca	228	388

El municipio de Santa Rosa del Sara es el que produce la mayor cantidad de arroz en el departamento de Santa Cruz que corresponde al 26% mientras que el municipio de San Pedro produce cerca al 8% de acuerdo a los datos del INE.

La cáscara de arroz es un adsorbente prometedor debido a propiedades como su estructura granular, insolubilidad en agua, estabilidad química y es un material accesible. La composición general de la cáscara de arroz se encuentra descrita en la Tabla 2.7

**Tabla 2.6** Composición típica de la cáscara de arroz. Adaptado de [51]

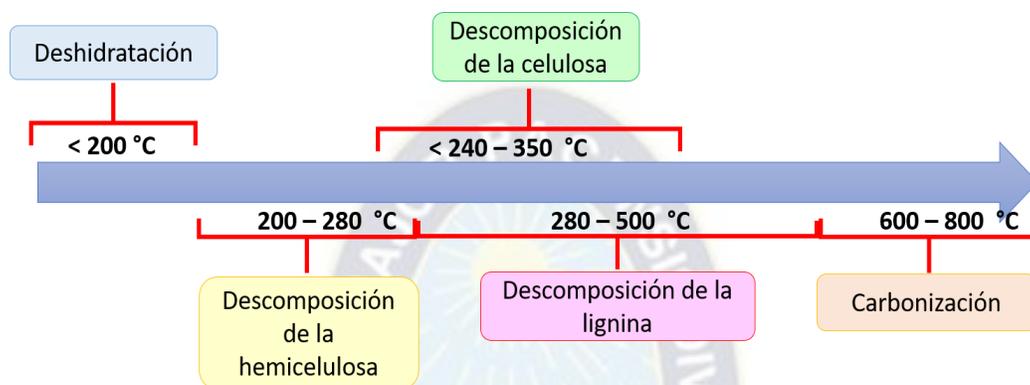
<b>Composición</b>	<b>%</b>
Celulosa	31,12
Hemicelulosa	22,48
Lignina	22,34
Cenizas minerales	13,87
Agua	7,86
Extractivos	2,33
<b>Análisis químico de la ceniza mineral</b>	
SiO <sub>2</sub>	93,19
K <sub>2</sub> O	3,84
MgO	0,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,78
CaO	0,74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58

La cáscara de arroz ha sido empleada como precursor para la elaboración de varios adsorbentes como el carbón activado, biochar, sílice, hidrogel entre otros [52]. Generalmente se emplea la ceniza de la cáscara de arroz como adsorbente debido a que contiene más del 95 % de sílice, alta porosidad y elevada área superficial [53].

La cáscara de arroz ha sido empleada para el tratamiento de diversos contaminantes como cobre, plomo, cromo hexavalente, cadmio, verde de malaquita, zinc, manganeso y fluoruro [53]. En cuanto a la remoción de fluoruro se presentó que la cáscara de arroz tiene una capacidad máxima de adsorción de 4,32 mg/g [54] y el biochar de cáscara de arroz de 1,856 mg/g donde la adsorción se debe únicamente a la atracción electrostática [55].

### 2.4.2 Biochar

El biochar es un material rico en carbón producido durante la descomposición termoquímica de la biomasa en ausencia de oxígeno [56], presenta muchas propiedades como su gran área superficial, abundancia en grupos funcionales, elevada capacidad de intercambio iónico y estructura estable [7]. Existen diversas tecnologías para la producción del biochar siendo la pirólisis la más usada en donde se trabajan a temperaturas en el rango de 300 a 700 °C. Durante la descomposición térmica de la biomasa ocurren las etapas indicadas en la Figura 2.9.



**Figura 2.9** Etapas de la descomposición de la biomasa a través del proceso pirolítico. Adaptado de [57]

El biochar ha sido empleado para tratar diversos contaminantes acuosos, tanto orgánicos como inorgánicos, debido a sus propiedades como área superficial, distribución de tamaño de poro y grupos funcionales los cuales dependen del material de partida y de las condiciones de operación (temperatura, tiempo de pirólisis, rampa de calentamiento) [7].

Por lo general, al trabajar a altas temperaturas ( $> 500$  °C) se incrementa el área superficial y la aromaticidad haciendo que el biochar sea más estable e ideal para el tratamiento de contaminantes orgánicos, mientras que al trabajar a temperaturas más bajas ( $< 500$  °C) se presenta mayor contenido de grupos funcionales de oxígeno pudiendo el biochar tratar contaminantes inorgánicos [7]. Dependiendo del tipo de contaminante a tratar se pueden realizar modificaciones a la estructura del biochar:

**Modificación física.** El biochar se somete a una gasificación controlada a elevadas temperaturas lo que mejora el área superficial, volumen de poro y estructura porosa. También puede emplearse vapor de agua como agente oxidante para aumentar la cantidad de grupos funcionales de oxígeno [7].

**Modificación química.** El biochar o la materia prima es impregnado con agentes químicos como ácidos (HCl,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ), bases (KOH, NaOH) y oxidantes ( $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ) [7]. También se pueden emplear sales metálicas ( $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $FeCl_3$ ) u óxidos metálicos (CaO, MgO, MnO,  $Fe_2O_3$ ) debido a que el biochar suele carecer de elementos metálicos en su estructura [58].

### 2.4.3 Aluminio

La alúmina y los compuestos basados en aluminio presentan una habilidad única para la adsorción selectiva del fluoruro debido a la estabilidad termodinámica entre el ion fluoruro y el aluminio [59].

La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se obtiene industrialmente mediante el proceso Bayer, el cual se basa en la extracción de compuestos de aluminio, partiendo de minerales como la bauxita, empleando hidróxido de sodio a una temperatura entre 200 y 240 °C a altas presiones para formar hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) el cual es calcinado para obtener óxido de aluminio. La alúmina activada se obtiene por descomposición térmica de los hidróxidos de aluminio a una temperatura entre 250 y 900 °C [60].

La alúmina activada es normalmente empleada como adsorbente para tratar el fluoruro presente en aguas. Se ha reportado que la capacidad de adsorción de la alúmina activada es de 1,450 mg/g a pH neutro, sin embargo, no es suficiente por sí sola para la desfluorización debido al estrecho rango de pH de operación y la poca presencia de sitios activos para la quimisorción [61], por lo que se suelen realizar algunas modificaciones como lavado en ácido, tratamientos térmicos o dopado con metales como el manganeso. Algunos materiales basados en alumina para el tratamiento de aguas contaminadas con fluoruro se encuentran descritos en la Tabla 2.8.

**Tabla 2.7** Adsorbentes basados en alúmina

Adsorbente	Condiciones de operación	Capacidad de adsorción [mg/g]	Referencia
Alúmina activada	[F <sup>-</sup> ] = 2,5 - 14 mg/l pH = 7 Dosis = 4 g/l	1,450	[62]
Carbón activado impregnado con alúmina	[F <sup>-</sup> ] = 1 - 50 mg/l pH = 6,1 Tiempo = 3 horas Dosis = 4 g/l	2,86	[63]
Grafito expandido modificado con alúmina amorfa	[F <sup>-</sup> ] = 5 mg/l pH = 3 - 7 Tiempo = 120 min Dosis = 4 g/l	1,18	[64]
Alúmina hidratada recubierta con óxido de manganeso	[F <sup>-</sup> ] = 10 - 70 mg/l pH = 5,2 Dosis = 1 g/l	7,09	[65]
Nanopartículas de Alúmina	[F <sup>-</sup> ] = 0 - 30 mg/l pH = 5,4 Tiempo = 60 min Dosis = 0,5 g/l	9,16	[66]
Alúmina activada con ácido	[F <sup>-</sup> ] = 27 - 968 mg/l pH = 6,5 Tiempo = 3 horas Dosis = 14 g/l	69,52	[67]

**“REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO  
DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON  
ALUMINIO”**

# **3. METODOLOGÍA**

The logo of the Universidad del Valle is a large, semi-transparent watermark in the background. It features a central emblem with a sun, mountains, and a river, surrounded by the text "UNIVERSITAS VALLEJOR PACENSIS DIVI ANDREAE" and a ribbon with a cross and stars.

Martínez Paredes Giancarla Ximena

**Tutor:** PhD. Luis G. López Nina

### 3. METODOLOGÍA

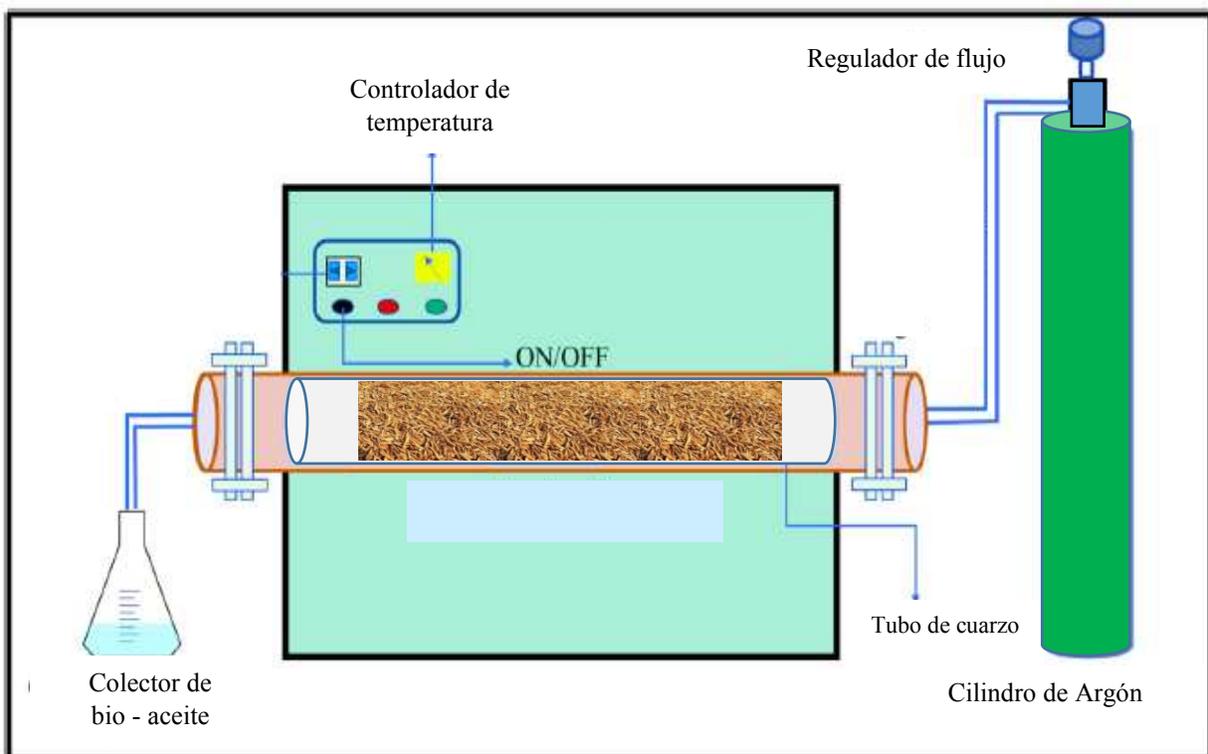
#### 3.1 Preparación del adsorbente

La cáscara de arroz se obtuvo de los vendedores de sustratos para plantas. Se lavaron las cáscaras de arroz con abundante agua, al menos 3 veces hasta que se eliminen las impurezas, luego se secaron en una estufa a 80 °C por 24 horas.

La obtención del biochar modificado con aluminio (BC-Al) se realizó empleando la metodología descrita en [10]. Se puso en contacto 100 g de cáscara de arroz con 300 ml de una solución 0,71 M de  $AlCl_3$  por un tiempo de 48 horas para luego ser llevadas a secar a una estufa a 70 °C.

Finalmente, la materia prima pre-tratada se cargó en un tubo de borosilicato sellado en ambos extremos con lana de cuarzo, esto con el objetivo de evitar el desbordamiento de la materia prima (Ver Figura 3.2). Posteriormente la mezcla se sometió a un proceso de pirólisis en un horno marca ChengYi CHY -1200, a una temperatura de 400 °C por un tiempo de 39 min a una rampa de calentamiento de 7 °C/min y a un flujo de 1 l/min de argón en un sistema como se observa en la Figura 3.1.

Para la obtención del biochar de cáscara de arroz sin modificar (BC) se trabajaron a las mismas condiciones de pirólisis descritas anteriormente, omitiendo el paso de la impregnación de las cáscaras de arroz con la solución de  $AlCl_3$ .



**Figura 3.1** Diagrama esquemático de reactor de pirólisis programable. Adaptado de [55]



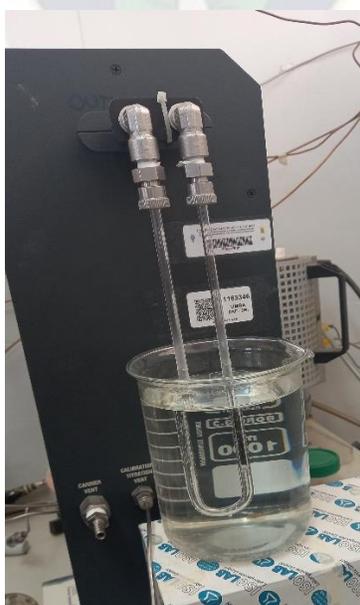
**Figura 3.2** Materia prima cargada en horno de pirólisis.

## 3.2 Caracterización del biochar

### 3.2.1 Área superficial

La determinación del área superficial se realizó empleando la metodología ASTM D6556-14, la cual se basa en la evaluación de la cantidad de nitrógeno adsorbido por muestras carbonosas a la temperatura del nitrógeno líquido, trabajando a distintas presiones parciales de nitrógeno gaseoso [68].

Se empleó un equipo Quantachrome ChemBET con un detector de termoconductividad (TCD) de un cromatógrafo de gases DANI, conectado en línea. La muestra fue pesada y depositada en un portamuestras en forma de U como se observa en la Figura 3.3



**Figura 3.3** Análisis de área superficial

La muestra se sometió previamente a un proceso de degasificación en donde se calentó hasta 200 °C a una rampa de 10 °C/min y se mantuvo a esa temperatura por 30 min.

La obtención de la isoterma de adsorción en la región BET se desarrolló mediante el registro del proceso de adsorción y desorción de nitrógeno a distintas presiones relativas que van de 0,10 a 0,35, las cuales fueron fijadas por medio de la mezcla de helio y nitrógeno en concentraciones diferentes, mediante el uso de controladores de flujo másico.

El proceso de adsorción se realizó sumergiendo el portamuestras en nitrógeno líquido de forma que se obtuvo una pérdida en la señal registrada en el TCD a consecuencia de la condensación del nitrógeno sobre las paredes del adsorbente. De esta forma se obtuvo la cantidad adsorbida de nitrógeno por el adsorbente a una determinada presión relativa.

En el proceso de desorción el portamuestras se sumergió en agua a temperatura ambiente, lo que hizo que las moléculas de nitrógeno se desorban, generando un aumento en las señales del TCD, permitiendo la cuantificación de la cantidad de nitrógeno desorbido por el adsorbente a una determinada presión relativa.

Las señales generadas por el TCD fueron tratadas mediante el software OriginPro 2017 para hallar el volumen desorbido de nitrógeno por masa de muestra y de esta forma realizar el correspondiente tratamiento matemático.

La cuantificación del área superficial se realizó trabajando en la región lineal de la isoterma (adsorción en monocapa). El procedimiento de linealización de datos se realizó en función a la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{(c - 1)}{cV_m} \cdot \frac{P}{P_o} + \frac{1}{cV_m} \quad (31)$$

Donde: V es el volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de muestra (ml/g), P es la presión manométrica (kPa), P<sub>o</sub> es la presión de saturación del vapor de nitrógeno (kPa), V<sub>m</sub> es el volumen adsorbido a cobertura monocapa y c es la constante BET.

La ecuación (26) puede ser representada de forma lineal de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Y = A + BX \quad (32)$$

En donde se grafica  $\frac{P}{P_o}$  en el eje “X” y  $\frac{P}{V(P_o - P)}$  en el eje “Y” trabajando con valores en el eje “X” que van desde 0,10 a 0,35 (región lineal BET).

Finalmente, el área superficial específica se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Area\ superficial \left[ \frac{m^2}{g} \right] = 4,35 * V_m \quad (33)$$

Donde:

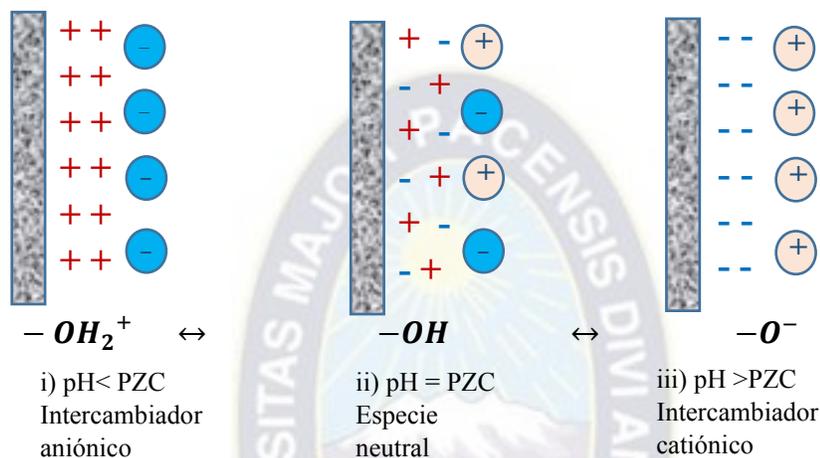
$$V_m = \frac{1}{A + B} \quad (34)$$

El valor de 4,35 se refiere al área ocupada por 1 cm<sup>3</sup> de nitrógeno.

### 3.2.2 Punto de cero carga (PZC)

El PZC define las condiciones de la solución, principalmente el pH, al cual la densidad de cargas positivas es igual a la densidad de cargas negativas, por lo que la carga total de la partícula es cero [69].

Cuando el pH de la solución es mayor al del PZC la partícula está cargada negativamente, mientras que a pH menores al PZC la carga de la partícula es positiva (Ver Figura 3.4).



**Figura 3.4** Representación visual de la protonación/desprotonación en la superficie de los adsorbentes. Adaptado de [70]

Para la determinación del PZC de las muestras BC y BC-Al se empleó el método de la deriva de pH [70]. Se registró primeramente el valor del pH<sub>inicial</sub> de una solución 0,01 M de NaCl ajustándose entre valores de 2 a 10 utilizando HCl o NaOH 0,1 M. Posteriormente se añadieron 0,5 g de adsorbente a 20 ml de la solución en un vaso de precipitados tapado y agitado por 24 horas. El pH<sub>final</sub> fue medido y se realizó una gráfica de pH<sub>final</sub> vs pH<sub>inicial</sub>. El pH al cual la curva intercepta con la recta pH<sub>inicial</sub> = pH<sub>final</sub> es el PZC.

Las lecturas de pH se realizaron con un pHmetro portátil marca Oakton.

### 3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) permite observar la morfología de materiales orgánicos e inorgánicos en una escala de nanómetros a micrómetros mediante el uso de un haz de electrones enfocado y altamente energético el cual escanea la superficie de la muestra. El rango de ampliación del dispositivo va de 5x a 300000x [71].

El detector EDS (por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray) trabaja en conjunto con el SEM y permite identificar los elementos inorgánicos presentes en la muestra, para ello esta se irradia con electrones que dan como resultado la emisión de rayos X los cuales se traducen en picos espectrales característicos de los elementos inorgánicos presentes.

Las muestras BC y BC-Al fueron llevadas a ser analizadas en la Universidad Mayor de San Simón, en un microscopio electrónico de barrido usando un haz de 15 kV y las imágenes se recolectaron usando electrones secundarios con un aumento entre 300x y 92000x.

### 3.3 Ensayos de adsorción de fluoruro

Las pruebas de adsorción a nivel batch se realizaron empleando frascos de polietileno con tapa de 30 y 50 ml de capacidad y la agitación se realizó empleando agitadores magnéticos. (Ver Figura 3.5)



Figura 3.5 Sistema de adsorción – pruebas a nivel batch

#### 3.3.1 Preparación de la solución madre de $F^-$ y de las soluciones estándar

Se preparo una solución madre 100 ppm de fluoruro empleando NaF marca J.T. Baker con una pureza del 99,6 %. La cantidad necesaria de reactivo necesaria para la preparación de la solución madre fue:

$$0,1 \text{ l sol} \times \frac{1 \text{ g } F^-}{1 \text{ l sol}} \times \frac{42 \text{ g de NaF}(p)}{19 \text{ g } F^-} \times \frac{100 \text{ g NaF}(i)}{99,6 \text{ g NaF}(p)} = 0,222 \text{ [g NaF]}$$

Las soluciones estándar de fluoruro que fueron empleadas para la construcción de la curva de calibración y para las posteriores pruebas de adsorción se prepararon por dilución de la solución madre de fluoruro.

#### 3.3.2 Técnica SPADNS

Se empleo un espectrofotómetro UV-VIS, trabajando a una longitud de onda de 575 nm y se emplearon los kits de reactivos HI93739-01 de la marca HANNA los cuales sirven para la determinación colorimétrica del fluoruro en rango alto (0 a 20 mg/l).

El kit de reactivos se encuentra conformado por un reactivo A (que contiene el complejo en base a zirconio) y un reactivo B (se encarga de acidificar la solución).

Para la medición de las concentraciones fue necesario realizar una curva de calibración, a partir de soluciones estándar que van desde una concentración de 0 a 10 mg/l de fluoruro y se recopilaron datos de Absorbancia Vs concentración de fluoruro.



**Figura 3.6** Determinación colorimétrica de fluoruro – Técnica SPADNS

### 3.3.3 Estudio del efecto del pH

La influencia del pH en la remoción del fluoruro empleando el biochar modificado (BC-AI) se estudió trabajando a las condiciones indicadas en la Tabla 3.1:

**Tabla 3.1** Pruebas experimentales – Efecto del pH

Parámetro	Valor	unidad
Concentración de $F^-$	10,00	mg/l
Dosis de biochar	3,33	g/l
Tiempo de contacto	24	h
Velocidad de agitación	150	rpm
pH (variable)	2	-
	7	-
	10	-
Remoción $F^-$ (respuesta)	?	%

Cada una de las pruebas se realizó por triplicado trabajando con un volumen de 30 ml de solución de fluoruro regulando el pH empleando soluciones de HCl 0,1 M o NaOH 0,1 M. Se tomaron alícuotas de 1 ml que se sometieron a filtración por gravedad usando papel filtro Whatman grado 4 para posteriormente analizar la concentración de fluoruro mediante la técnica SPANDS.

### 3.3.4 Estudio del efecto de la dosis de adsorbente

La influencia de la dosis de adsorbente (BC – AI) en la remoción de fluoruro se estudió trabajando a las condiciones indicadas en la Tabla 3.2:

**Tabla 3.2** Pruebas experimentales – Efecto de la dosis de biochar

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>unidad</b>
Concentración de $F^-$	10,00	mg/l
Tiempo de contacto	24	h
pH	$7,00 \pm 0,2$	-
Velocidad de agitación	150	rpm
	0,10	
Dosis de biochar (variable)	1,50	g/l
	3,33	
Remoción $F^-$ (respuesta)	?	%

Cada prueba se realizó por triplicado con un volumen constante de 30 ml de la solución de fluoruro, variando la masa de BC-Al de tal forma que se obtengan las dosis indicadas en la Tabla 3.2. Una vez pasado el tiempo de contacto se procedió a la filtración y análisis de concentración de fluoruro.

### 3.3.5 *Estudio del efecto del tiempo de contacto*

Para determinar el tiempo de equilibrio de los adsorbentes obtenidos (BC y BC-Al) se realizó la medición del porcentaje de fluoruro removido a distintos tiempos de contacto que van desde los 30 min hasta las 30 horas.

Cada prueba se realizó por triplicado, poniendo en contacto 0,167 g de adsorbente con 50 ml de solución de 10 mg/l de  $F^-$ , trabajando a un pH de  $7,00 \pm 0,20$  y a una velocidad de agitación de 150 rpm. Se tomaron alícuotas de 0,5 ml cada cierto tiempo sometándose a filtración y posterior lectura de la concentración de fluoruro.

Mediante estas pruebas también se determinó la cinética de adsorción del BC-Al empleando el software OriginPro 2017, ajustándolo a los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

### 3.3.6 *Estudio del efecto de la concentración inicial*

Se emplearon las muestras BC y BC-Al, trabajando a las condiciones de operación indicadas en la Tabla 3.3:

**Tabla 3.3** Pruebas experimentales – Efecto de la concentración inicial

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>unidad</b>
Tiempo de contacto	24	h
pH	$7,00 \pm 0,20$	-
Dosis de biochar	3,33	g/l
Velocidad de agitación	150	rpm
Concentración de $F^-$ (variable)	3 - 20	mg/l
Remoción $F^-$ (respuesta)	?	%

Las pruebas se realizaron por triplicado, trabajando con un volumen constante de 30 ml de solución, variando la concentración inicial de fluoruro según lo indicado en la Tabla 3.3. Se prosiguió con la filtración y lectura de la concentración de fluoruro.

Con los resultados se determinó la isoterma de adsorción del BC-Al mediante el uso del software OriginPro 2017, ajustando los datos experimentales a los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich – Peterson y SIPS.

### 3.3.7 Pruebas de regeneración del adsorbente

El ciclo de adsorción – desorción inicia con 1 g del BC-Al nuevo tratando 300 ml de una solución con una concentración de 10 mg/l de  $F^-$  por un tiempo de 24 horas y a un pH de  $7,00 \pm 0,20$ . Una vez terminada la adsorción se continúa con la desorción del  $F^-$ , sometiendo al adsorbente a un proceso de regeneración siguiendo la metodología propuesta en [15] donde se filtró el BC-Al y se lavó varias veces con agua destilada. Posteriormente, el BC-Al se puso en contacto con 50 ml de solución 0,1 M de NaOH durante un tiempo de 3 horas a 30 °C y a una velocidad de agitación de 150 rpm. Luego, el adsorbente entró en contacto con 50 ml de solución de HCl 0,1 M bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. Finalmente, se lavó con agua destilada y fue llevado a una estufa a 100 °C durante 24 horas. Las lecturas de la concentración de  $F^-$  se realizaron al finalizar la adsorción. Se ejecutaron 4 ciclos de adsorción – desorción.

### 3.3.8 Influencia de iones coexistentes

Se estudió el efecto que tienen los iones  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$  en la remoción del fluoruro. Se prepararon 4 soluciones de 100 mg/l de cada uno de los iones a estudiar. La concentración de fluoruro en cada solución fue de 10 mg/l y fueron tratadas con una dosis de BC-Al de 3,33 g/l a un pH de  $7,00 \pm 0,20$  por un tiempo de 24 horas para finalmente ser filtradas y analizadas mediante la técnica SPADNS.

### 3.3.9 Pruebas con solución sintética simulando la matriz de agua real

Se preparó una solución que presenta las características de las aguas subterráneas del municipio de San Pedro (Ver Tabla 3.4):

**Tabla 3.4** Parámetros fisicoquímicos del agua de pozo del municipio de San Pedro – Santa Cruz. Adaptado de [6]

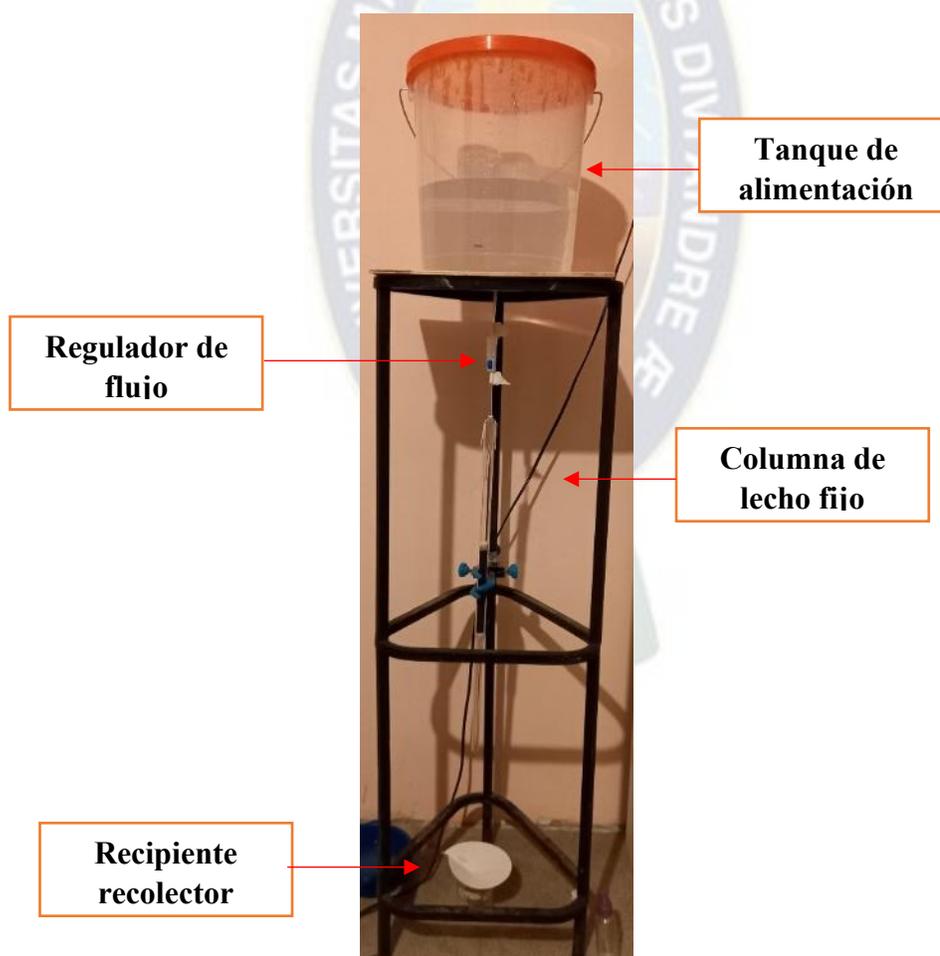
Parámetro	Valor	Unidad
pH	8,3	-
Conductividad específica	1189	$\mu S/cm$
Bicarbonatos	275,6	mg/l
Cloruros	8,4	mg/l
Fluoruros	6,4	mg/l
Sulfatos	21,2	mg/l
Fosfatos	0,6	mg/l
Nitratos	1,3	mg/l

Se realizaron tres pruebas, poniendo en contacto la solución sintética con 3,33 g/l de BC-Al durante un tiempo de contacto de 24 horas, trabajando a un pH ácido y a una velocidad de agitación de 150 rpm, luego se siguió con la respectiva filtración y lectura de la concentración de  $F^-$ .

### 3.3.10 Pruebas en sistema continuo

El sistema a nivel laboratorio fue montado como se observa en la Figura 3.7, conformado de un tanque de alimentación de 10 litros conteniendo la solución de fluoruro. El tanque está conectado a un regulador de flujo el cual se encarga de dosificar controladamente la solución de fluoruro que pasa de forma descendente a través de la columna.

La columna está conformada por un tubo de cuarzo de 1,65 cm de diámetro y 40 cm de largo sujetado al soporte mediante pinzas metálicas, además esta empacada con una fina capa de algodón en ambos extremos del lecho de BC-Al. Finalmente, la toma de muestra se realiza a la salida de la columna en el recipiente recolector.



**Figura 3.7** Sistema de adsorción – pruebas a nivel continuo

Para el dimensionamiento de la columna se siguieron las analogías geométricas propuestas en [48] de forma que se evite la mala distribución del flujo.

Se realizaron 4 pruebas, variando la altura de lecho y el caudal de alimentación trabajando a las condiciones descritas en la Tabla 3.5.

En todas las pruebas se realizó la toma de muestra, midiendo la concentración de fluoruro a la salida de la columna, a distintos tiempos de contacto, por medio de la técnica SPADNS.

Con los datos generados y mediante el empleo del software OriginPro 2017 se pudieron construir las curvas de rupturas y el ajuste de los datos experimentales al modelo logarítmico de Thomas.

**Tabla 3.5** Pruebas experimentales – Sistema continuo

<b>Parámetro</b>	<b>símbolo</b>	<b>valor</b>	<b>unidad</b>
Caudal (variable)	Q <sub>1</sub>	2,16	ml/min
	Q <sub>2</sub>	10,65	
Altura del lecho (variable)	H <sub>1</sub>	13,5	cm
	H <sub>2</sub>	28,5	
Concentración inicial F <sup>-</sup>	Co	7,5	mg/l
Diámetro partícula	d <sub>p</sub>	250	μm

Se realizó el escalamiento para cada una de las pruebas indicadas en la Tabla 3.5 siguiendo los criterios de similitud geométrica y cinemática, tal y como se indica en las ecuaciones (29) y (30).

**“REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO  
DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON  
ALUMINIO”**



# **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Martínez Paredes Giancarla Ximena

**Tutor:** PhD. Luis G. López Nina

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Determinación del rendimiento de pirólisis

El rendimiento de producto obtenido de la pirólisis de cáscara de arroz se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{m_{\text{producto final}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \% \quad (35)$$

Los rendimientos obtenidos para el biochar de cáscara de arroz sin modificar (BC) y el biochar de cáscara de arroz modificado con aluminio (BC-Al) fueron de 45,42 % y 46,07 %, respectivamente. Se puede apreciar que el rendimiento del BC-Al fue ligeramente mayor al BC, esto puede deberse a que la descomposición de la cáscara de arroz durante la pirólisis fue levemente inhibida por el aluminio que cubre la superficie del biochar [72].

### 4.2 Caracterización del biochar

#### 4.2.1 Determinación del área superficial

Siguiendo la norma ASTM D6556 – 14 para la determinación del área superficial por adsorción de nitrógeno se obtuvieron las Figuras 4.1 y 4.2 que corresponden a las gráficas BET del BC y BC-Al respectivamente.

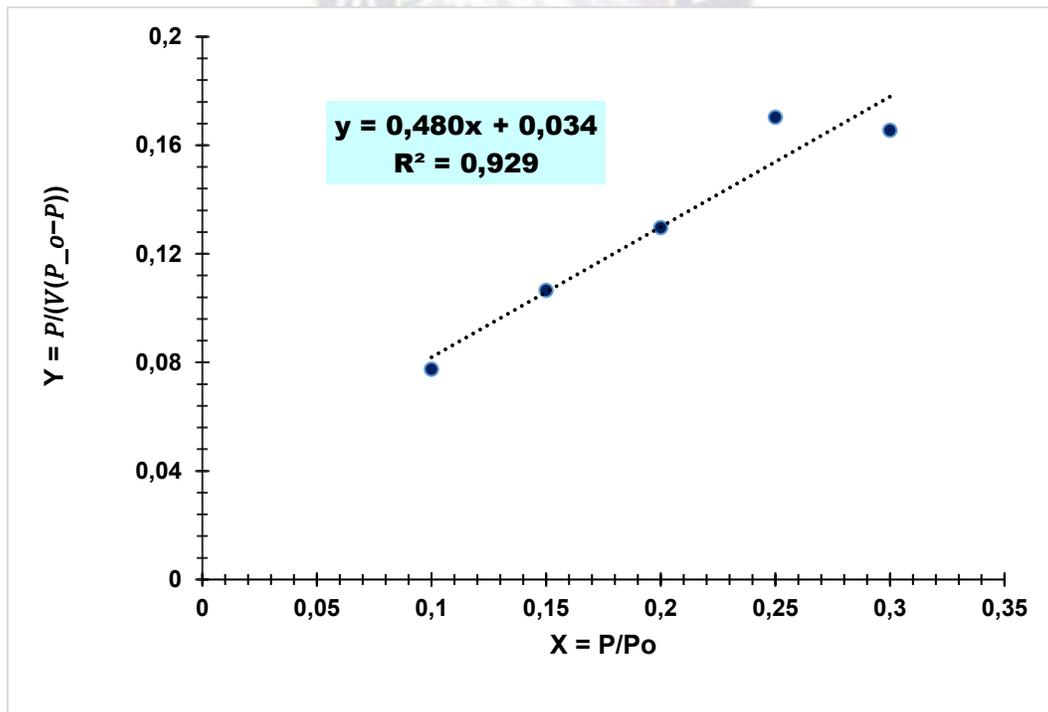
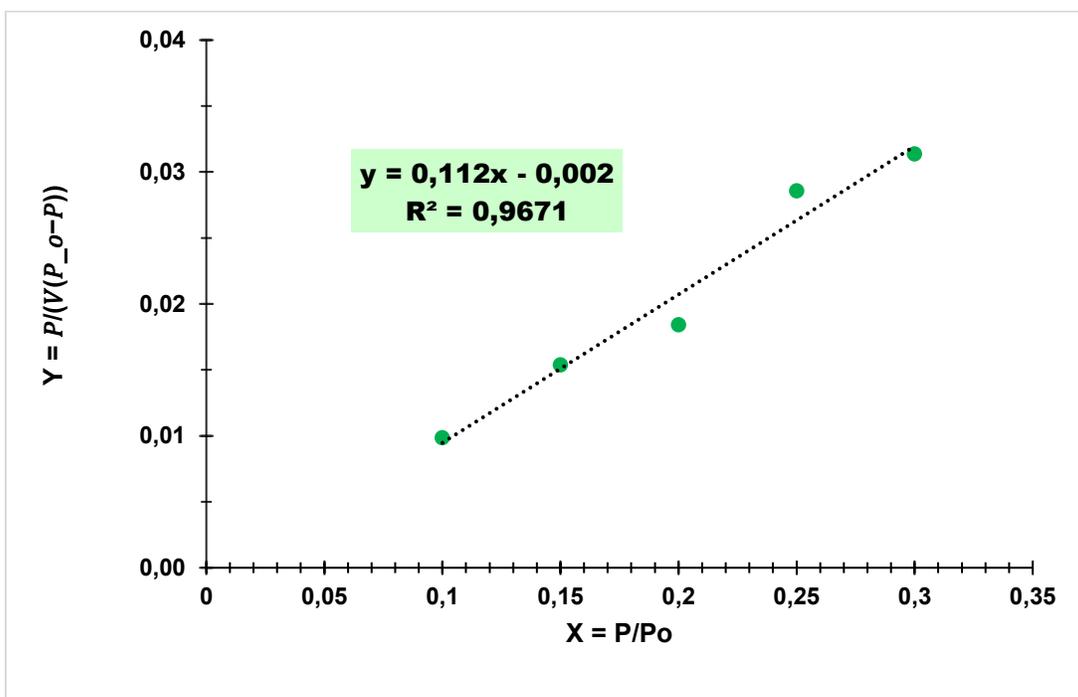


Figura 4.1 Recta B.E.T – Biochar de cáscara de arroz (BC)



**Figura 4.2** Recta B.E.T – Biochar de cáscara de arroz modificada con aluminio (BC-Al)

De acuerdo a las ecuaciones (33) y (34) se determinó el área superficial del BC y BC-Al tal y como se observa en la Tabla 4.1

**Tabla 4.1** Determinación del área superficial

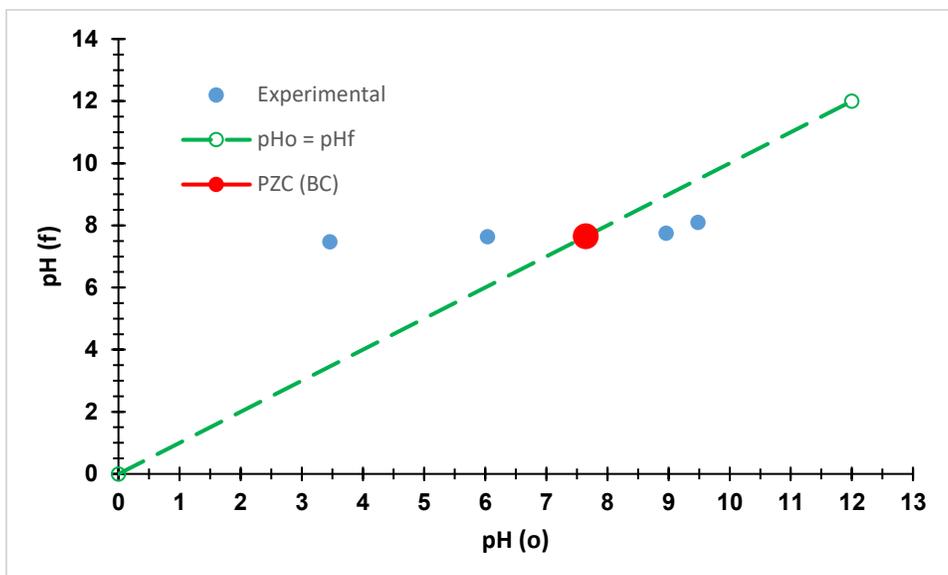
Muestra	A	B	R <sup>2</sup>	V <sub>m</sub>	Área superficial [m <sup>2</sup> /g]
BC	0,034	0,480	0,929	1,946	8,47 ± 1,35
BC-Al	-0,002	0,112	0,967	9,047	39,35 ± 2,70

La adición de aluminio favorece en el aumento del área superficial, lo cual también ocurre en [11,73]. Esto se debe a que el hidrato de AlCl<sub>3</sub> es precursor del AlOOH el cual actúa como agente activante durante la pirólisis, además de que el agua de los hidratos de AlCl<sub>3</sub> se libera a altas temperaturas de operación por lo que se contribuye al enriquecimiento de la estructura porosa del biochar.

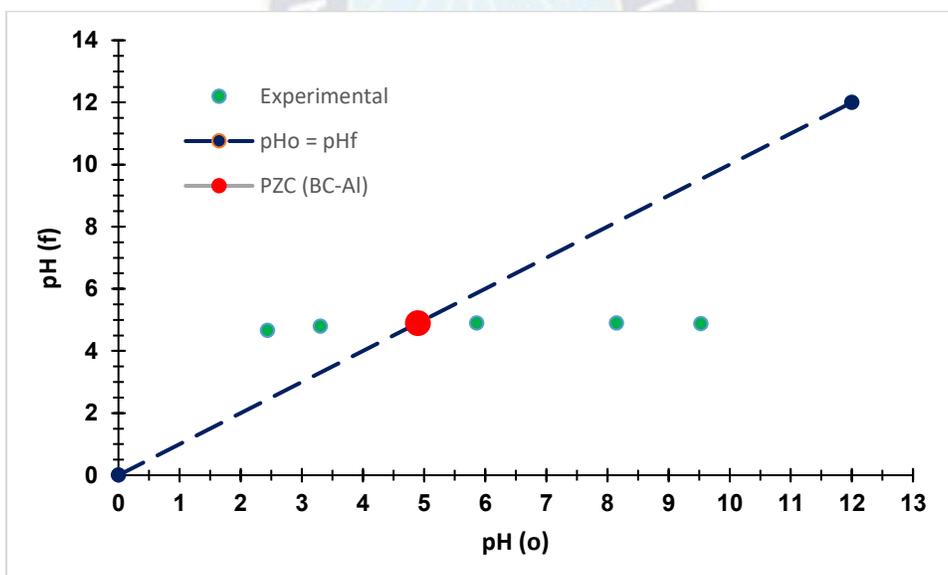
El área superficial obtenida del BC- Al es mayor en comparación a la lograda por [10], reportando 7,43 m<sup>2</sup>/g bajo las mismas condiciones de pirólisis, variando únicamente la materia prima (residuos de comida).

#### 4.2.2 Determinación del Punto de cero carga (PZC)

Se generan las Figuras 4.3 y 4.4 para la determinación del PZC del BC y BC-Al respectivamente.



**Figura 4.3** Determinación del PZC – Biochar de cáscara de arroz (BC)



**Figura 4.4** Determinación del PZC – Biochar de cáscara de arroz modificado con aluminio (BC-Al)

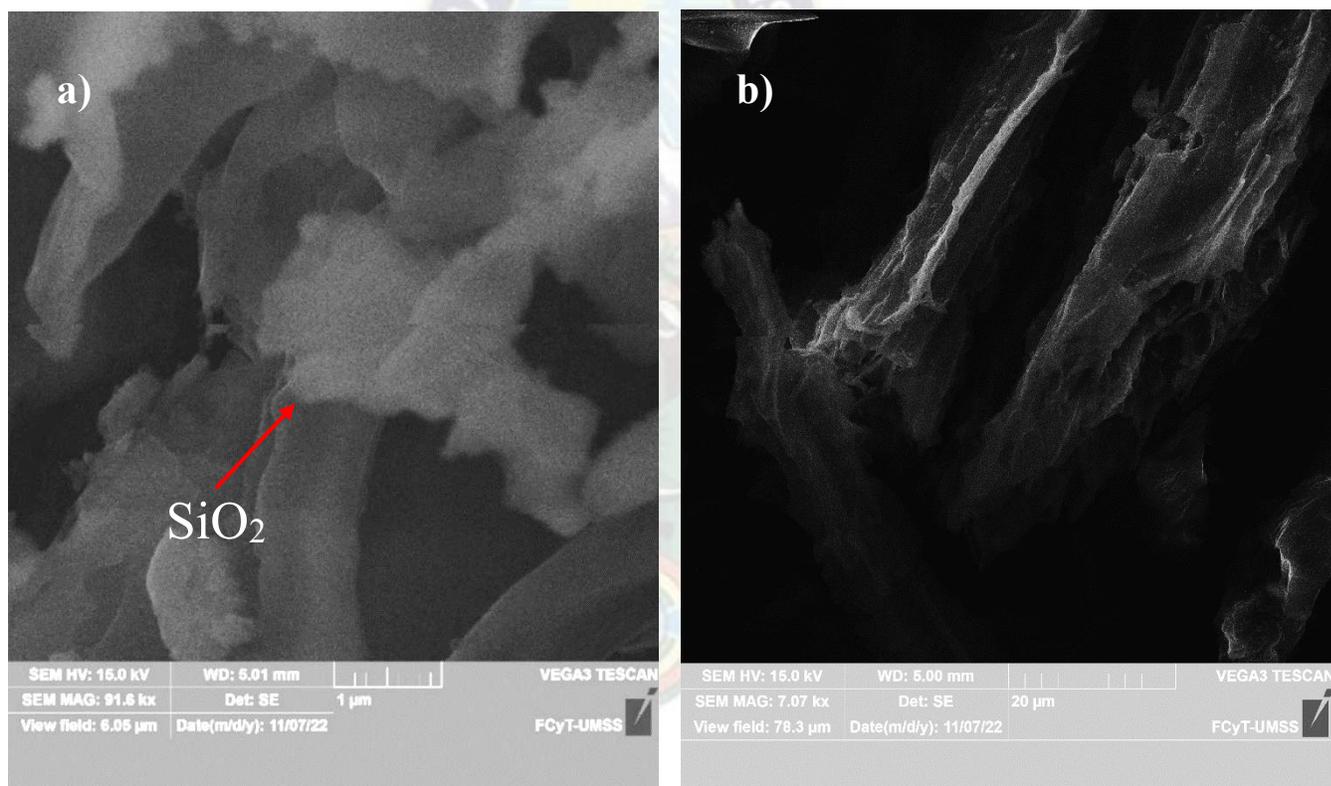
Los valores obtenidos del PZC para el BC y BC-Al son 7,65 y 4,90 respectivamente. Se observa que la adición de  $AlCl_3$  disminuye el PZC del BC - Al, esto se debe principalmente a la presencia del ion  $Cl^-$ , ya que se ha reportado en el trabajo de [74] que el PZC de la alúmina disminuye de un valor de 8,00 a 4,80 por la presencia del cloruro.

La disminución del PZC hace que el BC-Al favorezca la remoción de contaminantes aniónicos (como el fluoruro) a pH menores a 4,90 debido a que el adsorbente está cargado positivamente a ese rango de pH.

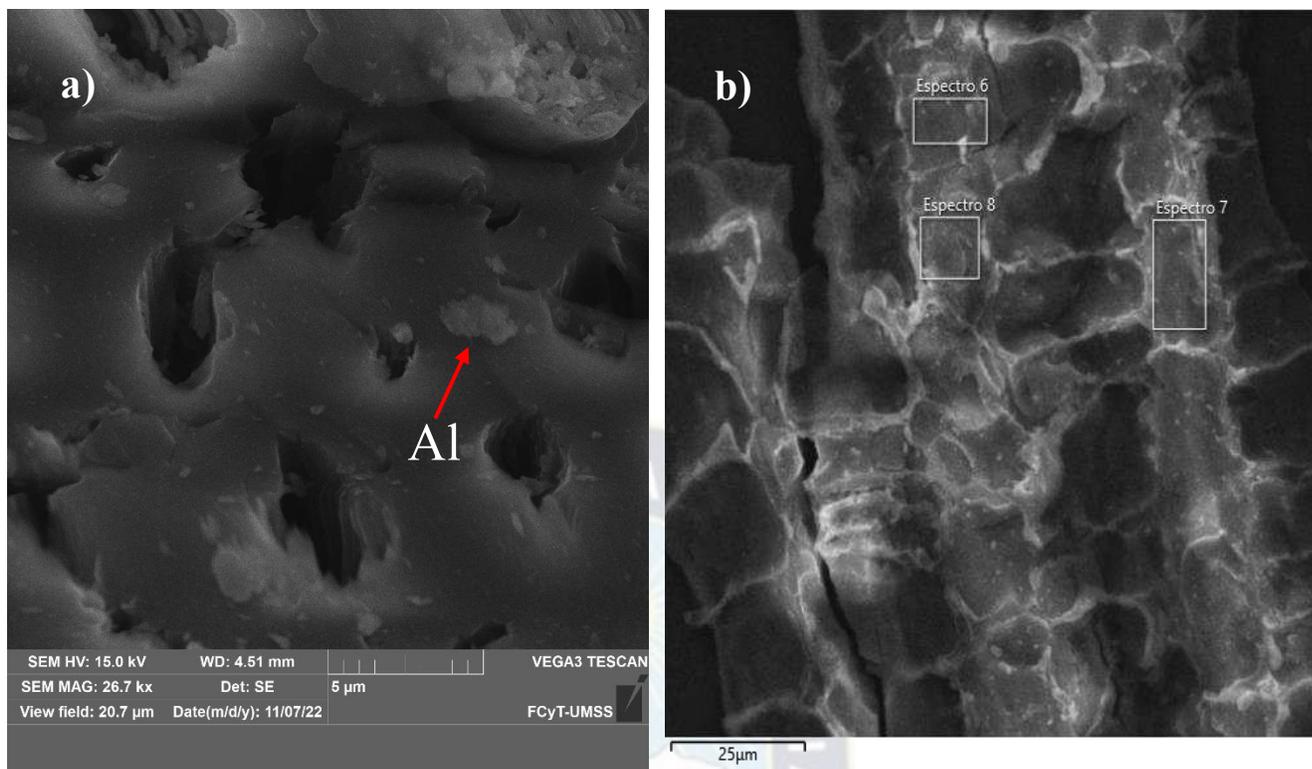
#### 4.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 4.5 muestra que el BC presenta alto contenido de SiO<sub>2</sub> que se encuentra presente en forma de protuberancias (Figura 4.5 a). El BC presenta una superficie lisa, poco porosa y con la presencia de hendiduras como grietas (Figura 4.5 b), similar a la encontrada en [75]. El análisis mediante EDS confirma la presencia de SiO<sub>2</sub> debido a que estos dos elementos se encuentran en mayor porcentaje atómico (Ver Tabla 4.2).

La Figura 4.6 muestra que el BC-Al presenta una mayor estructura porosa en comparación al BC, además de que se puede identificar en la superficie nódulos en forma de escamas que pueden deberse a la fijación del aluminio (Figura 4.6 a). En la Figura 4.6 b se muestra el mapeo elemental que se realizó sobre el BC-Al mediante el EDS.



**Figura 4.5** SEM – Biochar de cáscara de arroz (BC)



**Figura 4.6** SEM – Biochar de cáscara de arroz modificado con Al (BC-Al)

La Tabla 4.2 reporta el análisis EDS para el BC y BC-Al. La modificación de la cáscara de arroz con el  $AlCl_3$  hace que se disminuya el contenido de silicio lo cual puede deberse a la influencia del cloro de acuerdo a la siguiente reacción [76]:



Además de que se puede verificar la fijación del aluminio en la superficie del BC-Al.

**Tabla 4.2** Composición elemental expresada en porcentajes atómicos del BC y BC-Al

Muestra	% O	% Si	% C	% Al	% Cl	% K
BC	49,7	28,6	21,6	-	-	0,2
BC-Al	28,3	15,5	52,7	2,6	0,7	0,2

El resumen de los resultados obtenidos de la caracterización se encuentra en la Tabla 4.3.

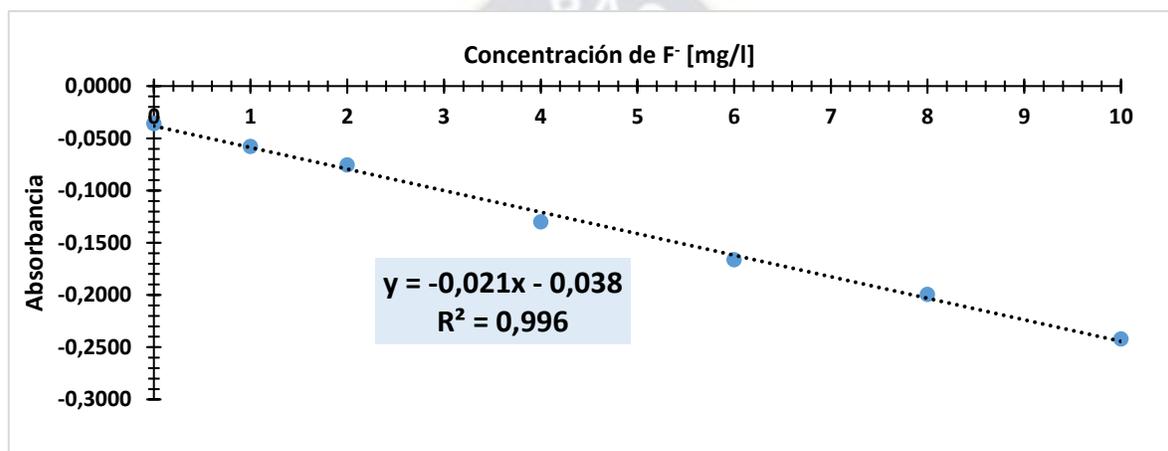
**Tabla 4.3** Caracterización del BC y BC-Al

Material	Rendimiento de pirólisis	Área superficial [m <sup>2</sup> /g]	PZC	% Al
BC	45,42 %	8,47 ± 1,35	7,65	-
BC-Al	46,07 %	39,33 ± 2,70	4,90	2,6

### 4.3 Ensayos de adsorción para remoción de fluoruro

#### 4.3.1 Elaboración de la curva de calibración – técnica SPADNS

Se presenta en la Figura 4.7 la recta de calibración obtenida para la determinación de la concentración de fluoruro mediante la técnica SPADNS.



**Figura 4.7** Absorbancia Vs Concentración de  $F^-$

La recta obtenida tiene una tendencia lineal con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0,996. Por lo tanto, la concentración de fluoruro “[ $F^-$ ]” en función a la absorbancia “Abs” esta expresada de acuerdo a la ecuación:

$$[F^-] = 1,85 - 48,54 * Abs \quad (37)$$

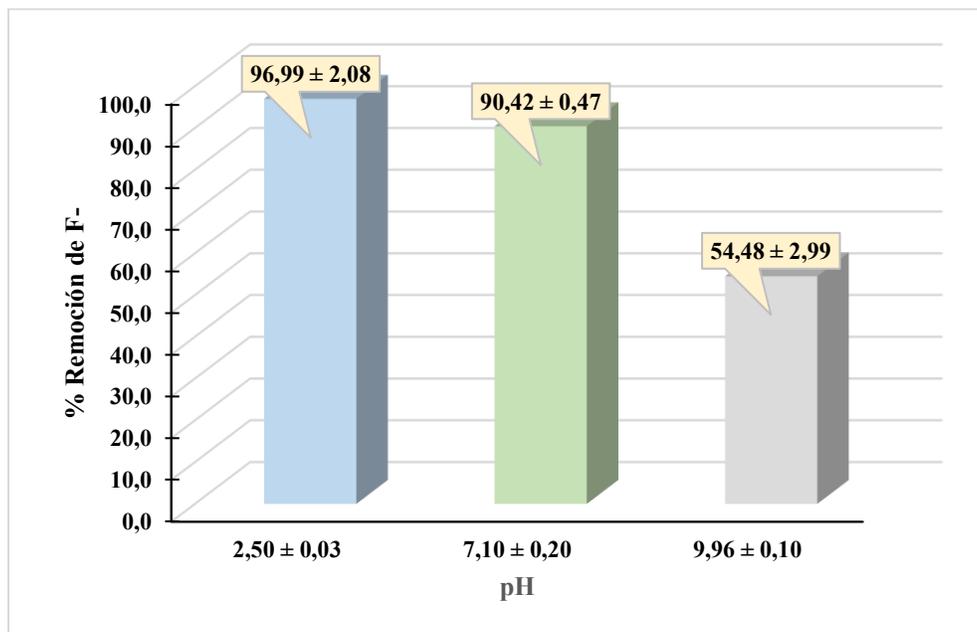
La pendiente negativa es característica de esta técnica, debido a que la absorbancia disminuye a medida que la concentración de fluoruro aumenta.

#### 4.3.2 Efecto del pH

El pH de la solución juega un rol importante en la adsorción ya que este altera la carga superficial [21] y los sitios activos en la superficie de los adsorbentes [9]. Por tal motivo, se estudió el efecto del pH de la solución en el porcentaje de remoción de fluoruro, trabajando en condiciones ácidas, neutras y básicas.

La Figura 4.8 muestra que el porcentaje de remoción de fluoruro va disminuyendo a medida que el pH aumenta, logrando remociones mayores al 90 % cuando se trabaja a pH ácido y

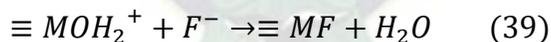
neutro, siendo la máxima remoción lograda de 96,99 % a pH de 2,50 y disminuyendo a 54,48 % a pH básico.



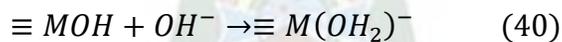
**Figura 4.8** Efecto del pH de la solución en la remoción de fluoruro

La interacción entre el fluoruro con los óxidos metálicos hidratados de acuerdo al pH se puede representar con las siguientes ecuaciones [77]:

En medio ácido:



En medio neutro y básico:



En donde M representa al ion metálico ( $Al^{+3}$ ).

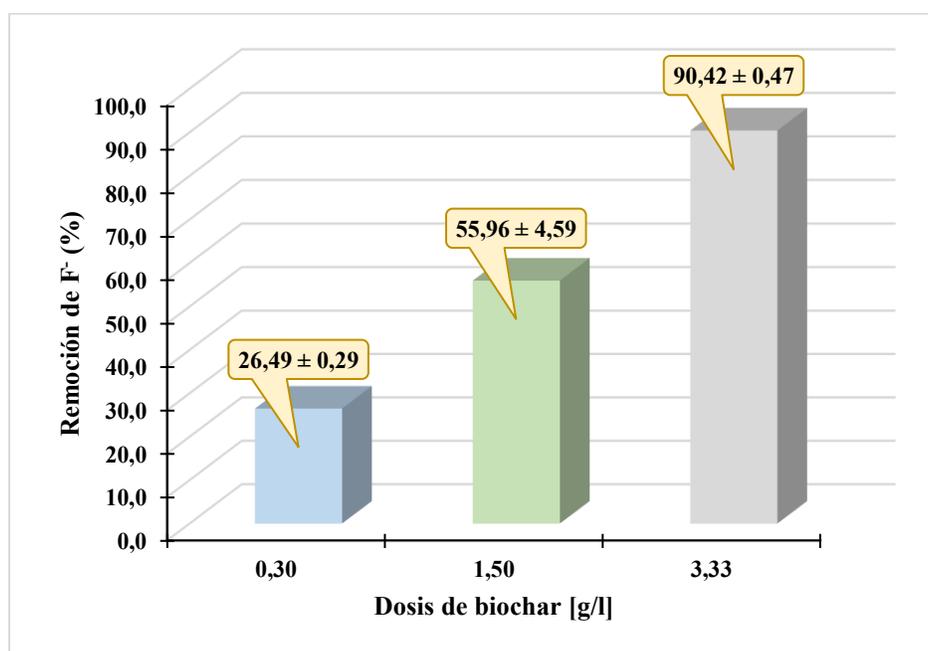
En medio ácido, de acuerdo a la ecuación (39), se observa la atracción electrostática que existe entre el material cargado positivamente y el anión fluoruro, además de contemplarse una disminución en los  $H^+$ . Dicha situación se corroboró experimentalmente debido a que se registro un aumento en el pH inicial de la solución de 2,50 a 4,15. Los resultados del PZC obtenidos también confirman este comportamiento ya que el BC-Al está cargado positivamente cuando se trabaja a pH menores a 4,90.

En medio neutro y básico, de acuerdo a la ecuación (40) y al PZC obtenido, existe repulsión electrostática hacia los iones fluoruro, a consecuencia de la carga negativa que adquiere el adsorbente, por lo que la adsorción disminuye.

### 4.3.3 Efecto de la dosis de adsorbente

El efecto de la dosis de adsorbente se presenta en la Figura 4.9, la cual indica que el porcentaje de remoción de fluoruro aumenta de 26,49 % a 90,42 % cuando la dosis de adsorbente aumenta de 0,30 g/l a 3,33 g/l.

Los resultados son acordes a lo reportado en bibliografía, donde se contempla que al aumentar la dosis de adsorbente se produce un aumento en el porcentaje de remoción de fluoruro a consecuencia del aumento en la disponibilidad de sitios activos [13, 19].



**Figura 4.9** Efecto de la dosis de adsorbente en la remoción de fluoruro

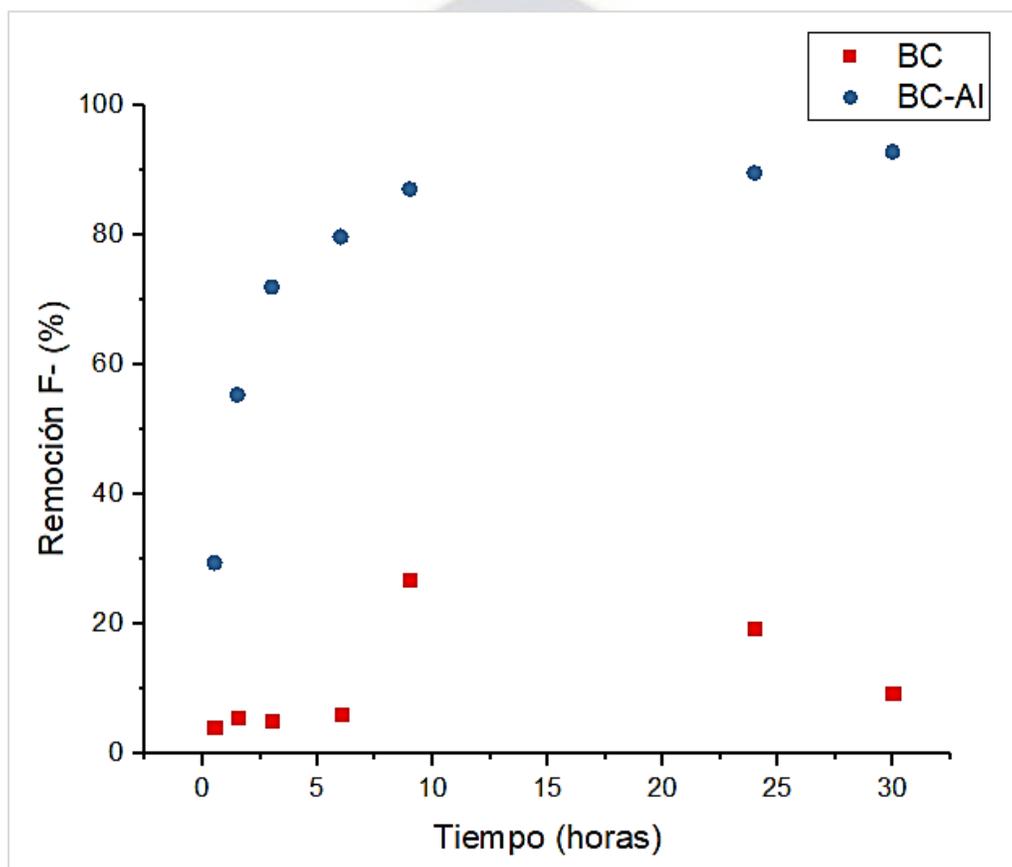
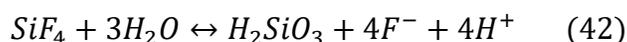
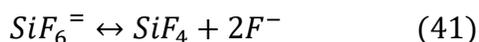
### 4.3.4 Efecto del tiempo de contacto

Para estudiar el efecto del tiempo en la adsorción de fluoruro se trabajó a un pH de  $7,00 \pm 0,20$  con una dosis de adsorbente de 3,33 g/l realizando la toma de muestra cada cierto tiempo hasta completar las 30 horas. De acuerdo a la Figura 4.10 el biochar modificado (BC-Al) logró remover aproximadamente el 30 % en un tiempo de 30 min a comparación del biochar de cáscara de arroz (BC) que logró remover 4 % en las mismas condiciones.

El máximo porcentaje de remoción del BC-Al fue de  $92,77 \% \pm 1,10 \%$  a las 30 horas, sin embargo, este empieza a llegar al equilibrio en un tiempo de 9 horas. A un inicio se logra un aumento en el porcentaje de remoción del fluoruro, esto debido a que hay mayor disponibilidad de sitios activos, además de que el gradiente de concentración del soluto es mayor, sin embargo, al pasar el tiempo, los sitios activos del adsorbente van disminuyendo, así como la concentración del fluoruro por lo que la adsorción se torna más lenta [13, 14].

En el caso del BC se aprecia que se llega al equilibrio transcurridas las 9 horas, logrando una remoción del  $26,93 \% \pm 3,32 \%$ , sin embargo, pasado este tiempo no se logra aumentar el porcentaje de remoción de fluoruro. Dicho comportamiento también fue alcanzado por [55]

al remover fluoruro empleando biochar de cáscara de arroz y por [54] al emplear cáscara de arroz pulverizada y triturada. Este comportamiento puede deberse a la elevada presencia de silicio en la cáscara de arroz, de forma que en la superficie del adsorbente pueden formarse complejos entre el silicio y el fluoruro, los cuales son inestables, ya que se ha reportado que estos complejos son totalmente disociados en medio acuoso, de acuerdo a las siguientes reacciones [78]:

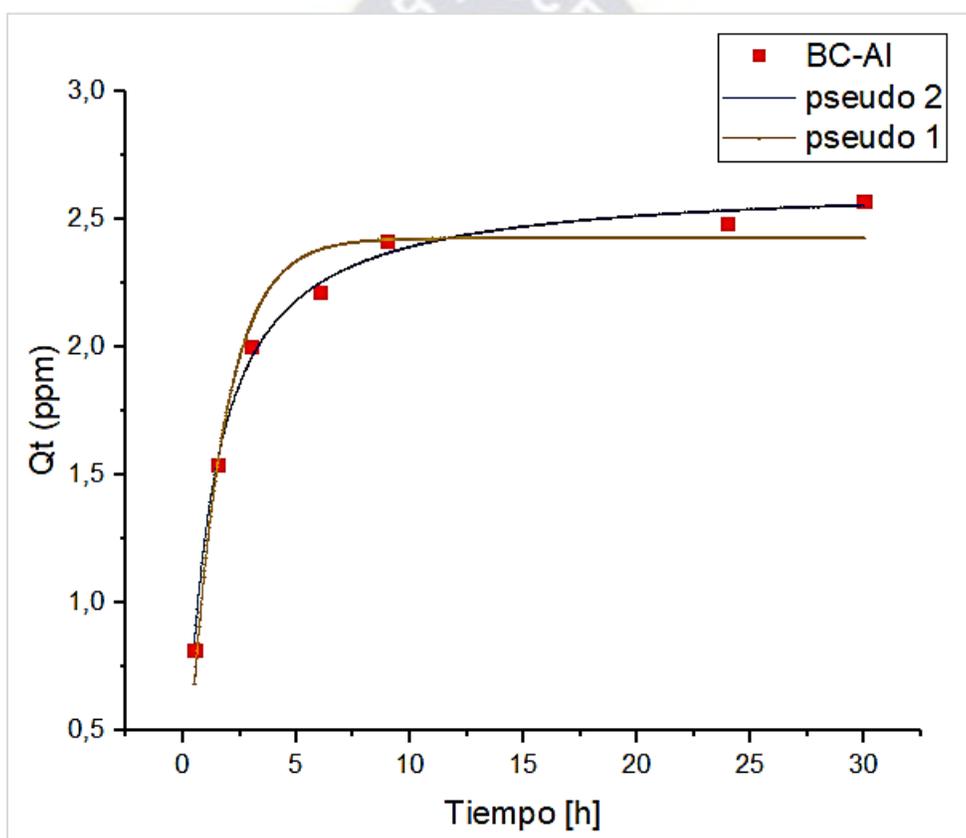


**Figura 4.10** Efecto del tiempo de contacto en la remoción de fluoruro

Para entender el comportamiento de la adsorción de fluoruro se emplearon los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. Los resultados obtenidos se expresan en la Tabla 4.4 y la Figura 4.11.

**Tabla 4.4** Ajuste de modelos cinéticos de adsorción para BC-Al

Pseudo - primer orden		
$k_1$ [1/h]	$q_t$ [mg/g]	$R^2$
$0,664 \pm 0,077$	$2,425 \pm 0,064$	0,967
Pseudo - segundo orden		
$k_2$ [g/mg h]	$q_t$ [mg/g]	$R^2$
$0,357 \pm 0,028$	$2,645 \pm 0,030$	0,996



**Figura 4.11** Cinética de adsorción – BC-Al

Se observa un mejor ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden, por lo que la adsorción de fluoruro en el BC-Al está controlada principalmente por la adsorción química.

#### 4.3.5 Efecto de la concentración inicial.

Para ver el efecto que tiene la concentración inicial de fluoruro en cuanto al porcentaje de remoción se varió el rango de concentración de 3 a 20 mg/l a  $\text{pH} = 7,00 \pm 0,20$  por un tiempo de 24 horas con una dosis de adsorbente de 3,33 g/l.

La Figura 4.12 muestra que al aumentar la concentración de 3 a 20 mg/l existe una disminución del porcentaje de remoción de fluoruro de 79,32 % a 70,80 % en el caso del BC-Al, mientras que en el caso del BC la disminución va de 25,82 % a 5,20 %.

La disminución en el porcentaje de remoción de fluoruro se debe a la disminución del número de sitios activos en la superficie del adsorbente al aumentarse la concentración de fluoruro [14].

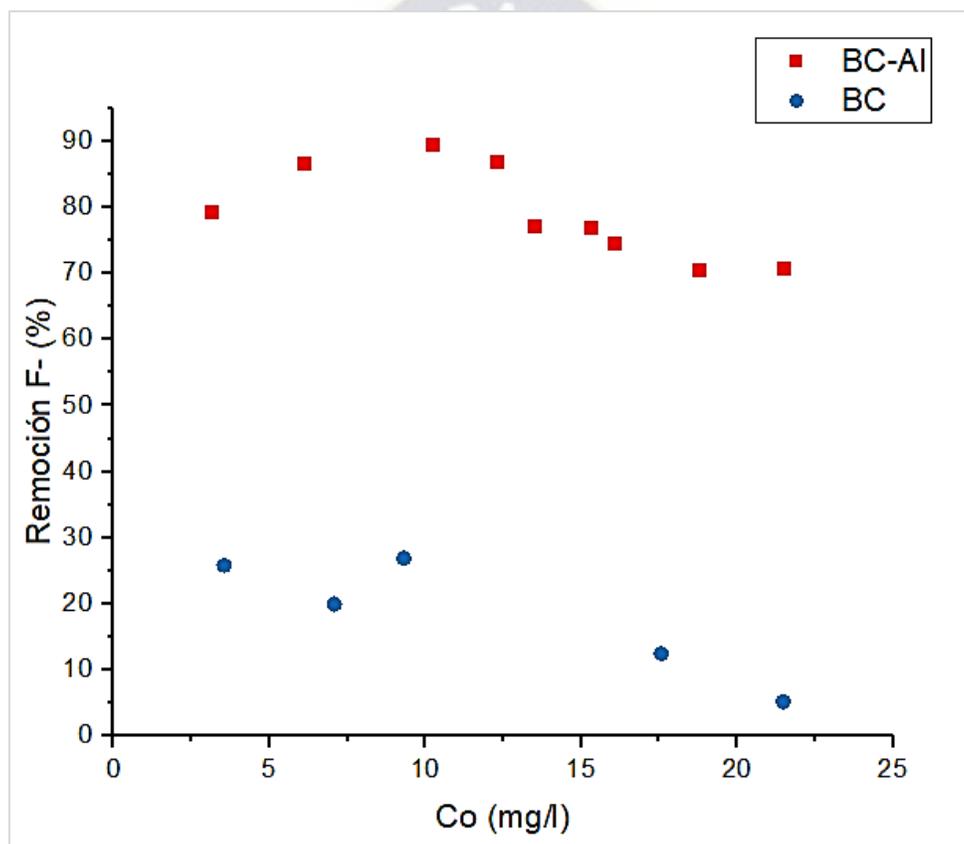
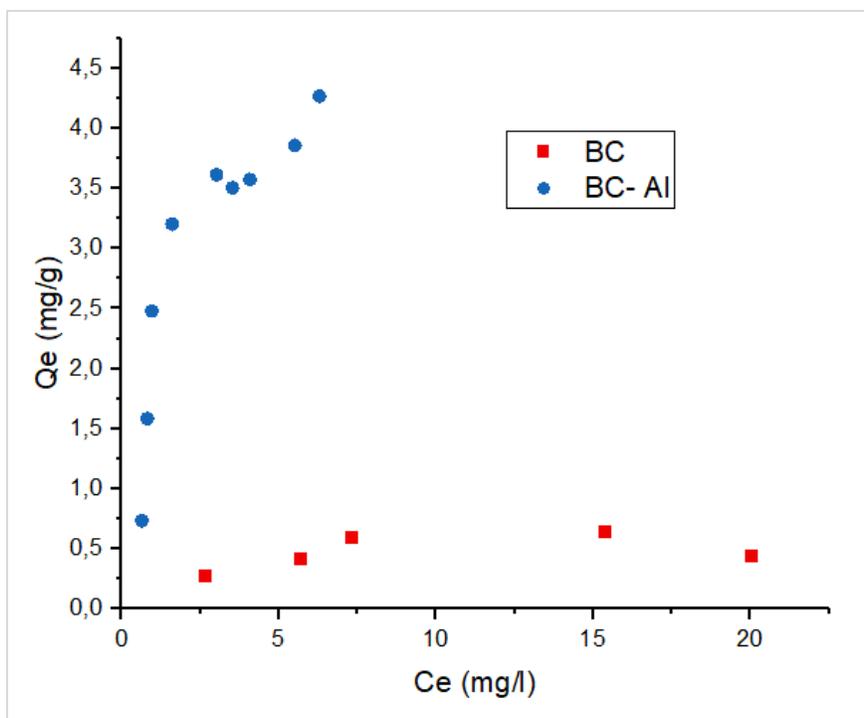


Figura 4.12 Efecto de la concentración inicial en la remoción de fluoruro

Se realizaron los estudios de las isotermas de adsorción, esto con el objetivo de describir la interacción entre el fluoruro con el BC-Al, además de evaluar la eficiencia del adsorbente.



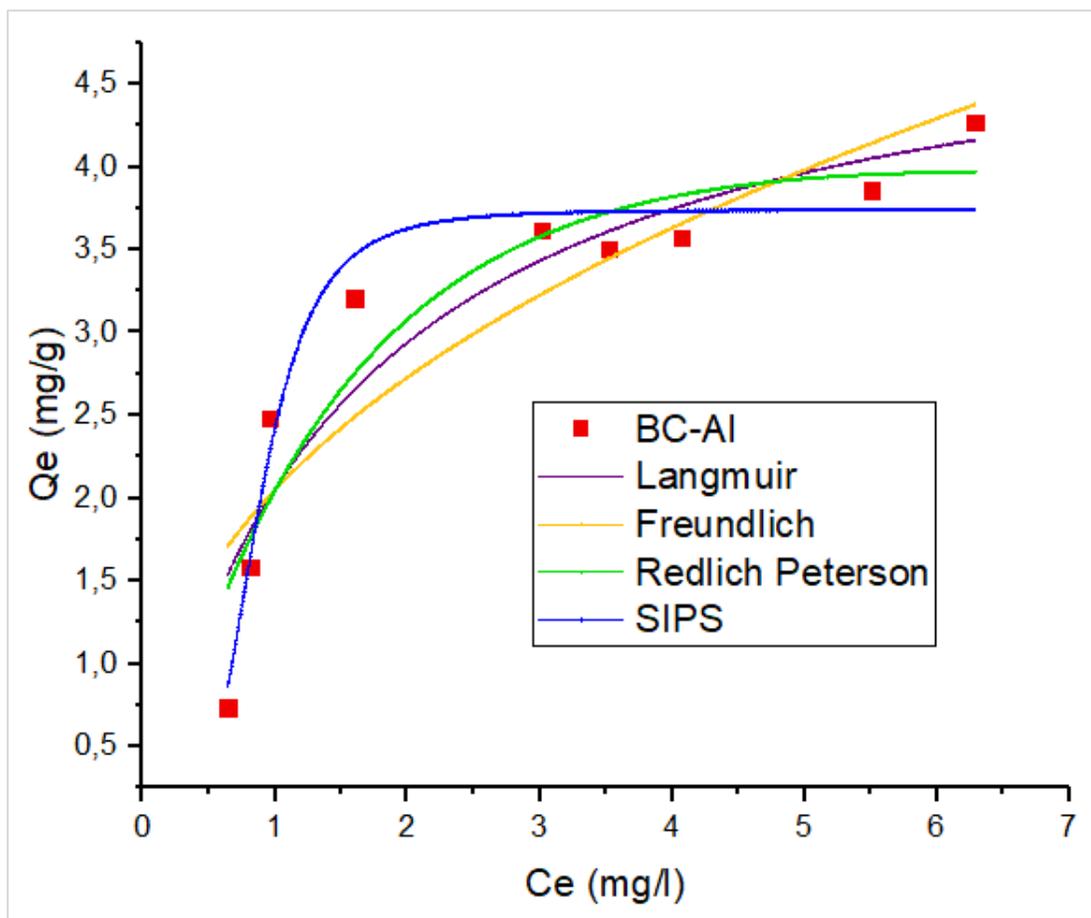
**Figura 4.13** Isotermas de adsorción - BC y BC-Al

Mediante el empleo del programa Origin y de acuerdo a la Figura 4.13 se determinó que la capacidad máxima de adsorción ( $q_{max}$ ) del BC fue de 0,64 mg/g la que es mucho menor en comparación con la obtenida a partir del BC-Al que fue de 5,16 mg/g.

El modelo de la isoterma de SIPS fue el que obtuvo un ajuste más adecuado en comparación con los otros modelos de isotermas como se observa en la Tabla 4.5 y en la Figura 4.14. Esto quiere decir que el proceso de adsorción, a concentraciones bajas, sigue el modelo de Freundlich, mientras que a una mayor concentración sigue el comportamiento del modelo de Langmuir, por lo que la adsorción es en monocapa. Este modelo es adecuado para predecir la adsorción en superficies heterogéneas.

**Tabla 4.5** Ajuste de modelos de isotermas de adsorción para BC-Al

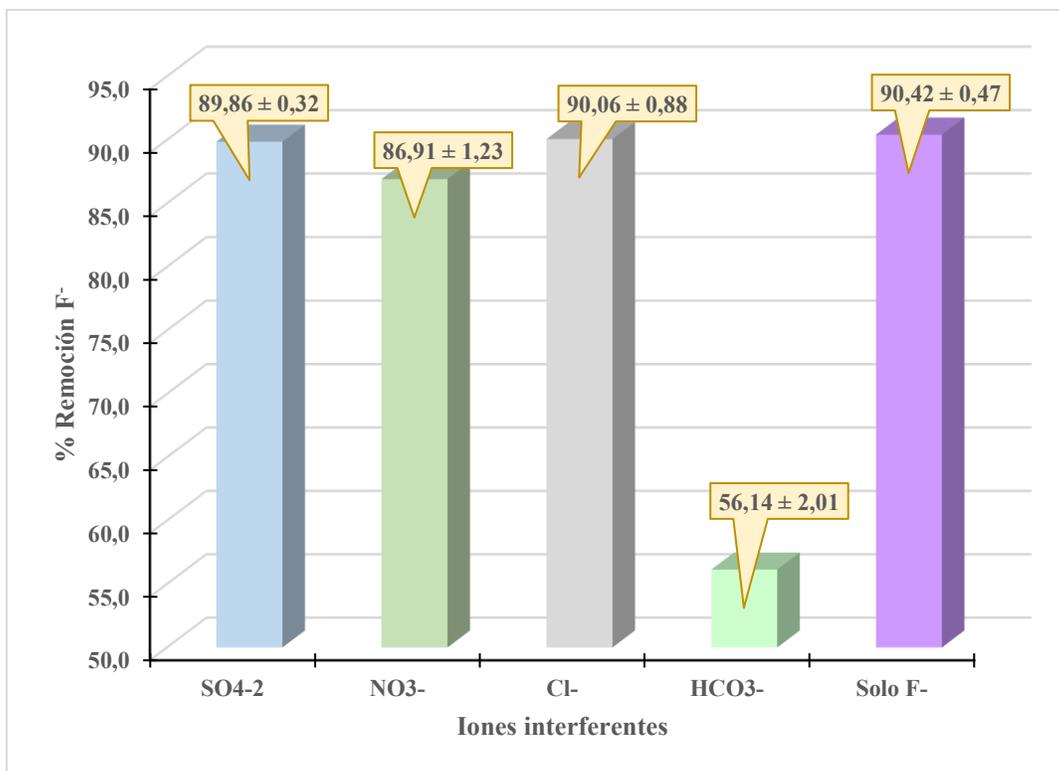
<b>Langmuir</b>	<b><math>q_{max}</math> [mg/g]</b>	<b><math>K_L</math> [l/mg]</b>	<b><math>R^2</math></b>	
		5,163 ± 0,592	0,660 ± 0,221	0,856
<b>Freundlich</b>	<b><math>K_F</math> [l<sup>1/n</sup> mg<sup>1-1/n</sup>/g]</b>	<b>n</b>	<b><math>R^2</math></b>	
		2,051 ± 0,522	2,428 ± 0,523	0,786
<b>Redlich Peterson</b>	<b><math>K_{RP}</math> [l/g]</b>	<b><math>\alpha_{RP}</math> [l/mg]</b>	<b>g</b>	<b><math>R^2</math></b>
		2,629 ± 0,887	0,287 ± 0,336	1,305 ± 0,450
<b>SIPS</b>	<b><math>q_{ms}</math> [mg/g]</b>	<b><math>K_s</math> [l<sup>ns</sup>/ mg<sup>ns</sup>]</b>	<b><math>n_s</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
		3,740 ± 0,133	1,836 ± 0,585	4,112 ± 1,162



**Figura 4.14** Ajuste de isotermas de adsorción de fluoruro – BC-Al

#### 4.3.6 Efecto de otros iones.

Se ha estudiado el efecto de iones como el  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , los cuales se encuentran presentes en las aguas reales. La concentración inicial de fluoruro fue de 10 mg/l y de los iones interferentes fue de 100 mg/l, el pH se reguló a 7, la dosis de BC-Al fue de 3,33 g/l y el tiempo de contacto fue de 24 horas. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 4.15.



**Figura 4.15** Efecto de iones interferentes en la remoción de fluoruro

Con respecto a la remoción de fluoruro, el  $\text{SO}_4^{-2}$  y el  $\text{Cl}^-$  son los que presentan menor influencia, el  $\text{NO}_3^-$  presenta un pequeño impacto negativo mientras que el  $\text{HCO}_3^-$  es el que presenta mayor influencia negativa, disminuyendo su porcentaje de remoción de 90,42 % a 56,14 %. Esto puede deberse al aumento del pH de la solución y a la competencia entre el fluoruro con los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{HCO}_3^-$  [9, 15, 19].

El efecto de los iones en orden es:  $\text{HCO}_3^- \gg \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{-2} > \text{Cl}^-$ .

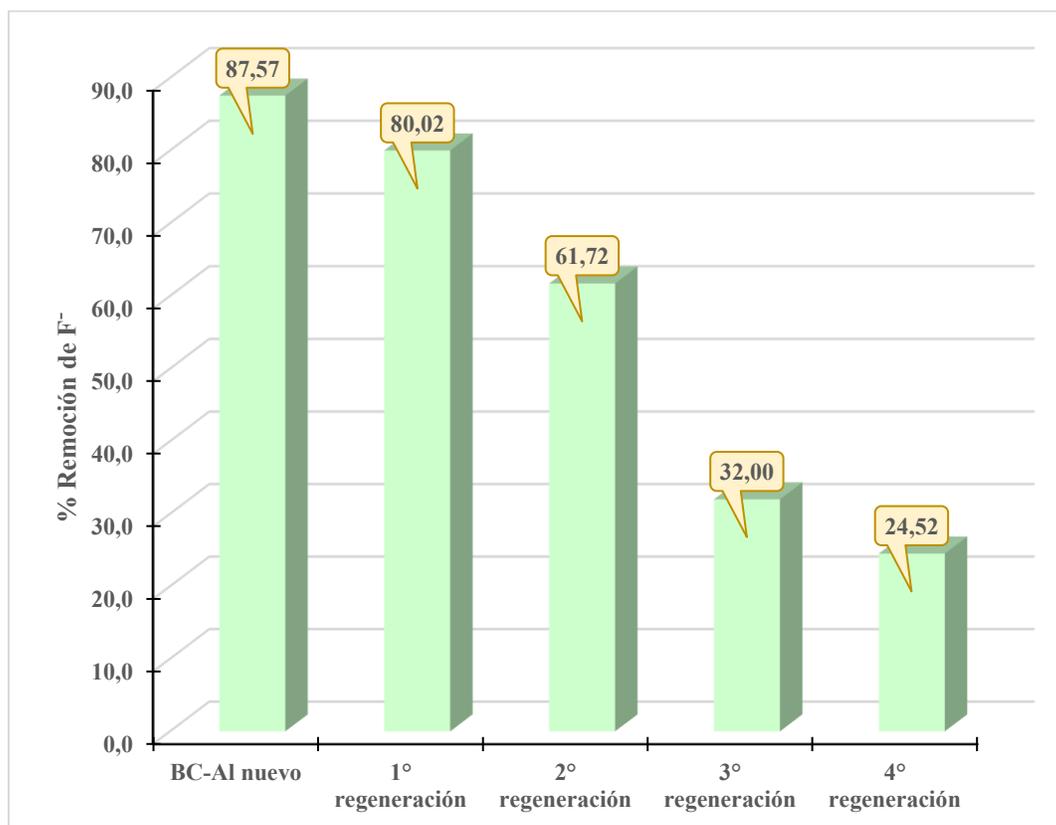
#### **4.3.7 Influencia de la matriz de agua subterránea del municipio de San Pedro.**

Se prepararon soluciones sintéticas con características de las aguas subterráneas del municipio de San Pedro – Santa Cruz de acuerdo a lo indicado en la Tabla 3.4.

Debido a que las aguas provenientes del municipio de San Pedro son ricas en bicarbonatos y como los bicarbonatos tienen un efecto negativo en la remoción de fluoruro es que se reguló el pH de las soluciones de análisis a 4,7 para disminuir la interferencia de los  $\text{HCO}_3^-$ . El agua fue tratada con una dosis de BC-Al de 3,33 g/l durante un tiempo de 24 horas. El porcentaje de remoción de fluoruro logrado fue de 90,30 % ± 4,56 %, lo que muestra que el agua real puede ser tratada con el adsorbente obtenido, siempre y cuando se trabaje en condiciones ácidas.

### 4.3.8 Regeneración del adsorbente

Los resultados de las pruebas de regeneración del material se presentan en la Figura 4.16.



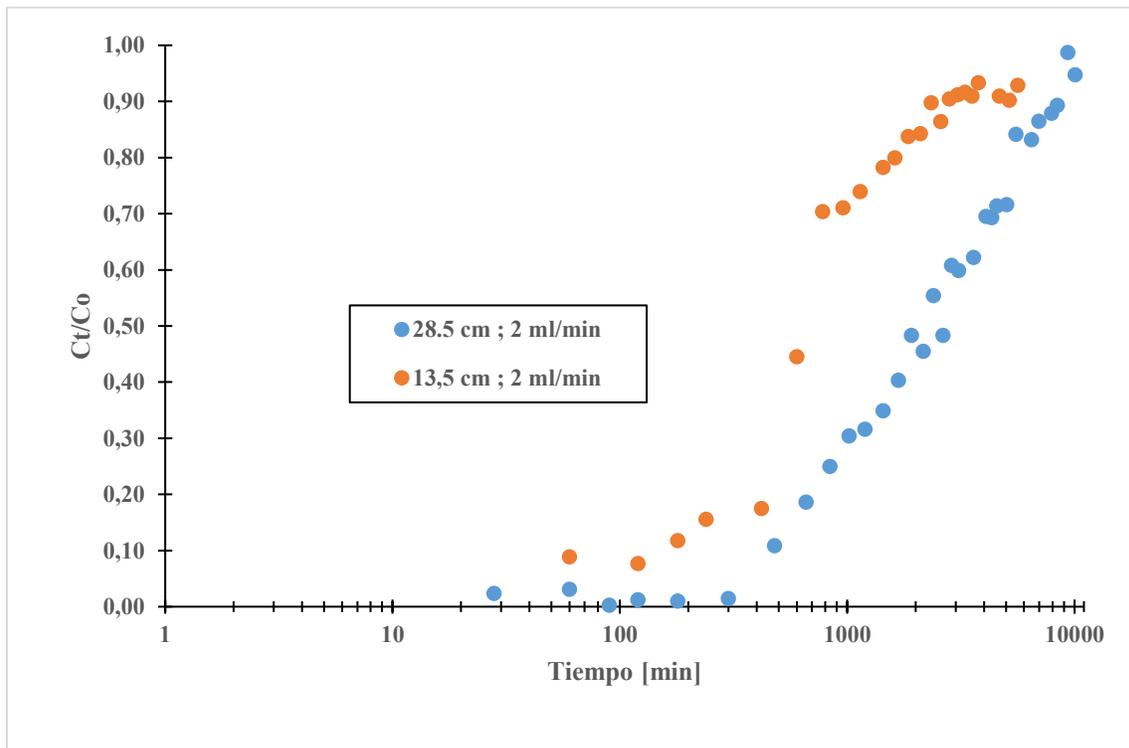
**Figura 4.16** Pruebas de regeneración BC-Al

El BC-Al fue probado en 4 ciclos consecutivos de adsorción – desorción. El porcentaje de remoción de fluoruro fue disminuyendo de 87,57 % (cuando el adsorbente está nuevo) hasta 24,52 % (cuando se somete por 4<sup>a</sup> vez a un proceso de regeneración). El material todavía continúa operativo tras someterse a un ciclo de regeneración, en los ciclos posteriores el porcentaje de remoción no es suficiente para lograr que la concentración de fluoruro se encuentre dentro de los límites permisibles. Para subsanar este hecho se pueden emplear otras alternativas como trabajar a pH ácidos o aumentar la dosis de adsorbente.

### 4.3.9 Pruebas en sistema continuo

#### 4.3.9.1 Efecto de la profundidad de lecho

Los resultados obtenidos variando la profundidad de lecho se observan en la Figura 4.17, trabajando a un caudal constante de 2 ml/min. Estos presentan ligeramente la forma “S” característica de este tipo de curvas.



**Figura 4.17** Efecto de la altura de lecho

Se aprecia que al aumentar la altura de lecho también aumenta el tiempo de ruptura, y, por lo tanto, es mayor el volumen tratado, además de que toma más tiempo que la columna llegue a su tiempo de saturación. También se puede apreciar un aumento en la capacidad de adsorción al aumentar la profundidad del lecho, esto debido a que aumenta la dosis de adsorbente y por lo tanto la cantidad de sitios de adsorción disponibles (Ver Tabla 4.6).

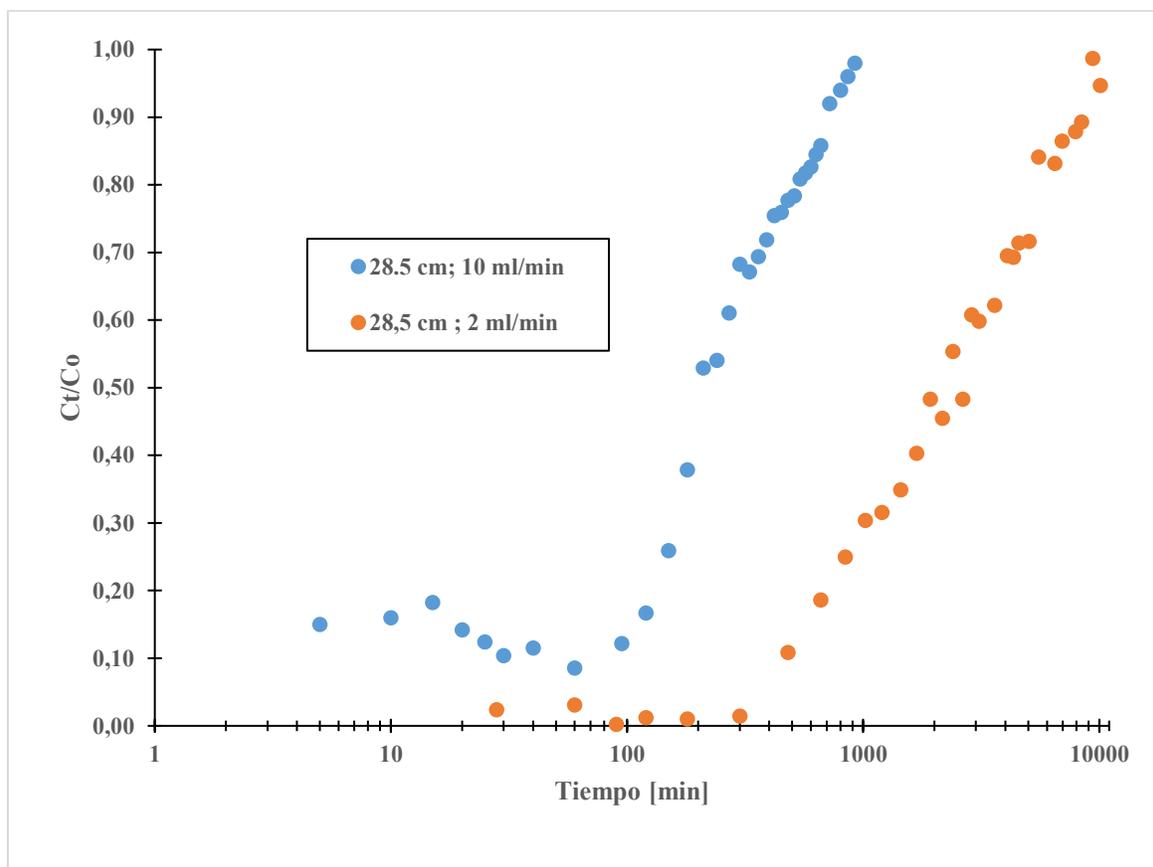
Cuando la profundidad del lecho se reduce, predomina el fenómeno de dispersión axial, reduciendo la difusión del fluoruro [39]. El fluoruro no tiene suficiente tiempo para entrar en contacto con toda la masa de adsorbente disponible.

#### 4.3.9.2 Efecto del caudal de alimentación

Para evaluar el efecto del caudal se trabajó a una altura constante de 28,5 cm, mientras que el caudal se varió entre 2,16 ml/min y 10,65 ml/min.

Los resultados obtenidos en la Figura 4.18 indican que al aumentarse el caudal de alimentación se disminuye el tiempo de utilización de la columna. Esto se debe principalmente a la disminución del tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato lo que ocasiona que la difusión intra – partícula se vuelva menos efectiva, por lo que el fluoruro tiene menos tiempo para difundirse entre las partículas de adsorbente y, por lo tanto, disminuye la capacidad de adsorción. A una velocidad de flujo mayor el adsorbente se satura más rápidamente debido a una débil distribución del líquido en la columna [39].

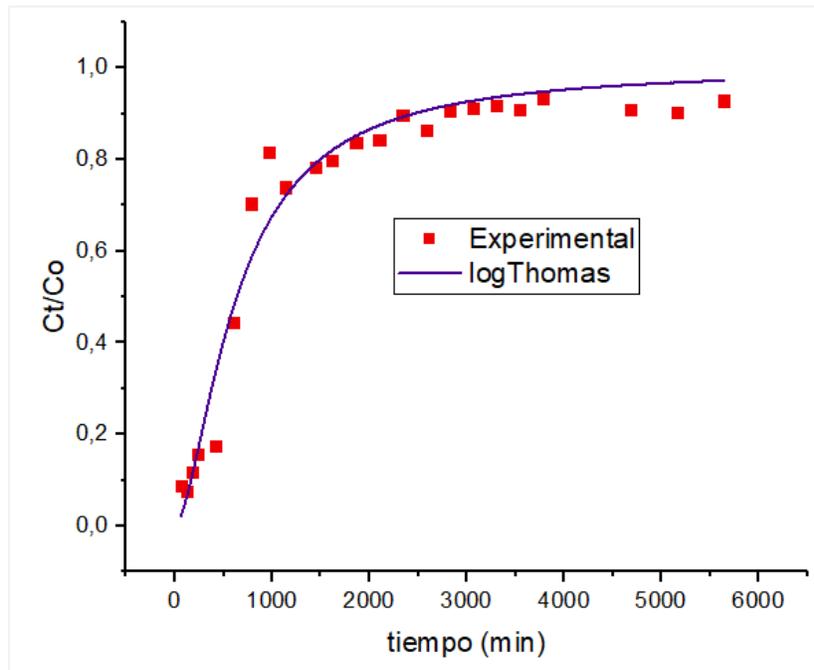
El tiempo de ruptura se redujo de 400 min a 120 min cuando el caudal aumento de 2,16 ml/min a 10,65 ml/min.



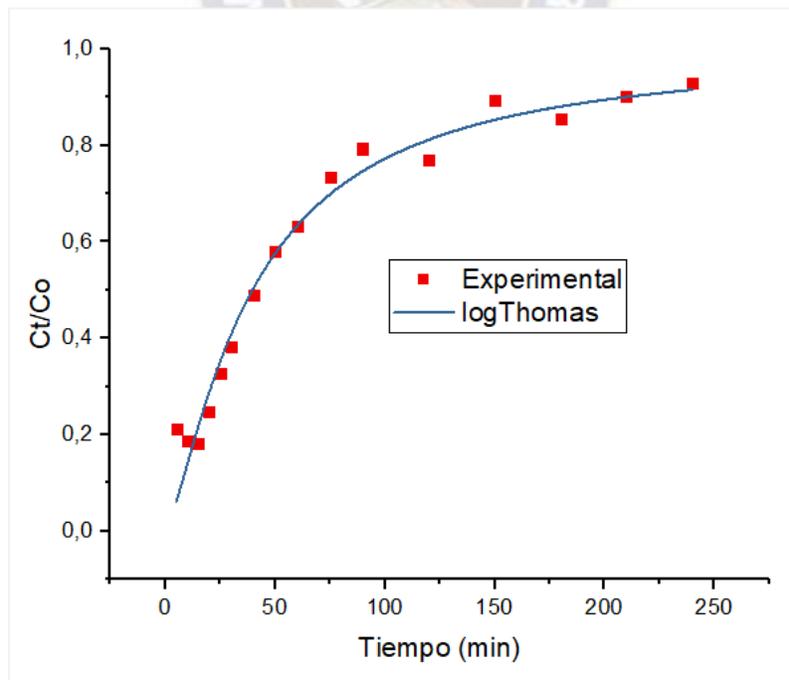
**Figura 4.18** Efecto del caudal de alimentación

#### 4.3.9.3 Modelos matemáticos aplicados

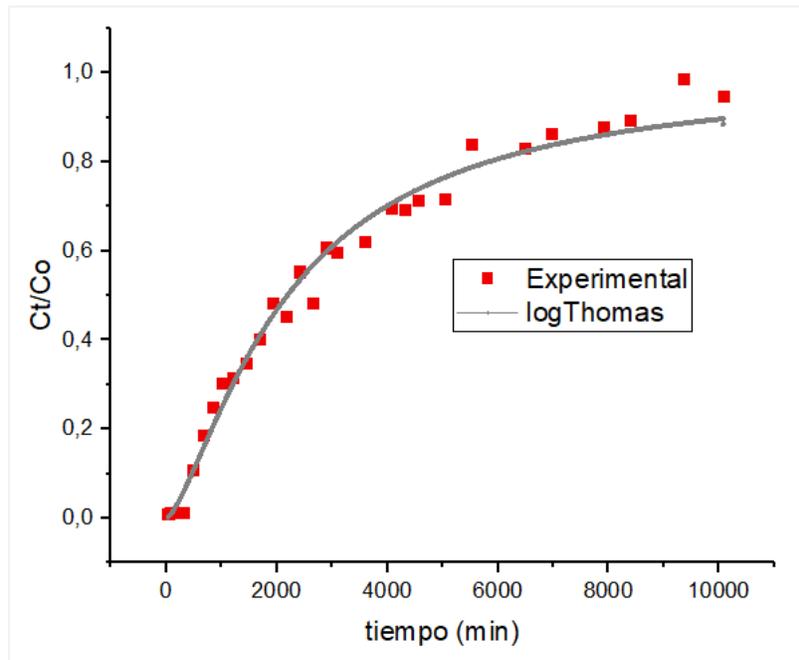
Se decidió trabajar con el modelo logarítmico de Thomas debido a que este nos permite determinar la máxima concentración de adsorbato en el adsorbente. En las figuras posteriores se presenta el ajuste de las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente al modelo logarítmico de Thomas, para cada una de las distintas condiciones de operación. En la Tabla 4.6 se muestran los valores obtenidos de la constante de velocidad del modelo logarítmico de Thomas “ $k_T$ ” y la capacidad de adsorción “ $q_o$ ”. En todos los casos el coeficiente de correlación es mayor a 0,95. Se observa que la capacidad de adsorción aumenta al aumentarse la altura de lecho, pero disminuye a medida que el flujo de alimentación aumenta.



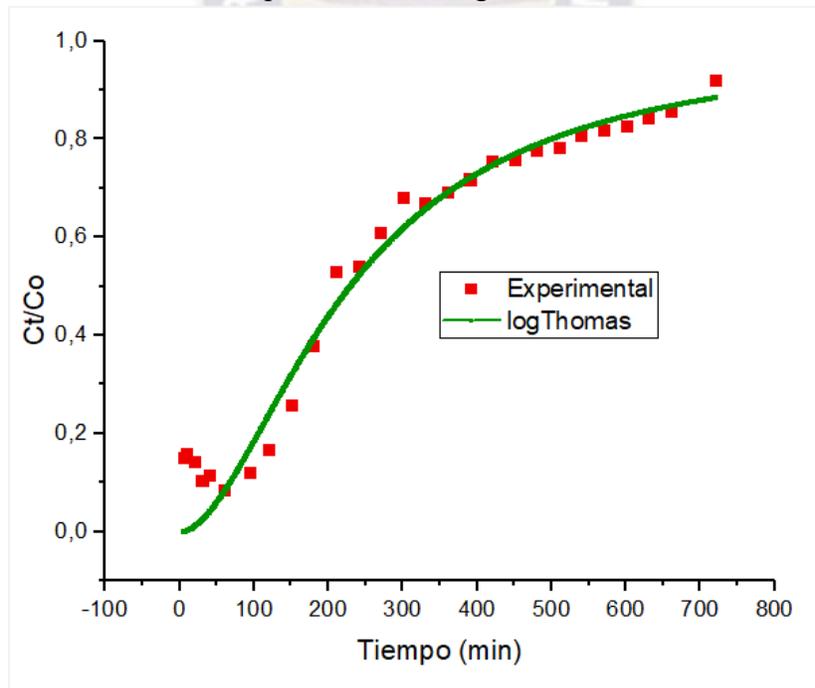
**Figura 4.19** Comparación de las curvas de ruptura experimentales trabajando a  $H_1-Q_1$  con las obtenidas por el modelo logarítmico de Thomas



**Figura 4.20** Comparación de las curvas de ruptura experimentales trabajando a  $H_1-Q_2$  con las obtenidas por el modelo logarítmico de Thomas



**Figura 4.21** Comparación de las curvas de ruptura experimentales trabajando a  $H_2-Q_1$  con las obtenidas por el modelo logarítmico de Thomas



**Figura 4.22** Comparación de las curvas de ruptura experimentales trabajando a  $H_2-Q_2$  con las obtenidas por el modelo logarítmico de Thomas

**Tabla 4.6** Efecto de las condiciones de operación en el desempeño de la columna de adsorción – nivel laboratorio

Prueba	Q [ml/min]	H [cm]	m <sub>ads</sub> [g]	t <sub>b</sub> [min]	V <sub>tratado</sub> [ml]	q <sub>o</sub> [mg/g]	k <sub>T</sub> [ml/mg min]	R <sup>2</sup>
H <sub>1</sub> -Q <sub>1</sub>	2,17	13,5	5,377	400	868,82	1,934	1,625	0,960
H <sub>2</sub> -Q <sub>1</sub>	2,14	28,5	10,759	560	1197,59	2,997	1,412	0,976
H <sub>1</sub> -Q <sub>2</sub>	10,69	13,5	5,465	5	53,46	0,584	1,319	0,966
H <sub>2</sub> -Q <sub>2</sub>	10,61	28,5	10,660	120	1272,81	1,707	1,781	0,955

#### 4.3.9.4 Escalamiento

Se busca que la columna a nivel piloto pueda cumplir los estándares de Sphere que determinan que la cantidad de agua necesaria para consumo por persona y por día es de 2,5 a 3 litros [79]. Considerando una familia de 5 miembros la cantidad de agua requerida por día es de 15 l/día.

Primeramente, para el escalamiento se incrementó el diámetro de la columna, así como la altura de lecho, manteniendo constante la relación H/D, considerando un diámetro nominal de 3 pulgadas (7,346 cm) para la columna a nivel piloto.

Para definir el caudal de alimentación “Q” se mantuvo constante la velocidad superficial, de acuerdo a la ecuación (30).

La determinación del tiempo de operación de la columna “t<sub>b</sub>” y el volumen de agua a tratar “V<sub>tratado</sub>” se realizó mediante la predicción de las curvas de ruptura siguiendo el modelo logarítmico de Thomas, de acuerdo a la ecuación (24). La constante cinética de Thomas “k<sub>T</sub>” y la capacidad de adsorción “q<sub>o</sub>” que se usaron fueron los determinados anteriormente en la columna de lecho fijo a nivel laboratorio (ver tabla 4.6).

La masa de adsorbente “M” calculada para la columna a nivel piloto, la cual está relacionada con la altura del lecho, se determinó siguiendo la ecuación:

$$M = \rho_{ads} * A * H \quad (43)$$

Donde:  $\rho_{ads}$  es la densidad del adsorbente, que tiene un valor de 0,1186 g/ml obtenido experimentalmente y A es el área del lecho (cm<sup>2</sup>), determinada en función al diámetro de la columna.

Las ecuaciones de los modelos matemáticos y las curvas de ruptura obtenidas para cada condición de operación se encuentran descritas en el Anexo A.

**Tabla 4.7** Escalamiento a nivel piloto a distintas condiciones de operación

<b>Prueba</b>	<b>H<sub>piloto</sub> [cm]</b>	<b>M<sub>adsorbente</sub> [g]</b>	<b>Q<sub>piloto</sub> [ml/min]</b>	<b>t<sub>b</sub> [h]</b>	<b>V<sub>tratado</sub> [l]</b>
H <sub>1</sub> -Q <sub>1</sub>	60,10	473,48	43,05	16,20	41,84
H <sub>2</sub> -Q <sub>1</sub>	126,89	999,58	42,40	45,78	116,47
H <sub>1</sub> -Q <sub>2</sub>	60,10	473,48	211,95	0,77	9,75
H <sub>2</sub> -Q <sub>2</sub>	126,89	999,58	210,25	6,80	85,78

De la Tabla 4.7 se observa que las condiciones de operación que corresponden a la mayor altura y mayor caudal de alimentación son los que satisfacen de mejor manera los requerimientos deseados para la columna de lecho fijo a nivel piloto, debido a que permiten el tratamiento de 85,78 litros de agua en un tiempo de 6,80 horas.

Por lo tanto, las dimensiones geométricas y las condiciones de operación están descritas en la Tabla 4.8.

**Tabla 4.8** Dimensiones de columna a nivel laboratorio y nivel piloto

	<b>Escala laboratorio</b>	<b>Escala piloto</b>
<b>Parámetros geométricos</b>		
Diámetro interno [cm]	1,65	7,35
Área [cm <sup>2</sup> ]	2,14	42,38
Altura de columna [cm]	34,00	151,45
<b>Parámetros operacionales</b>		
Velocidad de flujo lineal [cm/min]	4,96	4,96
Caudal de alimentación [ml/min]	10,65	210,25
Altura de lecho [cm]	28,50	126,89
Peso de adsorbente [g]	10,66	999,58

**“REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO  
DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON  
ALUMINIO”**

# **5. CONCLUSIONES**

Martínez Paredes Giancarla Ximena

**Tutor:** PhD. Luis G. López Nina

## 5. CONCLUSIONES

### 5.1 Conclusiones respecto al primer objetivo

El tratamiento de la cáscara de arroz con  $\text{AlCl}_3$  permite mejorar las propiedades del producto final obtenido (BC-Al). Se aprecia un aumento en el área superficial de hasta casi 5 veces al valor obtenido solo con biochar (BC), la cual se ve corroborada en las imágenes SEM donde se aprecia un aumento en la porosidad del material, aumentando así la cantidad de sitios activos disponibles para la remoción de fluoruro.

El PZC del BC-Al tiene un valor de 4,90 siendo menor al obtenido por el BC, por lo que la adsorción de contaminantes aniónicos se ve favorecida a  $\text{pH} < 4,9$ .

Mediante el análisis EDS se observó que el contenido de  $\text{SiO}_2$  disminuyó al tratar la cáscara de arroz con  $\text{AlCl}_3$ , el cual es responsable de la débil adsorción entre el fluoruro y el BC. Además, se observa la fijación de aluminio en la superficie del BC-Al.

No existe una variación significativa en el rendimiento de pirólisis en la producción de BC y BC-Al.

### 5.2 Conclusiones respecto al segundo objetivo

Para las pruebas en sistema batch se concluye que:

El BC-Al trabaja adecuadamente en un rango de pH que va desde 2,5 (donde se logró una remoción de fluoruro de 96,99 %) hasta 7 (donde se logró una remoción de fluoruro de 90,42 %), mientras que a pH de 9,96 el porcentaje de remoción disminuye hasta un valor de 54,48 %. A pH ácido la remoción de fluoruro se debe a la atracción electrostática a consecuencia de la carga positiva que adquiere la superficie del adsorbente mientras que a pH neutro y básico el BC-Al presenta carga negativa y, por lo tanto, repele al fluoruro disminuyendo su porcentaje de remoción, pero sin caer totalmente, por lo que el mecanismo de adsorción no se debe únicamente a la atracción electrostática.

La dosis óptima de BC-Al empleada para tratar el fluoruro en aguas fue de 3,33 g/l, observándose que al aumentar la dosis de adsorbente se aumenta también el porcentaje de fluoruro removido, debido al aumento de sitios activos disponibles.

El BC-Al llega al equilibrio en un tiempo de 9 horas y logra remover 92,77 % a las 30 horas. Presenta una cinética de pseudo segundo orden lo que indica que se trata de un proceso de quimisorción. El BC por otro lado remueve 26,93 % a las 9 horas, pero pasado ese tiempo desorbe el fluoruro adsorbido a consecuencia de los enlaces débiles que forma con el silicio.

Cuando se incrementa la concentración inicial existe una disminución en el porcentaje de remoción de fluoruro. En el BC-Al la reducción fue de 79,32 % hasta 70,80 % cuando la concentración se aumentó de 3 a 20 mg/l y en el BC fue de 25,82 % hasta 5,20 % bajo las mismas condiciones.

La isoterma de adsorción del BC-Al se ajusta mejor al modelo de SIPS donde se logró obtener un coeficiente de correlación de 0,936, siendo mayor en comparación a los otros modelos de isotermas. Se aprecia que la capacidad máxima de adsorción aumenta al realizarse el

tratamiento de la cáscara de arroz con el  $\text{AlCl}_3$ , obteniéndose valores de 0,64 mg/g y 5,16 mg/g para el BC y BC-Al respectivamente. El BC-Al presenta una capacidad de adsorción superior a la que se logró a nivel regional con hueso carbonizado que fue de 0,53 mg/g por lo que este material puede ser una buena alternativa para la desfluorización de aguas.

El BC-Al disminuye su porcentaje de remoción de fluoruro de 90,42 % a 56,14 % en presencia del ion  $\text{HCO}_3^-$  mientras que los iones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  no tienen un efecto significativo. Dicho comportamiento se puede subsanar realizando un pretratamiento a las aguas de modo que se disminuya la concentración de los iones  $\text{HCO}_3^-$ .

Es posible regenerar el BC-Al mediante un tratamiento químico empleando soluciones de NaOH y HCl. A medida que aumentan los ciclos de regeneración va disminuyendo la eficiencia del adsorbente desde 87,57 % (cuando el adsorbente está nuevo) hasta 24,52 % (cuando se somete por 4<sup>ta</sup> vez a un proceso de regeneración).

Para las pruebas en sistema continuo se concluye que:

La altura de lecho y el caudal de alimentación influyen en el desempeño de la columna de lecho fijo. La altura es directamente proporcional al tiempo de ruptura, tiempo de saturación y a la capacidad de adsorción del BC-Al a consecuencia de la mayor cantidad de sitios activos disponibles, mientras que el caudal de alimentación es inversamente proporcional a los tiempos de ruptura y saturación y a la capacidad de adsorción debido a que se tiene menor tiempo de contacto entre el adsorbente y la solución de fluoruro. La capacidad máxima de adsorción, que se determinó mediante el ajuste de las curvas de ruptura experimentales al modelo logarítmico de Thomas, fue de 2,997 mg/g cuando se trabajó a un caudal de 2 ml/min y con una altura de lecho de 28,5 cm.

### **5.3 Conclusiones respecto al tercer objetivo**

Se logró remover 90,30 % del fluoruro presente en las soluciones sintéticas, con características similares a las aguas subterráneas del municipio de San Pedro – Santa Cruz, empleando una dosis de BC-Al de 3,33 g/l y acidificando la solución hasta un pH de 4,7 para poder disminuir la influencia de los iones  $\text{HCO}_3^-$ , por lo que el BC-Al es un material con la posibilidad de tratar aguas reales contaminadas con fluoruro preferentemente si se trabaja en condiciones ácidas.

### **5.4 Conclusiones respecto al cuarto objetivo**

Las dimensiones de la columna de lecho fijo a nivel piloto se determinaron en función de los resultados obtenidos a nivel laboratorio que corresponden a una altura de 28,5 cm y un caudal de alimentación de 10 ml/min, debido a que, al trabajarse a estas condiciones, se logra cumplir los requerimientos mínimos de agua de consumo a nivel doméstico en un tiempo más rápido. Por lo tanto, a nivel piloto se establece preliminarmente que, al trabajar con una columna de 7,35 cm de diámetro con una altura de lecho de 126,89 cm y con un caudal de alimentación de 210,25 ml/min se logrará tratar 85,78 litros de agua en un tiempo de 6,80 horas, lo que corresponde a la cantidad necesaria para abastecer de agua a cinco familias, de 5 miembros cada una, con un consumo diario de 15 litros de agua.

### **5.5 Conclusiones respecto al objetivo general**

El BC-Al es hasta 3 veces más eficiente que el BC, debido al aluminio fijado en su superficie que hace que se aumente la selectividad para tratar el fluoruro, además de aumentar la porosidad y el área superficial del material y disminuye el contenido de SiO<sub>2</sub> el cual es responsable de la adsorción débil que ocurre entre el fluoruro y el BC.

El BC-Al es un material capaz de remover eficientemente el fluoruro presente en aguas hasta una concentración menor a la establecida en los límites permisibles, tanto en sistemas por lotes y en sistemas continuos, pudiendo tratar soluciones de matrices complejas, por lo que puede ser aplicado para tratar aguas reales contaminadas con fluoruro.



**“REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO  
DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON  
ALUMINIO”**

# **6. RECOMENDACIONES**

Martínez Paredes Giancarla Ximena

**Tutor:** PhD. Luis G. López Nina

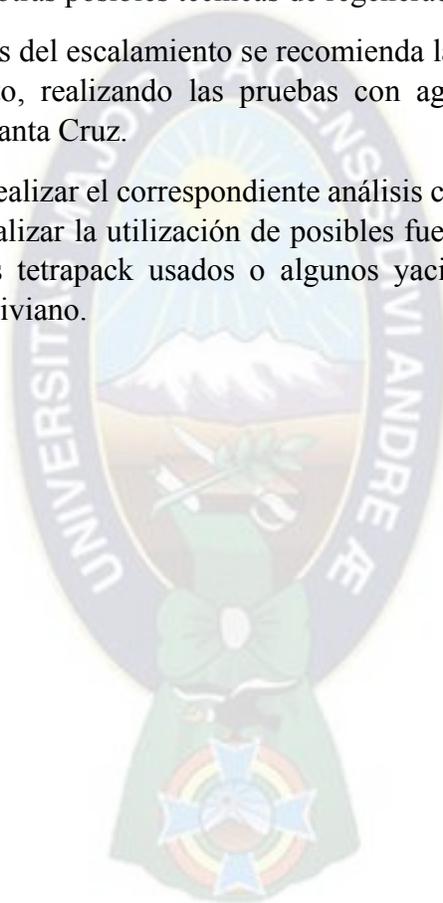
## 6. RECOMENDACIONES

Gracias a los resultados obtenidos en el presente proyecto se recomienda realizar pruebas complementarias de caracterización al BC-Al antes y después del proceso de adsorción. Esto con el objetivo de identificar las interacciones que se dan entre el fluoruro y el aluminio presente en el BC-Al. Las técnicas que podrían ser implementadas son la difracción de rayos X (para determinar las fases cristalinas), y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (para determinar el estado químico del fluoruro y el aluminio).

De igual manera se recomienda analizar la liberación de componentes que puede darse al emplear el BC-Al y revisar otras posibles técnicas de regeneración del adsorbente.

Con los resultados obtenidos del escalamiento se recomienda la construcción de la columna de lecho fijo a nivel piloto, realizando las pruebas con aguas reales pertenecientes al municipio de San Pedro – Santa Cruz.

Finalmente se recomienda realizar el correspondiente análisis costo/beneficio del proceso de producción del BC-Al y analizar la utilización de posibles fuentes de aluminio alternativas al  $AlCl_3$  como los envases tetrapack usados o algunos yacimientos de aluminosilicatos presentes en el territorio boliviano.



**“REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO  
DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON  
ALUMINIO”**

# **7. BIBLIOGRAFÍA**

Martínez Paredes Giancarla Ximena

**Tutor:** PhD. Luis G. López Nina

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Sivasankar, A. Darchen, K. Omine, and R. Sakthivel, “Fluoride : A World Ubiquitous Compound , Its Chemistry , and Ways of Contamination,” pp. 5–32, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-40686-2.
- [2] P. Vázquez-alvarado, U. Autónoma, A. Hernández-ceruelos, U. Autónoma, S. Muñoz-juárez, and U. Autónoma, ““ Fluoruros , Medio Ambiente Y Salud ’.” *Rev. Coop.*, pp. 45–52, 1993.
- [3] S. Ali, S. K. Thakur, A. Sarkar, and S. Shekhar, “Worldwide contamination of water by fluoride,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 291–315, 2016, doi: 10.1007/s10311-016-0563-5.
- [4] J. He *et al.*, *Review of fluoride removal from water environment by adsorption*, vol. 8, no. 6. Elsevier B.V., 2020. doi: 10.1016/j.jece.2020.104516.
- [5] V. Kimambo, P. Bhattacharya, F. Mtalo, J. Mtamba, and A. Ahmad, “Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation – State of the art,” *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 9, no. May, p. 100223, 2019, doi: 10.1016/j.gsd.2019.100223.
- [6] L. Huallpara *et al.*, “Hidroquímica De Aguas Subterráneas En El Municipio De San Pedro, Santa Cruz, Bolivia: Determinación De Fluoruro,” *Rev. Boliv. Química*, vol. 38, no. 1, pp. 46–55, 2021, doi: 10.34098/2078-3949.38.1.5.
- [7] G. Enaime, A. Baçaoui, A. Yaacoubi, and M. Lübken, “Biochar for wastewater treatment-conversion technologies and applications,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 10, 2020, doi: 10.3390/app10103492.
- [8] X. Liu, F. Shen, and X. Qi, “Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw,” *Sci. Total Environ.*, vol. 666, pp. 694–702, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.227.
- [9] Q. Sha *et al.*, “Removal of fluoride using platanus acerifoli leaves biochar—an efficient and low-cost application in wastewater treatment,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, no. 0, pp. 1–43, 2021, doi: 10.1080/09593330.2021.1964002.
- [10] V. Meilani, J. I. Lee, J. K. Kang, C. G. Lee, S. Jeong, and S. J. Park, *Application of aluminum-modified food waste biochar as adsorbent of fluoride in aqueous solutions and optimization of production using response surface methodology*, vol. 312. Elsevier Inc., 2021. doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110764.
- [11] X. Zhang *et al.*, “Evaluation of fluoride and cadmium adsorption modification of corn stalk by aluminum trichloride,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 543, no. December 2020, p. 148727, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148727.
- [12] D. Mohan, R. Sharma, V. K. Singh, P. Steele, and C. U. Pittman, “Fluoride Removal from Water using Bio-Char , a Green Waste , Low-Cost Adsorbent : Equilibrium Uptake and Sorption Dynamics Modeling,” pp. 900–914, 2012.
- [13] M. Sadhu, P. Bhattacharya, M. Vithanage, and P. Padmaja Sudhakar, “Adsorptive

- removal of fluoride using biochar – A potential application in drinking water treatment,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 278, p. 119106, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119106.
- [14] R. Goswami and M. Kumar, “Removal of fluoride from aqueous solution using nanoscale rice husk biochar,” *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 7, pp. 446–451, 2018, doi: 10.1016/j.gsd.2017.12.010.
- [15] J. Wang, N. Chen, C. Feng, and M. Li, “Performance and mechanism of fluoride adsorption from groundwater by lanthanum-modified pomelo peel biochar,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 16, pp. 15326–15335, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1727-6.
- [16] N. Bombuwala, A. S. Liyanage, C. U. Pittman, D. Mohan, and T. Mlsna, “Bioresource Technology Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersed on Douglas fir biochar,” *Bioresour. Technol.*, vol. 263, no. April, pp. 258–265, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.001.
- [17] L. Chunhui, T. Jin, Z. Puli, Z. Bin, B. Duo, and L. Xuebin, “Simultaneous removal of fluoride and arsenic in geothermal water in Tibet using modified yak dung biochar as an adsorbent,” *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, no. 11, 2018, doi: 10.1098/rsos.181266.
- [18] S. Wan, J. Lin, W. Tao, Y. Yang, Y. Li, and F. He, “Enhanced Fluoride Removal from Water by Nanoporous Biochar-Supported Magnesium Oxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, pp. 9988–9996, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b01368.
- [19] L. Mei *et al.*, “One-step synthesis of zirconium dioxide-biochar derived from *Camellia oleifera* seed shell with enhanced removal capacity for fluoride from water,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 509, p. 144685, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144685.
- [20] T. K. Yadav, Abhishek, B. Prasad, D. Singh, and K. S. Prasad, “Calcium pretreated pinus roxburghii wood biochar for adsorptive removal of fluoride from aqueous solution,” *Biointerface Res. Appl. Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 4307–4316, 2022, doi: 10.33263/BRIAC124.43074316.
- [21] V. Sivasankar, S. Rajkumar, S. Muruges, and A. Darchen, “Tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell carbon: A calcium-rich promising adsorbent for fluoride removal from groundwater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 225–226, pp. 164–172, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.015.
- [22] H. Coriza, “Reducción del flúor en soluciones sintéticas empleando hueso calcinado y granulado por sorción,” *Rev. Ing. Sanit. y Ambient. UMSA*, vol. 4, pp. 54–60, 2017.
- [23] P. S. Kumar *et al.*, “Treatment of fluoride-contaminated water. A review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 4, pp. 1707–1726, 2019, doi: 10.1007/s10311-019-00906-9.
- [24] J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, and Y. Magara, *Fluoride in Drinking - water*, First. 2006.
- [25] I. Mukherjee and U. K. Singh, “Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: a review on Indian context,” *Environ. Geochem. Health*, vol. 40, no. 6, pp. 2259–2301, 2018, doi: 10.1007/s10653-018-0096-x.

- [26] B. Hong, R. Joo, K. Lee, D. Lee, J. Rhie, and S. Min, "Fluoride in soil and plant," vol. 43, no. December, pp. 522–536, 2016.
- [27] Eawag, *Geogenic Contamination Handbook - Addressing Arsenic and Fluoride in Drinking Water*. Dübendorf, Suiza, 2015.
- [28] F. A. Smith, "Fluoride Toxicity," in *Handbook of Hazardous Materials*, First., Baltimore, Maryland: Academic Press Inc., 1993, pp. 277–280.
- [29] C. B. Dissanayake, "The fluoride problem in the groundwater of sri lanka-environmental management and health," *Int. J. Environ. Stud.*, vol. 38, no. 2–3, pp. 137–155, 1991, doi: 10.1080/00207239108710658.
- [30] S. S. Waghmare and T. Arfin, "Fluoride removal from water by various techniques," *Int J Innov Sci Eng Technol*, vol. 2, no. 3, pp. 560–571, 2015.
- [31] V. Kromah, S. P. B. Powoe, and C. Asumana, "Groundwater Defluoridation with Composite Oxyhydroxide Mineral Ores—The Case with Bauxite, a Systematic Review," *Water (Switzerland)*, vol. 14, no. 18, 2022, doi: 10.3390/w14182829.
- [32] APHA, "American Public Health Association Method 3112: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," *Methods Exam. water wastewater*, vol. 552, p. 7, 1992.
- [33] NMX-AA-077-SCFI-2001, "Waters analysis, determination of fluoride in natural, wastewaters and wastewaters treated, test method," *D. Of. la Fed.*, no. 17, april 2001, p. 16, 2001.
- [34] A. Ghosh, K. Mukherjee, S. K. Ghosh, and B. Saha, "Sources and toxicity of fluoride in the environment," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 39, no. 7, pp. 2881–2915, 2013, doi: 10.1007/s11164-012-0841-1.
- [35] A. Ibarz and G. Barbosa Canovas, *Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos*, Munid Pren. Madrid, 2005.
- [36] T. G. Ambaye, M. Vaccari, E. D. van Hullebusch, A. Amrane, and S. Rtimi, "Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 10, pp. 3273–3294, 2021, doi: 10.1007/s13762-020-03060-w.
- [37] R. Treybal, *Operaciones De Transferencia*, Segunda Ed. 1980.
- [38] J. Wang and X. Guo, "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method," *Chemosphere*, vol. 258, p. 127279, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [39] O. Kopsidas, "Scale up of adsorption in fixed-bed column systems," *Univ. Piraeus*, no. January 2016, pp. 1–109, 2018.
- [40] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

- [41] M. Musah, Y. Azeh, J. Mathew, M. Umar, Z. Abdulhamid, and A. Muhammad, "Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review," *Caliphate J. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 20–26, 2022, doi: 10.4314/cajost.v4i1.3.
- [42] S. K. Ghosh, P. Das Saha, and M. F. Di, *Recent Trends in Waste Water Treatment and Water Resource Management*. 2020. doi: 10.1007/978-981-15-0706-9.
- [43] Z. Xu, J. G. Cai, and B. C. Pan, "Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems," *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 14, no. 3, pp. 155–176, 2013, doi: 10.1631/jzus.A1300029.
- [44] Z. Aksu and F. Gönen, "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves," *Process Biochem.*, vol. 39, no. 5, pp. 599–613, 2004, doi: 10.1016/S0032-9592(03)00132-8.
- [45] R. Apiratikul and K. H. Chu, "Improved fixed bed models for correlating asymmetric adsorption breakthrough curves," *J. Water Process Eng.*, vol. 40, no. November 2020, p. 101810, 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101810.
- [46] A. Anaya and H. Pedroza, "Scaling-up, the art of chemical engineering: Pilot plants, the step between the egg and the hen," *Cienc. Ed.*, vol. 23, no. 1, pp. 31–39, 2008.
- [47] I. J. Vassilis, "Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment-part ii: scale-up and approximate design methods," *J. Eng. Stud. Res.*, vol. 18, no. 3, pp. 42–50, 2010.
- [48] C. Cobzaru and V. Inglezakis, "Ion Exchange," in *Progress in Filtration and Separation*, Elsevier Ltd, 2015, pp. 425–498. doi: 10.1016/B978-0-12-384746-1.00010-0.
- [49] O. Tito, A. Isabel, A. Isabel, O. Tito, L. Soliz, and L. P. Cipca, *EL ARROZ EN BOLIVIA Ana Isabel Ortiz y Lorenzo Soliz*. 2007.
- [50] MDPyEP, "Boletín informativo arroz," pp. 1–5, 2013.
- [51] P. Senthil Kumar, K. Ramakrishnan, S. Dinesh Kirupha, and S. Sivanesan, "Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 27, no. 2, pp. 347–355, 2010, doi: 10.1590/s0104-66322010000200013.
- [52] S. K. Shukla, "Rice Husk Derived Adsorbents for Water Purification," pp. 131–148, 2020, doi: 10.1007/978-3-030-17724-9\_6.
- [53] S. B. Daffalla, H. Mukhtar, and M. S. Shaharun, "Preparation and characterization of rice husk adsorbents for phenol removal from aqueous systems," *PLoS One*, vol. 15, no. 12 December, 2020, doi: 10.1371/journal.pone.0243540.
- [54] P. Kumar, C. Saraswat, B. Kumar, and M. Ram, "Batch technique to evaluate the efficiency of different natural adsorbents for defluoridation from groundwater," *Appl. Water Sci.*, 2016, doi: 10.1007/s13201-016-0473-5.
- [55] K. Yadav and S. Jagadevan, "Effect of Pyrolysis of Rice Husk–Derived Biochar on the Fuel Characteristics and Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution,"

- Bioenergy Res.*, vol. 14, no. 3, pp. 964–977, 2021, doi: 10.1007/s12155-020-10189-6.
- [56] W. Xiang *et al.*, “Biochar technology in wastewater treatment: A critical review,” *Chemosphere*, vol. 252, p. 126539, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126539.
- [57] C. Z. Zaman *et al.*, “Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste,” *Pyrolysis*, pp. 3–36, 2017, doi: 10.5772/intechopen.69036.
- [58] B. Sajjadi, T. Zubatiuk, D. Leszczynska, J. Leszczynski, and W. Y. Chen, “Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: A comprehensive review,” *Rev. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 7, pp. 777–815, 2019, doi: 10.1515/revce-2018-0003.
- [59] S. I. Alhassan, L. Huang, Y. He, L. Yan, B. Wu, and H. Wang, “Fluoride removal from water using alumina and aluminum-based composites: A comprehensive review of progress,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 18, pp. 2051–2085, 2021, doi: 10.1080/10643389.2020.1769441.
- [60] J. Gabriela and V. Cevallos, “Obtención De Alúmina Activada Y Su Aplicación Como Soporte De Catalizador,” Escuela Politécnica Nacional, 2016.
- [61] S. I. Alhassan, L. Huang, Y. He, L. Yan, B. Wu, and H. Wang, “Fluoride removal from water using alumina and aluminum-based composites: A comprehensive review of progress,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 18, pp. 2051–2085, 2021, doi: 10.1080/10643389.2020.1769441.
- [62] S. Ghorai and K. K. Pant, “Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed,” *Chem. Eng. J.*, vol. 98, no. 1–2, pp. 165–173, 2004, doi: 10.1016/j.cej.2003.07.003.
- [63] A. Saini, P. H. Maheshwari, S. S. Tripathy, S. Waseem, and S. R. Dhakate, “Processing of rice straw to derive carbon with efficient de-fluoridation properties for drinking water treatment,” *J. Water Process Eng.*, vol. 34, no. December 2019, p. 101136, 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101136.
- [64] H. Jin *et al.*, “Research on removal of fluoride in aqueous solution by alumina-modified expanded graphite composite,” *J. Alloys Compd.*, vol. 620, pp. 361–367, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.143.
- [65] S. X. Teng, S. G. Wang, W. X. Gong, X. W. Liu, and B. Y. Gao, “Removal of fluoride by hydrous manganese oxide-coated alumina: Performance and mechanism,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 1004–1011, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.133.
- [66] L. D. Hafshejani *et al.*, “Optimization of fluoride removal from aqueous solution by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles,” *J. Mol. Liq.*, vol. 238, pp. 254–262, 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.04.104.
- [67] U. Kumari, S. K. Behera, and B. C. Meikap, “A novel acid modified alumina adsorbent with enhanced defluoridation property: Kinetics, isotherm study and applicability on industrial wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 365, pp. 868–882, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.064.

- [68] ASTM International, “Standard Test Method for Carbon Black - Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption. Designation: D6556 – 10 Standard,” *ASTM Int.*, vol. i, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1520/D6556-14.2.
- [69] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, and D. Grossin, *Bioactive ceramics: Physical chemistry*, vol. 1. Elsevier Ltd., 2011. doi: 10.1016/b978-0-08-055294-1.00178-1.
- [70] M. N. Khan and A. Sarwar, “Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents,” *Surf. Rev. Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 461–469, 2007, doi: 10.1142/S0218625X07009517.
- [71] A. Abdullah and A. Mohammed, “Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review,” *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX*, no. January, pp. 77–85, 2019.
- [72] X. He, J. Jiang, Z. Hong, X. Pan, Y. Dong, and R. Xu, “Effect of aluminum modification of rice straw-based biochar on arsenate adsorption,” *J. Soils Sediments*, vol. 20, no. 8, pp. 3073–3082, 2020, doi: 10.1007/s11368-020-02595-2.
- [73] Q. Yin, H. Ren, R. Wang, and Z. Zhao, “Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content,” *Sci. Total Environ.*, vol. 631–632, pp. 895–903, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.091.
- [74] J. Korah, W. A. Spieker, and J. R. Regalbuto, “Why ion-doped, PZC-altered silica and alumina fail to influence platinum adsorption,” *Catal. Letters*, vol. 85, no. 1–2, pp. 123–127, 2003, doi: 10.1023/A:1022189312386.
- [75] G. P. S. Maciel *et al.*, “Trace Analysis of Carbazole in Commercial Diesel by using Adsorption on Activated Biochar from Rice Husk Pyrolysis,” *Int. J. Eng. Res. Sci.*, vol. 3, no. 8, pp. 46–57, 2017, doi: 10.25125/engineering-journal-ijoer-aug-2017-14.
- [76] S. Gómez *et al.*, “Influencia de las propiedades superficiales en reacciones de halogenación de sílice de origen biogénico,” 2011.
- [77] M. G. Sujana, G. Soma, N. Vasumathi, and S. Anand, “Studies on fluoride adsorption capacities of amorphous Fe/Al mixed hydroxides from aqueous solutions,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 130, no. 8, pp. 749–754, 2009, doi: 10.1016/j.jfluchem.2009.06.005.
- [78] I. Feldman, D. Morken, and H. C. Hodge, “The State of Fluoride in Drinking Water,” pp. 192–202, 1955.
- [79] Unicef, “Household water treatment Filters: Product Guid,” *Waterlines*, vol. 24, no. 4, pp. 15–18, 2020.

**“REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO  
DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON  
ALUMINIO”**

## **8. ANEXOS**

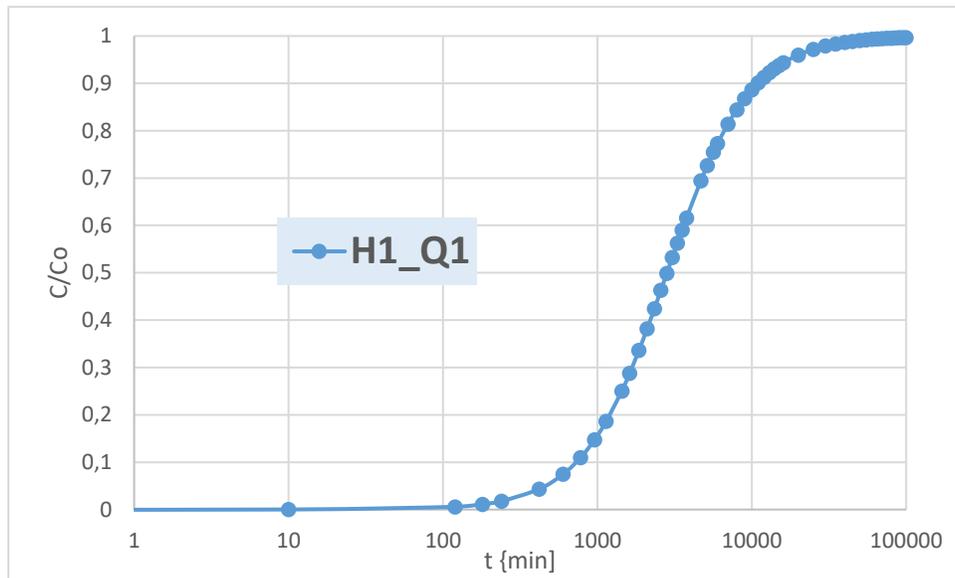
Martínez Paredes Giancarla Ximena

**Tutor:** PhD. Luis G. López Nina

## 8. ANEXOS

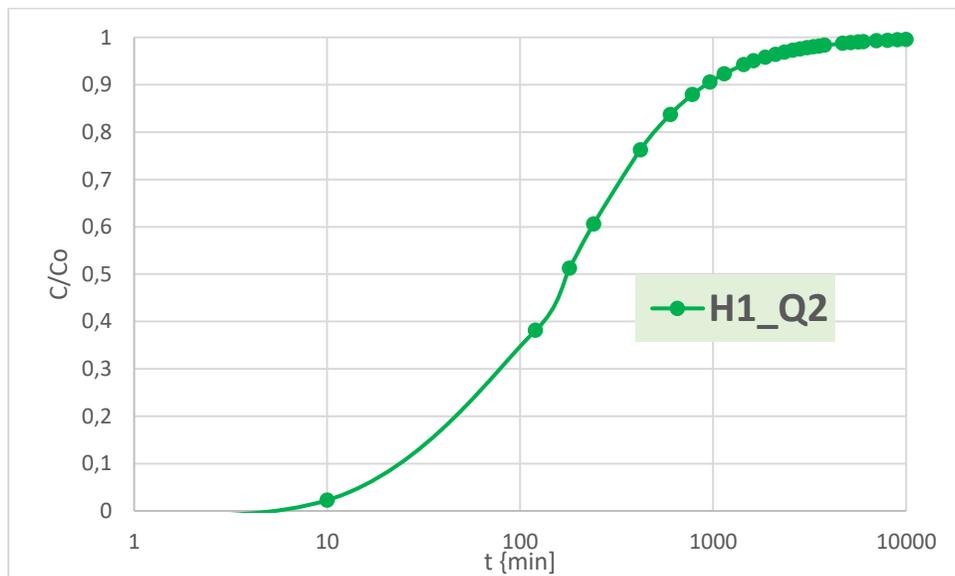
### ANEXO A

En este apartado se muestran las curvas de ruptura para la columna de lecho fijo a nivel piloto obtenidas mediante el modelo logarítmico de Thomas.



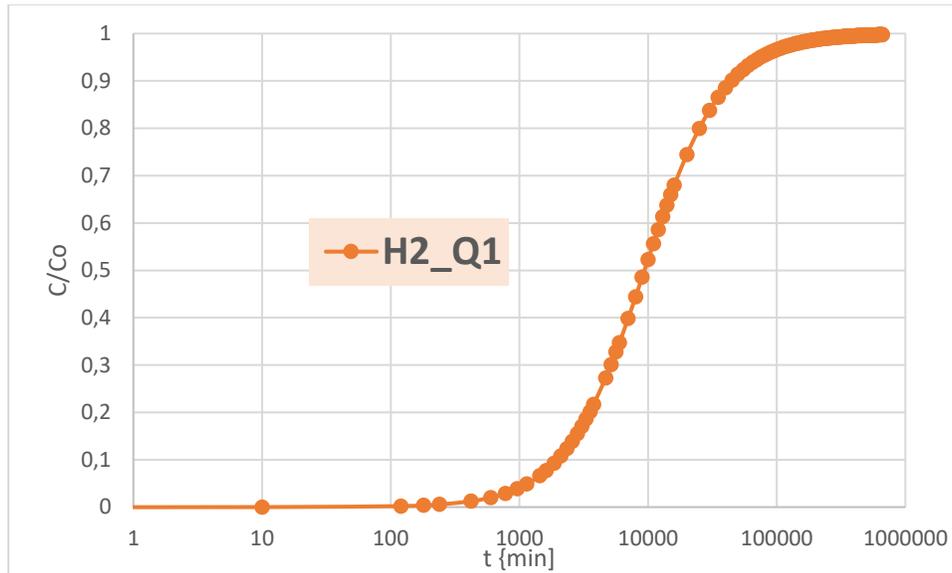
La ecuación del modelo matemático correspondiente las condiciones de operación H1\_Q1 es:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(16,195 - 1,625 * \ln(C_o * t))}$$



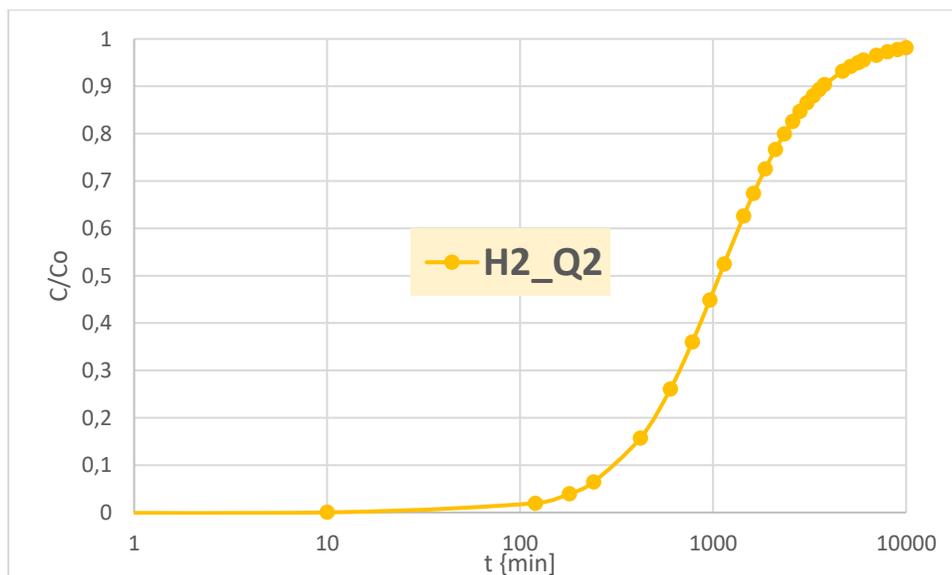
La ecuación del modelo matemático correspondiente las condiciones de operación H<sub>1</sub>\_Q<sub>2</sub> es:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(15,765 - 1,412 * \ln(C_o * t))}$$



La ecuación del modelo matemático correspondiente las condiciones de operación H<sub>2</sub>\_Q<sub>1</sub> es:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(9,463 - 1,319 * \ln(C_o * t))}$$



La ecuación del modelo matemático correspondiente las condiciones de operación H<sub>2</sub>\_Q<sub>2</sub> es:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(16,033 - 1,781 * \ln(C_o * t))}$$

“REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO DE BIOCHAR DE  
CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON ALUMINIO”

MARTÍNEZ PAREDES GIANCARLA XIMENA  
martinez.8260989@gmail.com  
+591 60139900



DIRECCIÓN DE DERECHO DE AUTOR  
Y DERECHOS CONEXOS  
RESOLUCIÓN ADMINISTRATIVA NRO. 1-618/2023  
La Paz, 14 de Marzo del 2023

**VISTOS:**

La solicitud de Inscripción de Derecho de Autor presentada en fecha **10 de Marzo del 2023**, por **GIANCARLA XIMENA MARTÍNEZ PAREDES**, con C.I. N° **8260989 LP**, con número de trámite **DA 312/2023**, señala la pretensión de inscripción del Proyecto de Grado titulado: **"REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON ALUMINIO"**, cuyos datos y antecedentes se encuentran adjuntos y expresados en el Formulario de Declaración Jurada.

**CONSIDERANDO**

Que, en observación al Artículo 4º del Decreto Supremo N° 27938 modificado parcialmente por el Decreto Supremo N° 28152 el "Servicio Nacional de Propiedad Intelectual SENAPI, administra en forma descentrada e integral el régimen de la Propiedad Intelectual en todos sus componentes, mediante una estricta observancia de los regímenes legales de la Propiedad Intelectual, de la vigilancia de su cumplimiento y de una efectiva protección de los derechos de exclusiva referidos a la propiedad industrial, al derecho de autor y derechos conexos; constituyéndose en la oficina nacional competente respecto de los tratados internacionales y acuerdos regionales suscritos y adheridos por el país, así como de las normas y regímenes comunes que en materia de Propiedad Intelectual se han adoptado en el marco del proceso andino de integración".

Que, el Artículo 16º del Decreto Supremo N° 27938 establece "Como núcleo técnico y operativo del SENAPI funcionan las Direcciones Técnicas que son las encargadas de la evaluación y procesamiento de las solicitudes de derechos de propiedad intelectual, de conformidad a los distintos regímenes legales aplicables a cada área de gestión". En ese marco, la Dirección de Derecho de Autor y Derechos Conexos otorga registros con carácter declarativo sobre las obras del ingenio cualquiera que sea el género o forma de expresión, sin importar el mérito literario o artístico a través de la inscripción y la difusión, en cumplimiento a la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina, Ley de Derecho de Autor N° 1322, Decreto Reglamentario N° 23907 y demás normativa vigente sobre la materia.

Que, la solicitud presentada cumple con: el Artículo 6º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor, el Artículo 26º inciso a) del Decreto Supremo N° 23907 Reglamento de la Ley de Derecho de Autor, y con el Artículo 4º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina.

Que, de conformidad al Artículo 18º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor en concordancia con el Artículo 18º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina, referentes a la duración de los Derechos Patrimoniales, los mismos establecen que: "la duración de la protección concedida por la presente ley será para toda la vida del autor y por 50 años después de su muerte, a favor de sus herederos, legatarios y cesionarios".

Que, se deja establecido en conformidad al Artículo 4º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor, y Artículo 7º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina que: "...No son objeto de protección las ideas contenidas en las obras literarias, artísticas, o el contenido ideológico o técnico de las obras científicas ni su aprovechamiento industrial o comercial".



Oficina Central - La Paz  
Av. Montes, N° 95,  
entre Esq. Uruguay y  
C. Batallón Rímac.  
Telf.: 2151700 - 2152726  
215931 Fax: 2152700

Oficina - Santa Cruz  
Av. Uruguay, Calle  
prolongación Gujano,  
N° 29, Edif. Bicentenario.  
Telf.: 312129 - 31262936

Oficina - Cochabamba  
Calle Bolívar, N° 737,  
entre 16 de Julio y Antezana.  
Telf.: 4104603 - 71042952

Oficina - El Alto  
Av. Juan Pablo II, N° 2960  
Edif. Multicentro El Cerro  
Edif. Pico 1, Of. 58,  
zona 16 de Julio.  
Telf.: 240401 - 72043029

Oficina - Oruro  
Calle Kilometro 1, N° 366  
cruce con Simiagualla,  
zona Parque Bolívar.  
Telf.: 71669873

Oficina - Tarija  
Av. La Paz, entre  
Calle Los Teros y Avenida  
Edif. Santa Clara, N° 243.  
Telf.: 7209388

Oficina - Trujillo  
Calle 4 de Octubre,  
N° 5822, entre Apacocha  
y Junco, Galería Central,  
Of. 14, Six Sinos Pac.  
Telf.: 3200088

Oficina - Potosí  
Av. Villazón entre calles  
Wenceslao Alva y San Alberto,  
Edif. AN, Salinas N° 24,  
Primer Piso, Of. 11.

Que, el artículo 4, inciso e) de la ley 2341 de Procedimiento Administrativo, instituye que: "... en la relación de los particulares con la Administración Pública, se presume el principio de buena fe. La confianza, la cooperación y la lealtad en la actuación de los servidores públicos y de los ciudadanos ...", por lo que se presume la buena fe de los administrados respecto a las solicitudes de registro y la declaración jurada respecto a la originalidad de la obra.


**POR TANTO**

El Director de Derecho de Autor y Derechos Conexos sin ingresar en mayores consideraciones de orden legal, en ejercicio de las atribuciones conferidas

**RESUELVE:**

**INSCRIBIR** en el Registro de Tesis, Proyectos de Grado, Monografías y Otras Similares de la Dirección de Derecho de Autor y Derechos Conexos, el Proyecto de Grado titulado: "**REMOCIÓN DE FLUORURO EN AGUAS MEDIANTE EL USO DE BIOCHAR DE CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADO CON ALUMINIO**", a favor de la autora y titular: **GIANCARLA XIMENA MARTÍNEZ PAREDES**, con C.I. N° **8260989 LP**, quedando amparado su derecho conforme a Ley, salvando el mejor derecho que terceras personas pudieren demostrar.

Regístrese, Comuníquese y Archívese.



Ing. Carlos Alberto Soruco Arroyo  
**DIRECTOR DE DERECHO DE AUTOR  
Y DERECHOS CONEXOS**  
SERVICIO NACIONAL DE PROPIEDAD INTELECTUAL



CASA/ama  
c.e.arch.

Oficina Central - La Paz  
Av. Montes, N° 375,  
entre Est. Urugua y  
C. Batallón Simón  
Tel.: 2195700 - 2195216  
2195291 Fax: 2195700

Oficina - Santa Cruz  
Av. Urugua, Calle  
postergación Quijano,  
N° 29, Edif. Bicentenario  
Tel.: 3121752 - 22067936

Oficina - Cochabamba  
Calle Bolívar, N° 727,  
entre 16 de Julio y Antezana.  
Tel.: 4944693 - 22067957

Oficina - El Alto  
Av. Juan Pablo II, N° 2540  
Edif. Multicentro El Ceibo  
15da. Piso 2, Of. 58,  
zona 16 de Julio.  
Tel.: 2942001 - 22067926

Oficina - Chuquisaca  
Calle Kilómetros 7, N° 166  
cruz esq. Virreyagüela,  
zona Parque Bolívar.  
Tel.: 22005871

Oficina - Tarija  
Av. La Paz, entre  
Calle Ciro Trigo y Avaroa  
Edif. Santa Clara, N° 243.  
Tel.: 22015286

Oficina - Oruro  
Calle 6 de Octubre,  
N° 5877, entre Ayacucho  
y Junin, Galería Central,  
Of. 14 (Ex Banco Fia).  
Tel.: 6201288

Oficina - Potosí  
Av. Villazón entre calles  
Wenceslao Alba y San Alberto,  
Edif. AM. Salinas N° 242,  
Primer Piso, Of. 11.