

Títol del treball: Estudis d'eliminació de fluorurs i arsènic en aigües naturals utilitzant l'adsorbent Adsorbsia As600

Estudiant: Albert Rodríguez Gallego
Correu electrònic: albertrg9@gmail.com

Grau en Ciències Ambientals

Tutor acadèmic: Clàudia Fontàs

Vist i plau tutor empresa:

Empresa / institució: Universitat de Girona
Nom del tutor empresa: Clàudia Fontàs
Correu electrònic: claudia.fontas@udg.edu

Data de dipòsit del treball a secretaria de coordinació:

RESUM

Els fluorurs i l'arsènic formen part d'un grup d'elements necessaris per la vida, però que en excés poden ser perjudicials per la salut. A nivells baixos són necessaris per mantenir la resistència de les peces dentals i realitzar les funcions fisiològiques dels éssers vius.

El fet de ser elements químics de fàcil obtenció i necessaris per les indústries, ha originat en l'actualitat que molts països tinguin una problemàtica relacionada, amb la presència de grans concentracions d'ambdues substàncies químiques en l'aigua potable. Aquest fet, sumat a l'existència natural d'aquests elements en l'escorça terrestre, ha provocat malalties endèmiques en països com Tanzània, Xina o Taiwan, entre d'altres.

Per intentar contrarestar aquests problemes de salut, l'OMS va recomanar que la concentració de fluorurs i arsènic per la ingesta d'aigua no havia de superar els 1,5 ppm i 100 ppb, respectivament.

La proposta del projecte és l'estudi d'un adsorbent de diòxid de titani, anomenat per la casa comercial Adsorbis As600, per la reducció d'ambdós anàlits en aigües amb concentracions superiors a les recomanades.

Les proves d'adsorció mostren una eficiència elevada en l'eliminació de fluorurs, As (III) i As (V). Es tracta d'una tècnica de remoció bastant selectiva, amb un únic problema generat per les interferències del bicarbonat i silicats en les partícules de diòxid de titani, que conseqüentment disminueixen la capacitat d'adsorció de fluorurs per part de l'adsorbent.

L'aplicació d'aquesta tecnologia permet extreure fluorurs i arsènic d'aigües naturals, i convertir-les en aptes pel consum humà. Posteriors investigacions podran seguir optimitzant els experiments i millorar els registres obtinguts, adaptant-se als nivells límits exigits per la legislació d'ambdues substàncies.

RESUMEN

Los fluoruros y el arsénico forman parte de un grupo de elementos necesarios para la vida, pero que en exceso pueden ser perjudiciales para la salud. A niveles bajos son necesarios para mantener la resistencia de las piezas dentales y realizar las funciones fisiológicas de los seres vivos.

El hecho de que son elementos de fácil obtención y necesarios para las industrias, ha originado en la actualidad que muchos países tengan un problema, relacionado con la presencia de grandes concentraciones de estas sustancias en el agua potable. Este hecho, sumado a la existencia natural de estos elementos en la corteza terrestre, ha provocado enfermedades endémicas en países como Tanzania, China o Taiwan, entre otros.

Para intentar contrarrestar estos problemas de salud, l'OMS recomendó que la concentración de fluoruros y arsénico por la ingesta de agua no tuviera que superar los 1,5 ppm y 100 ppb, respectivamente.

La propuesta del proyecto está relacionada con el estudio de un adsorbente de dióxido de titanio, llamado por la casa comercial Adsorbsia As600, para la reducción de ambos contaminantes en aguas con concentraciones superiores a las recomendadas.

Los ensayos de adsorción muestran una eficiencia elevada en la eliminación de fluoruros, As (III) i As (V). Se trata de una técnica de eliminación bastante selectiva, con un problema generado por las interferencias del bicarbonato y silicato en las partículas de dióxido de titanio, que consecuentemente disminuye la capacidad de adsorción de fluoruros por parte del adsorbente.

La aplicación de esta tecnología permite eliminar fluoruros y arsénico en aguas naturales, y convertirlas en aptas para el consumo humano. Posteriores investigaciones podrán seguir optimizando los experimentos y mejorar los registros obtenidos, adaptándose a los niveles límites exigidos por la legislación de ambas sustancias.

SUMMARY

Fluorides and arsenic are part of a group of necessary elements for life, but founded in excess may be harmful for health. At low levels are required to maintain the resistance of teeth and perform the physiological functions of living beings.

The fact of being chemical elements of easy obtainment and required for industries, has nowadays originated that many countries have troubles with the presence of both chemical substances in big drinking water concentrations. This fact, added to the natural existence of these elements in the crust, has caused endemic illnesses in countries such as Tanzania, China or Taiwan, among others.

To try to counteract these health problems, OMS recommended not to exceed 1,5 ppm and 100 ppb in the fluorides and arsenic concentration for water intake.

The project proposal is the research of a titanium dioxide sorbent, named by the commercial classification of Adsorbsia As600, for the decrease of both analytes in waters with concentration higher than the recommended.

The adsorption proves show a high efficiency in the elimination of fluorides, As (III) and As (V). This refers to a quite selective removal technique, with just one problem generated by the interferences of bicarbonate and silicates in the titanium dioxide particles, that consequently decrease the adsorption capacity of fluorides by the sorbent.

The application of this technology allows to extract fluorides and arsenic from natural waters and convert them into suitable for the human intake.

Further investigations could keep optimizing the last researches and improve the obtained registers adapting them to the limit levels of both substances required by law.

ÍNDEX

Resum	i
Resumen	ii
Summary	iii
1. Introducció	8
1.1 Origen i problemàtica dels fluorurs	2
1.2 Origen i problemàtica de l'arsènic	3
1.3 Tècniques més habituals per a l'eliminació de fluorurs i arsènic en aigües	6
1.4 Eliminació de fluorurs i arsènic amb l'adsorbent Adsorbsia As600	8
2. Objectius	9
2.1 Finalitat de l'estudi	8
2.2 Aim of this study	9
3. Metodologia	12
3.1 Reactius	9
3.2 Equipaments	9
3.3 Determinació de fluorurs	10
3.4 Determinació d'arsènic	10
3.5 Estudis d'adsorció	12
3.5.1 Estudis d'adsorció en discontinu	11
3.5.1 Estudis d'adsorció en continu	12
3.6 Determinació de bicarbonats en aigües	12
3.7 Característiques de les aigües naturals	12
4. Resultats i discussió	28
4.1 Eliminació de fluorurs en aigua	24
4.1.1 Estudis d'adsorció de fluorurs en discontinu	20
4.1.1.1 Isotermes d'adsorció	14
4.1.1.2 Efecte de la quantitat d'adsorbent	14
4.1.1.3. Efecte del pH	16
4.1.1.4 Estudi de les interferències	18
4.1.1.5 Eluïció i regeneració de l'adsorbent	20
4.1.2 Estudis d'adsorció en continu	24
4.1.2.1 Estudis d'adsorció en aigua pura - sintètica	21
4.1.2.2 Efecte del cabal en l'adsorció de fluorurs	21

4.1.2.3 Efecte de la quantitat d'adsorbent	22
4.1.2.4 Elució i regeneració de l'adsorbent	24
4.2 Eliminació d'arsènic en aigua	25
4.2.1 Estudis d'adsorció d'arsènic en discontinu	25
4.2.2.1. Efecte del pH en l'adsorció d'As (III) i As(V)	25
4.2.2.2 Estudi de les interferències	25
4.3 Eliminació de fluorurs i arsènic	28
4.3.1 Eliminació de fluorurs i arsènic en continu	26
4.3.2 Eliminació de fluorurs i arsènic d'aigües naturals en discontinu	28
5. Conclusions	29
5.1 Conclusions generals de l'estudi	28
5.2 General conclusions of this study.	29
6. Bibliografia	30

1. INTRODUCCIÓ

1.1 ORIGEN I PROBLEMÀTICA DELS FLUORURS

El fluor és un element no metàl·lic que pertany al grup dels halògens (17) de la taula periòdica. De nombre atòmic 9 i amb una massa atòmica de 19u, constitueix el 0,065% de l'escorça terrestre. Majoritàriament, aquest element químic és present en minerals com la fluorita, la fluorapatita o la criolita i, en menor proporció, en roques sedimentàries i ígnies distribuïdes àmpliament en la naturalesa (*Jagtap et al., 2012*).

Aquests compostos minerals són la principal font de moltes indústries, que utilitzen el fluor per la seva activitat industrial. Principalment, s'empra aquest halogen per incrementar la fluïdesa del vidre fos en la indústria del vidre i la ceràmica. També, té aplicació en la producció d'acer, alumini, adhesius, fertilitzants, semiconductors, insecticides, etc. La fabricació d'aquests productes artificials genera aigües residuals industrials, que s'han d'abocar als sistemes públics de sanejament en concentracions més baixes als 12 ppm (*Ley 5/2002, de 3 de junio, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento*). Tot i aquesta limitació, es pot observar la presència de concentracions de l'ordre dels 500 - 2.000 ppm d'aquesta substància, en les aigües residuals procedents d'algunes indústries com per exemple, les relacionades amb la fabricació de semiconductors de 8 polzades a Taiwan (*Chuang et al., 2002*).

En aigües naturals el fluor és present en un únic estat d'oxidació en forma de fluorurs (F^-). Aquest ió procedeix de l'àcid fluorhídric (HF), amb una constant de dissociació àcida (pK_a) de 3,2.

L'organització Mundial de la Salut (OMS) recomana que la concentració de fluorurs en les aigües potables no ha de superar els 1,5 ppm (*OMS, 2007*). Aquest valor límit i necessari per mantenir la resistència de les peces dentals dels éssers humans, també queda registrat en la legislació estatal (*RD 140/2003 de la Ley de Aguas*).

En l'actualitat, molts països com Tanzània, Taiwan, Índia, i Mèxic, entre d'altres, tenen punts actius de descàrrega natural d'aigua amb elevades concentracions de fluorurs (*Figura 1*). A Catalunya n'és un exemple les fonts naturals de Caldes de Malavella: la Font de Raig d'en Mel i la Font dels Bullidors.

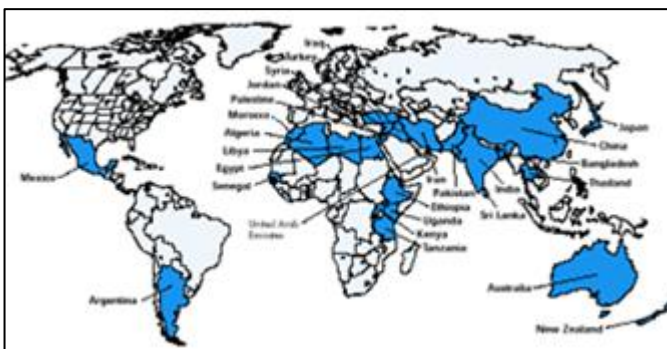


Figura 1. En ● països amb greus problemes pel consum d'aigua amb elevades concentracions de fluorurs. Font: UNICEF's, *Position on Water Fluoridation*.

Una exposició crònica a concentracions de fluorurs elevades, afavoreix a l'aparició de la fluorosi dental o esquelètica, una malaltia que afecta a l'esmalt i a la deformabilitat dels ossos i articulacions, respectivament (*Figura 2*) (*Shafer et al., 2015*). Per aquest motiu, l'eliminació de fluorurs per part dels sectors industrials ha de ser una operació obligatòria i imprescindible, amb la finalitat de reduir la concentració fins al líndar estipulat per la legislació (12 ppm).

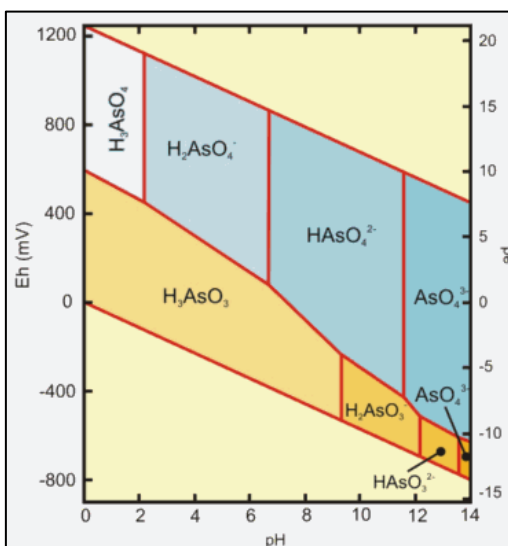


Figura 2. Exemple d'evidència de la fluorosi esquelètica a Tanzània, 2013. Font: Shafer et al., 2015.

1.2 ORIGEN I PROBLEMÀTICA DE L'ARSÈNIC

L'arsènic és un element semi metàl·lic que pertany al grup 15 de la taula periòdica. De nombre atòmic 33 i amb una massa atòmica de 75u, constitueix el 0,0005% de l'escorça terrestre. En la naturalesa, l'arsènic és present en roques sedimentàries i volcàniques. Majoritàriament, es troba formant substàncies químiques de minerals com l'arsenopirita (FeAsS), l'orpiment (As_2S_3) o l'arsenolita (As_2O_3) (*Bundschuh et al., 2008*).

La seva presència natural en l'aigua, està relacionada amb la dissolució dels minerals presents en les conques hidrogràfiques i naturalment en el sòl, per on flueix l'aigua abans de la seva captació per a ús humà. També, pot estar induïda per l'activitat antròpica com la mineria, la utilització excessiva i sense control de plaguicides, o la combustió de combustibles sòlids, especialment el carbó.



L'arsènic es solubilitza en l'aigua en dos estats d'oxidació, l'As (III), arsenit o As (V), arseniat. El primer es troba de manera natural sota condicions anaeròbiques, mentre que el segon és present en condicions aeròbiques (*Bang et al., 2005*). Ambdós estats d'oxidació tenen diferents espècies químiques en funció del pH del medi en que es trobin, tal i com es mostra en la *Figura 3*:

Figura 3. Diagrama d'especiació Redox - pH de les espècies d'arsènic. Font: Bang et al., 2005.

L'OMS considera l'arsènic com una substància química molt tòxica per la salut pública. És per aquest motiu, que recomana que la concentració en les aigües potables no superi els 10 ppb (OMS, 2008). Aquest criteri sanitari de la qualitat de l'aigua de consum humà, també queda estipulat en la legislació estatal (RD 140/2003 de la Ley de Aguas). Tot i aquesta limitació, en molts països a nivell mundial com Bangladesh, Índia, Argentina, entre d'altres, la concentració d'arsènic en les aigües destinades a consum humà, generalment aquífers, excedeixen els límits establerts per la legislació. (Figura 4 - A). A nivell territorial, Catalunya i especialment el Nord - Est, és una de les regions de la Península Ibèrica més afectades per elevades concentracions d'aquest metal·loide (Figura 4 - B).

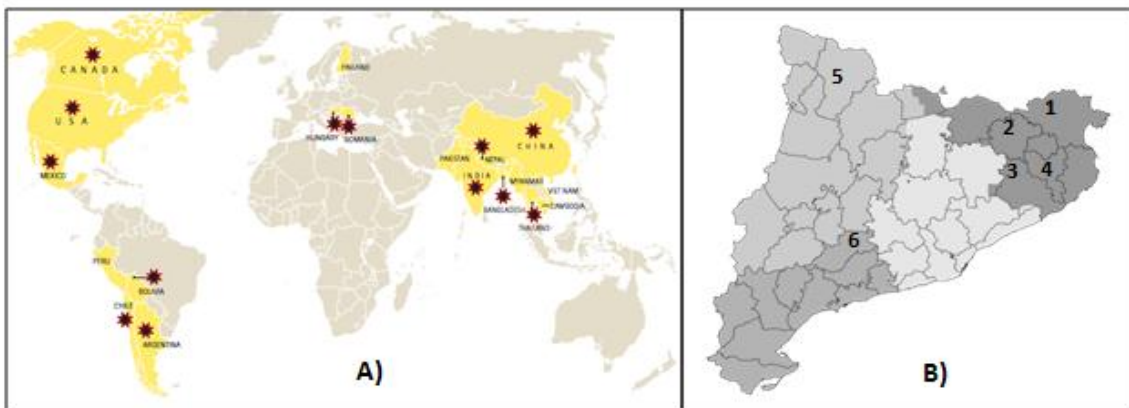


Figura 4. Regions amb elevats nivells d'arsènic en l'aigua. Font: World Health Organization, 2004.

A) Mapamundi que representa en ● les regions amb concentracions > 50 ppb d'arsènic en l'aigua. En ★ regions amb problemes de salut degut a la contaminació de l'aigua.

B) Mapa de Catalunya que representa les poblacions amb problemes de contaminació en les aigües subterrànies. 1. Vilamaniscle; 2. Ribes de Freser i Molló; 3. Orís; 4. Caldes de Malavella; 5. Escalzarre; 6. Santa Coloma de Queralt.

L'arsènic és un element essencial que es localitza a l'interior del cos dels éssers vius a nivell traça. El seu paper en els organismes no està concretat en l'actualitat, però es creu que desenvolupa alguna funció fisiològica. Ara bé, l'exposició durant un llarg període a baixes concentracions d'arsènic per la ingesta d'aigua, té uns efectes negatius crònics per a la salut que afavoreix un increment del risc de càncer de pell (Figura 5), ronyó i fetge (Wang et al., 2003). Especialment l'arsènic (III), que s'enllaça al S i es manté molt de temps en els teixits de l'organisme, degut al seu caràcter liposoluble. En canvi, l'arsènic (V) té un grau de toxicitat menor, ja que generalment és soluble en aigua i pot ser eliminat per l'organisme més fàcilment.

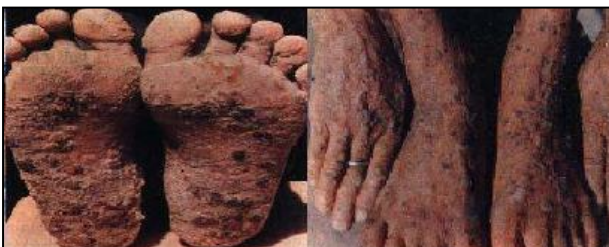
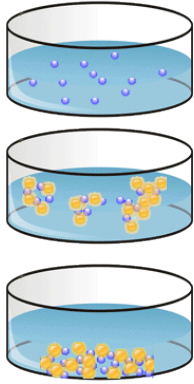
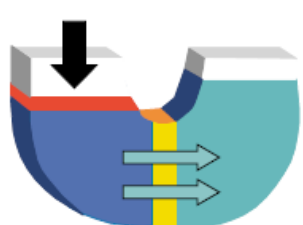



Figura 5. Exemple d'evidència de lesions cutànies en persones exposades a elevades concentracions d'arsènic. Font: World Health Organization.

1.3 TÈCNiques MÉS HABITUALS PER A L'ELIMINACIÓ DE FLUORURS I ARSÈNIC EN AIGÜES


L'arsènic és reconegut com un dels contaminants inorgànics més perillosos per a la salut que pot estar en l'aigua (Qiao et al., 2013). D'altra banda, com s'ha vist, un elevat contingut de fluorurs també pot ser perjudicial. És per aquest motiu que s'han dissenyat una gran varietat de tractaments, per reduir aquestes espècies fins al límit establert per la legislació pertinent (RD 140/2003 de la Ley de Aguas). Entre les tecnologies més habituals destaquen les següents:

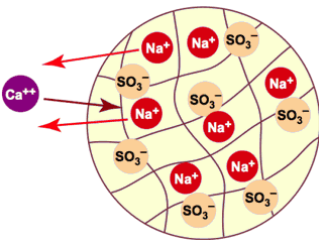
<p>Coagulació – Floculació</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Eliminació de partícules col·loïdals, mitjançant l'acció d'un coagulant que desestabilitza aquestes partícules, juntament amb l'ajuda d'un floculant, que les uneix i les fa sedimentar. - Eficiència d'eliminació <p>F : 18 - 13% As (III): 20 - 80% As (V): >80%</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Redueix la matèria orgànica natural ✓ Permet tractar grans volums d'aigua ✓ Operació rentable econòmicament ✓ Poca pèrdua d'aigua en el tractament ✓ Tractament d'un ampli rang d'aigua <ul style="list-style-type: none"> ✗ La tipologia i la dosi de coagulant influeix en l'eficiència d'eliminació ✗ Operació en un marge estret de pH (5.5 - 7.5) ✗ Genera grans quantitats de reactius químics ✗ Interferències en funció del coagulant ✗ Requereix personal qualificat ✗ No és un procés automatitzat ✗ Qualitat final de l'aigua tractada: dolenta ✗ Generació de residus - Contaminació secundària <p><i>Ayoob et al. (2008) / Bhatnagar & Kumar, 2011 / Sollo & Larsson, 1978</i></p>
<p>Osmosi inversa</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Eliminació de partícules solubles de l'aigua aplicant una pressió superior a l'osmòtica, amb la finalitat d'obtenir un corrent d'aigua osmotitzat a l'altre banda de la membrana semipermeable. - Eficiència d'eliminació <p>F : 84 - 100% As (III): >70% As (V): >70%</p>

	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Permet tractar grans volums d'aigua ✓ Absència d'interferències - productes químics ✓ Tractament d'un ampli rang d'aigua (amb filtració prèvia) ✓ Qualitat final de l'aigua tractada: bona ✓ Respectuós amb el medi ambient <ul style="list-style-type: none"> ✗ Exigeix un pre-tractament de l'aigua a tractar ✗ Elevat costos de membranes (vida útil de 4 anys) ✗ Costos d'inversió inicial molt elevats ✗ Algunes membranes són sensibles al pH ✗ Prevenir disposició final de la salmorra ✗ Molta pèrdua d'aigua en el tractament ✗ Necessita una etapa de remineralització final <p style="text-align: right;"><i>Bhatnagar & Kumar, 2011 / Simons, 1993</i></p>
---	---

<p style="text-align: center;">Alúmina activada</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorbent porós d'hidròxid d'alumini (Al_2O_3) tractat tèrmicament, i amb una gran àrea superficial que reté substàncies iòniques en la seva estructura granular. - Eficiència d'eliminació <p style="text-align: center;">F⁻ : 95 - 100% As (III): Baixa As (V): >90%</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Millor tècnica disponible (MTD) ✓ Permet tractar grans volums d'aigua ✓ Operació rentable econòmicament <ul style="list-style-type: none"> ✗ Tractament d'aigües subsuperficials ✗ Operació en un marge estret de pH (5.2 - 6,1) ✗ Interferències (HCO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^-) ✗ Requereix personal qualificat ✗ S'ha d'oxidar prèviament l'As (III) ✗ Regeneració poc rentable econòmicament ✗ Requereix d'un tractament adequat dels residus <p style="text-align: right;"><i>Bhatnagar & Kumar, 2011 / Song, 2006</i></p>
--	--

<p style="text-align: center;">Estovament amb calç</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Tècnica d'eliminació de substàncies iòniques mitjançant l'aplicació de calç hidratada, que forma un precipitat insoluble per coprecipitació de $Mg(OH)_2$. - Eficiència d'eliminació
---	--

	<p>F⁻ : 20 - 80% As (III) 70 - 90% As (V): 70%</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Permet tractar grans volums d'aigua ✓ Operació rentable econòmicament ✓ Productes químics de fàcil obtenció ✓ Poca pèrdua d'aigua en el tractament <ul style="list-style-type: none"> ✗ Tractament d'aigües amb una duresa elevada ✗ Operació en un marge estret de pH (10 - 10.5) ✗ Dificultat d'assolir la baixa concentració d'As proposada per la legislació ✗ Generació de residus elevats <p style="text-align: center;"><i>Bhatnagar & Kumar, 2011 / Turner et al., 2005</i></p>
---	---

<p style="text-align: center;">Intercanvi iònic</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Procés estequiomètric d'intercanvi de cations i anions entre els grups funcionals d'un adsorbent, i les substàncies iòniques presents en la solució. Es tracta d'una tecnologia molt estudiada en l'actualitat. - Eficiència d'eliminació <p>F⁻ : 90 - 95% As (III): Baixa As (V): 95%</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Permet tractar grans volums d'aigua ✓ Disseny del procés senzill i flexible ✓ Operació favorable en un rang ampli de pH (6 - 9) ✓ Cinètica d'extracció d'As i F⁻ molt ràpida ✓ Poca pèrdua d'aigua en el tractament ✓ Eliminació de moltes substàncies iòniques ✓ Regeneració de l'adsorbent generalment efectiva ✓ Qualitat final de l'aigua tractada: bona <ul style="list-style-type: none"> ✗ S'ha d'oxidar prèviament l'As (III) a As (V) ✗ Interferències (principalment SO₄²⁻, HCO₃⁻, Si) ✗ Requereix d'un personal qualificat ✗ Costos elevats d'algunes resines <p style="text-align: center;"><i>Bhatnagar & Kumar, 2011</i></p>
--	--

1.4 ELIMINACIÓ DE FLUORURS I ARSÈNIC AMB L'ADSORBENT ADSORBSIA As600

En el present estudi s'utilitza un adsorbent granular de diòxid de titani (TiO₂), anomenat per la casa comercial Adsorbsia As600, per l'eliminació d'aquests anàlits en una solució aquosa. Tot i

tractar-se d'un adsorbent amb gran afinitat per l'arsènic i altres metalls, s'observa en altres estudis com el de *Babaeiveli & Khodadoust (2013)*, la possibilitat d'extreure altres contaminants no metàl·lics com els fluorurs, amb adsorbents constituïts per TiO₂. L'estudi extens realitzat per part d'aquests autors, ha servit com a punt de partida del projecte.

En un treball previ (*Rodríguez, 2016*), es va determinar la funcionalitat del adsorbent estudiat per l'eliminació de fluorurs en aigua. Es tracta d'un adsorbent amb una capacitat de 3,16 mg F⁻/g adsorbent amb absència d'interferents. Aquest paràmetre, disminueix amb la presència de bicarbonat, un anió característic en l'aigua que es reté amb la mateixa proporció que els fluorurs, en les partícules de diòxid de titani.

L'adsorbent comercial utilitzat està constituït per partícules sòlides amb unes propietats químiques i físiques, les quals estan representades en la taula següent (*Taula 1*).

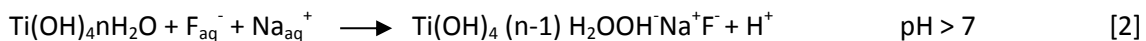
Taula 1. Propietats físiques i químiques de l'adsorbent comercial Adsorbisia As600. Font: [®]TM Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow").

ADSORBSIA™ As600 Titanium Based Media

A titanium oxide adsorbent for the removal of arsenic, lead, and other heavy metals

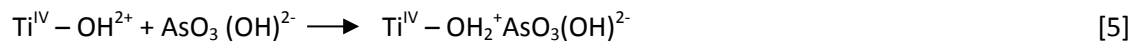
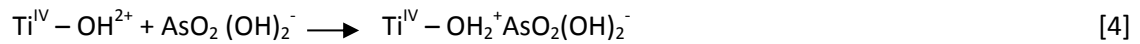
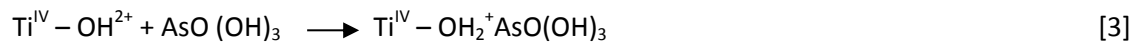
Product Type		Granulated Titanium oxide media
Particle size range	Micron (Mesh)	250-1180 (16-60)
On 1180 Micron (16 mesh)	%	<10
Through 250 micron (60 mesh)	%	<10
Moisture Content	%	<10
Bulk Density	g/L (Lb/ft ³)	640 (40)
Specific surface area	m ² /g	250
	cc/g	0.39

En la bibliografia, es troben treballs on es descriuen les possibles interaccions entre els fluorurs i adsorbents de TiO₂, com es mostren en les següents equacions (*Bang et al., 2005*) (*Equació 1 - 2*):



Segons l'estudi de *Babaeiveli & Khodadoust (2013)*, l'adsorció de fluorurs en les partícules de diòxid de titani és més efectiva quan el pH de la solució és inferior a 7, ja que l'adsorbent està carregat positivament. En aquest punt, la capacitat màxima d'adsorció és de 3,16 mg F⁻/g adsorbent. En canvi, es produeix una competència entre els ions hidroxils i els fluorurs quan el pH de la solució és superior a 7, provocant una disminució en la retenció del contaminant per part de l'adsorbent.

El mateix succeeix amb l'arsènic, on l'adsorció a la superfície d'adsorbents basats en TiO_2 , ve representada per les següents reaccions químiques (*Bang et al., 2005*) (Equació 3 - 6):



Segons l'estudi de *Bang et al., 2005*, el diòxid de titani és un adsorbent aplicable per l'eliminació d'arsenit i arseniat present en solucions aquoses. Tal i com s'ha esmentat anteriorment en l'apartat 1.2, existeixen una varietat d'espècies químiques d'aquests compostos en funció del pH, el qual varia l'eficiència d'eliminació d'aquest anàlit en l'aigua. El punt de remoció més elevat de l'arsenit (III) és a pH 9, mentre que de l'arseniat és a pH 4. A pH entre 7 - 8 l'adsorció de l'arseniat és de l'ordre de 5 vegades més ràpida que l'arsenit. Una possible solució per assolir una remoció ràpida d'ambdues espècies químiques, seria la fotoxidació natural de l'As (III) a As (V).

2. OBJECTIUS

2.1 FINALITAT DE L'ESTUDI

L'objectiu general d'aquest projecte és avaluar l'efectivitat de l'adsorbent Adsorbsia As600, per l'eliminació de fluorurs i arsènic en aigües naturals.

De forma més específica, els estudis realitzats s'han adreçat a la consecució dels objectius següents:

- Estudiar els diferents paràmetres que afecten a l'extracció d'aquests anàlits en aigües: capacitat, cinètica, pH i interferències.
- Aplicar un mètode continu en columna per l'eliminació d'ambdós anàlits.
- Eliminar fluorurs i arsènic de diferents mostres d'aigües naturals, utilitzant l'adsorbent estudiat.

2.2 AIM OF THIS STUDY

The main objective of this research is to evaluate the effectivity of the sorbent Adsorbsia As600, for the removal of fluoride and arsenic in natural waters.

In a more specific way, the analysis performed came to the consecution of the following objectives:

- To study the different parameters that affect the extraction of these analytes in water: capacity, kinetics, pH and interferences.
- To apply a continuous column method for the removal of both analytes.
- To remove fluoride and arsenic of different natural water samples, using the analyzed adsorbent.

3. METODOLOGIA

3.1 REACTIUS I DISSOLUCIONS

- Fluorur de sodi (98%, 1000 ppm) (Merk - Germany)
- Clorur de sodi (98,84%) (Fisher Chemical)
- Clorur de calci (98%) (Panreac, Barcelona - Spain)
- Sulfat de sodi (99,5%) (Panreac, Barcelona - Spain)
- Bicarbonat sòdic (99 - 101%) (Panreac, Barcelona - Spain)
- Sòdium metasilicat Pentahydrate (Fluka, Barcelona - Spain)
- ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Panreac, Barcelona - Spain), per a la preparació de solució Patró de 100 ppm d'arsènic (III - V).
- Hidrogen fosfat de sodi (Panreac, Barcelona - Spain)
- Àcid clorhídric (35%, 1,735 M) (Universitat de Girona - Spain)
- Dissolució ajustadora de la força iònica, TISAB III (Sigma Aldrich - U.S). Formada principalment per clorur sòdic 1 M, àcid acètic 0,25 M, acetat sòdic 0,75 M i citrat sòdic 0,001 M. La seva finalitat és reduir l'error de mesura de l'elèctrode selectiu de ions, evitant les interferències de Ca^{2+} , Al^{3+} i Fe^{2+} , i afegint la força iònica necessària per realitzar la mesura potenciomètrica.
- Sistema d'aigua ultra pura Mili-Q (Milipore Ibèrica - Spain)

3.2 EQUIPAMENTS

- Potenciòmetre (Crison, Spain)
- Elèctrode selectiu de ions (ISE) – elèctrode de referència (Crison, Spain)
- pH-metre (Crison, Spain)
- Agitador magnètic (IKALaborthechnik, KS2500Basic)
- Balança analítica electrònica amb un error de precisió de $\pm 0,1\text{mg}$ (Shimadzu, Japan)
- Bomba peristàltica (GILSON Miniplus 3, France)
- Col·lector de fraccions (GILSON, United States)
- ICP-OES (Agilent technologies 5100, Malaysia)

3.3 DETERMINACIÓ DE FLUORURS

L'anàlisi de fluorurs s'efectua mitjançant la tècnica de potenciomètria directa amb un elèctrode selectiu d'ions (ISE, *Figura 6*). La seva finalitat és mesurar la diferència de potencial entre un elèctrode de referència i un elèctrode indicador, per determinar la concentració

d'una espècie electroactiva (fluorur) en la dissolució de treball. A la *Figura 7*, es mostra la recta de calibratge obtinguda al mesurar 10 mL del patró, addicionant prèviament 1 mL de TISAB III. A partir de la mesura del potencial elèctric i la posterior interpolació a aquesta recta patró, es pot estimar la concentració de fluorurs en la solució.



Figura 6. Equip instrumental. Elèctrode selectiu d'ions (ISE - Crison, Spain).

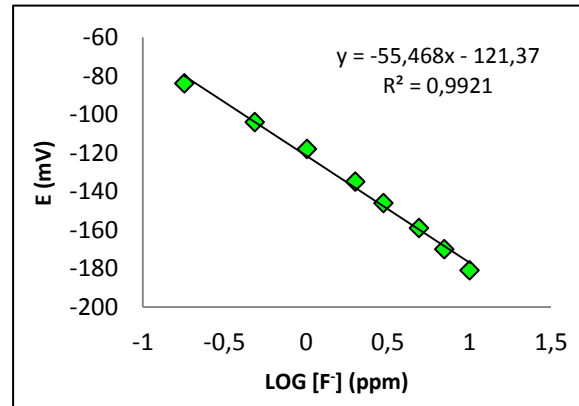


Figura 7. Recta patró. Stock inicial (1000 ppm); $R^2 = 0,9921$.

3.4 DETERMINACIÓ D'ARSÈNIC

L'anàlisi d'arsènic es realitza a partir del ICP-OES (*Figura 8*). Una tècnica espectroscòpica constituïda per un plasma d'argó on hi arriba una mostra líquida. La mostra es ionitza en el plasma i es mesura l'emissió de llum dels ions en diferents longituds d'ona (188.980 - 193.696 nm). A partir de la interpolació d'aquesta senyal amb la recta de calibratge representada en la *Figura 9*, s'estima la concentració d'aquest metal·loide en la fase aquosa.



Figura 8. Equip instrumental. ICP-OES (Agilent technologies 5100, Malaysia).

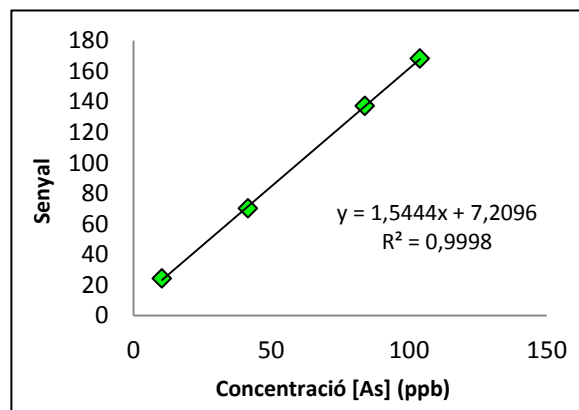


Figura 9. Recta patró. Stock inicial (1000 ppm); $R^2 = 0,9998$.

3.5 ESTUDIS D'ADSORCIÓ

3.5.1 ESTUDIS D'ADSORCIÓ EN DISCONTINU

- En els estudis d'adsorció en discontinu, es pesen 0,2 g de l'adsorbent Adsorbsia As600 en uns pots de plàstic de 200 mL. En aquests, s'introdueixen 25 mL d'una solució de fluorurs i/o arsènic de concentració coneguda. Seguidament, es deixen en agitació orbital un temps predeterminat que pot ser de 2 h o 24 h. Després amb un paper de filtre i un embut, es realitza la filtració d'aquesta. Finalment, es procedeix a la determinació de fluorurs i/o arsènic amb les tècniques esmentades en els apartats 3.3 - 3.4. A partir de la concentració inicial $[C]_0$ i final $[C]_f$ d'ambdós contaminants, es pot quantificar l'eficiència d'extracció amb la següent equació (*Equació 7*):

$$\% \text{ extracció} = \frac{[C]_0 - [C]_f}{[C]_0} \cdot 100 \quad [7]$$

- Pels estudis on es vol avaluar la presència de possibles interferents, s'introdueixen en els pots de 200 mL els 0,2 g d'adsorbent, una solució de 25 mL amb 5 ppm de F^- , i una concentració coneguda (50, 100 o 200 ppm) de HCO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Si o Cl^- . Es realitza el mateix procediment d'anàlisi esmentat anteriorment i s'emmagatzema 10 mL de la solució amb bicarbonat com a interferent, i el contingut de bicarbonat d'aquestes mostres s'analitza segons es detalla en l'apartat 3.6. En el cas de l'arsènic s'utilitza una solució de 25 ml amb 100 ppb d'As (III o V), i amb presència de 10 ppm de PO_4^{3-} o 200 ppm de HCO_3^- .
- En els estudis d'elució, es parteix d'un adsorbent carregat amb una solució de 25 mL 5 ppm de F^- , en agitació orbital durant 2 h. Es determina la concentració adsorbida d'aquest anàlit, i es procedeix a l'elució amb 25 mL d'una solució de $NaHCO_3$, HCl o NaOH. Es quantifica la concentració eluïda, i en cas de ser un bon eluent (*Equació 8*) es realitza la regeneració de l'adsorbent. Posant en contacte aquest novament amb una solució de 25 mL 5 ppm de F^- .

$$\% \text{ elució} = \frac{\text{mg eluits}}{\text{mg adsorbits}} \cdot 100 \quad [8]$$

3.5.2 ESTUDIS D'ADSORCIÓ EN CONTINU

- En la determinació en continu, es pesen 0,5 o 2 g de l'adsorbent Adsorbsia As600 i s'introdueixen en una columna. En aquesta, s'hi fa circular un volum (mL) d'una solució de fluorurs i/o arsènic de concentració coneguda (en general 10 ppm i 100 ppb, respectivament), amb l'ajuda d'una bomba peristàltica. Amb la fixació d'un cabal determinat (0,5 - 1 - 2 mL/min), la fase aquosa entra en contacte amb l'adsorbent i es recull la solució passada per aquest cada 10 mL, en un matràs de vidre (fluorurs) o en un col·lector automàtic format per tubs d'assaig de vidre (arsènic). Finalment, s'efectua l'anàlisi corresponent d'ambdós anàlits estudiats.

- En els estudis d'elució, s'utilitza una solució de 0,1 o 0,5 M de NaHCO_3 + 25 mL HCl 3 M per eluir els fluorurs retinguts prèviament en l'adsorbent (2 g). En aquest cas, l'eluent passa amb un cabal de 1 mL/min i es recull en uns vials de plàstic de 25 mL. A partir d'aquesta solució, s'efectua l'anàlisi experimental corresponent amb l'elèctrode selectiu d'ions (ISE).

3.6 DETERMINACIÓ DE BICARBONATS EN AIGÜES

12

Per al d'avaluar la interferència del bicarbonat es quantifica mitjançant una reacció àcid - base.

- Per això s'introdueix 10 mL de la solució a valorar en un erlenmeyer de 200 mL, i es valora amb HCl $6,075 \cdot 10^{-3}$ M. S'afegeix 3 gotes de taronja de metil a la solució de l'anàlit que actua com a indicador. A partir de la concentració inicial $[\text{HCO}_3^-]_0$ i final $[\text{HCO}_3^-]_f$, es pot quantificar l'eficiència d'extracció amb la següent equació (Equació 9):

$$\% \text{ extracció} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_0 - [\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{HCO}_3^-]_0} \cdot 100 \quad [9]$$

3.7 CARACTERÍSTIQUES DE LES AIGÜES NATURALS

A partir de l'estudi sobre l'anàlisi de l'aigua d'algunes fonts de Caldes de Malavella de Vehí (2001), i les dades adquirides experimentalment, s'ha caracteritzat químicament les aigües naturals emprades en el present estudi (Taula 2).

Taula 2 Caracterització química d'aigües de diferent procedència. Font: elaboració pròpia i dades adquirides de l'estudi de Vehí, M. (2001).

	Caldes de Malavella (Mina)	Caldes de Malavella (Bullidors)	Pujarnol (pou)
pH	6,6	7,36	7,9
Conductivitat (μS)	3450	5210	703
F ⁻ (ppm)	8,21	10,58	-
HCO_3^- (ppm)	2056,69	1998,5	340,92
Cl ⁻ (ppm)	569,9	570,1	15,43
SO_4^{2-} (ppm)	41,01	41,4	63,85
As (ppb)	70,43	62,3	-
NO_3^- (ppm)	2,5	-	1,16
Ca^{2+} (ppm)	33,1	24,4	96,1

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1 ELIMINACIÓ DE FLUORURS EN AIGUA

4.1.1 ESTUDIS D'ADSORCIÓ DE FLUORURS EN DISCONTIN

4.1.1.1 ISOTERMES D'ADSORCIÓ

Una vegada determinada la funcionalitat de l'adsorbent Adsorbis As600 en l'extracció de fluorurs en fase aquosa, és convenient realitzar un estudi de les isotermes d'adsorció. Amb la finalitat de determinar el comportament de l'anàlit sobre la superfície de les partícules de diòxid de titani. Per efectuar aquest experiment, es va posar en contacte diferents concentracions de fluorurs en dissolució amb la mateixa quantitat d'adsorbent. Per posteriorment, ajustar els resultats obtinguts en dos models d'adsorció emprats en l'estudi de *Babaeiveli & Khodadoust (2013)*, el de Langmuir i Freundlich. El primer, és un model que s'utilitza per descriure una adsorció en una superfície homogènia i amb una cobertura monocapa. En canvi, el segon és un model utilitzat per descriure una adsorció en una superfície heterogènia i amb una cobertura multicapa.

A partir de les equacions matemàtiques linealitzades corresponents a cada model (*Equació 10 - 11*), es van realitzar uns càlculs per ajustar els nostres resultats a una isoterma d'adsorció (*Taula 3*):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad [10]$$

$$\text{LOG}(q_e) = \text{LOG}(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \text{LOG}(c_e) \quad [11]$$

Taula 3. Càlculs per realitzar la linealització d'ambdós models d'adsorció. Unitats: c_i (mg/l F inicials); q_e (mg F adsorbits/g adsorbent); c_e (mg/L F en dissolució).

Ci (F)	Pes adsorbent (g)	c_e	q_e	$1/q_e$	$1/c_e$	LOG (q_e)	LOG (c_e)
1	0,2003	0,11	110,66	0,0090	8,8105	2,0439	-0,9450
1,944	0,2051	0,15	218,37	0,0045	6,5596	2,3392	-0,8168
5,1	0,2017	0,25	601,67	0,0017	4,0695	2,7793	-0,6095
7,049	0,2028	0,30	831,51	0,0012	3,2915	2,9198	-0,5174
9,941	0,2048	0,42	1162,52	0,0008	2,3943	3,0653	-0,3791

Finalment, es van dissenyar les gràfiques resultants a la linealització d'ambdós models d'adsorció emprats en aquest estudi (*Figura 10 - 11*):

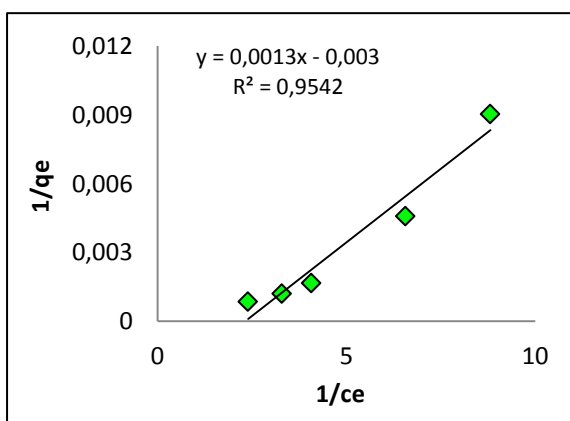


Figura 10. linealització de Langmuir.

Condicions experimentals: Solució: 25 mL de concentració de F variable; pes adsorbent: 0,2 g; Temps en agitació orbital: 24 h; N=2.

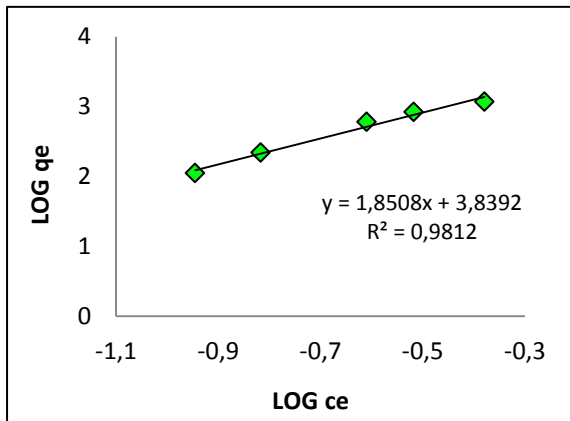


Figura 11. linealització de Freundlich.

Condicions experimentals: Solució: 25 mL de concentració de F variable; pes adsorbent: 0,2 g; Temps en agitació orbital: 24 h; N=2.

Tal i com s'observa en les gràfiques anteriors (Figura 10 - 11), la linealització de Freundlich s'ajusta més al model d'adsorció de fluorurs de l'adsorbent Adsorbisia As600. Amb un coeficient de determinació (R^2) de 0,9812 s'associa amb un model d'adsorció heterogeni i bicapa, on primer s'adsorbeix una capa i després es disposa una segona capa sobre la primera degut a la forta interacció solut - solut (Babaeiveli & Khodadoust, 2013).

4.1.1.2 Efecte de la quantitat d'adsorbent

La dosi d'adsorbent és un paràmetre molt important que influeix en la remoció de fluorurs d'una matriu aquosa (Figura 12).

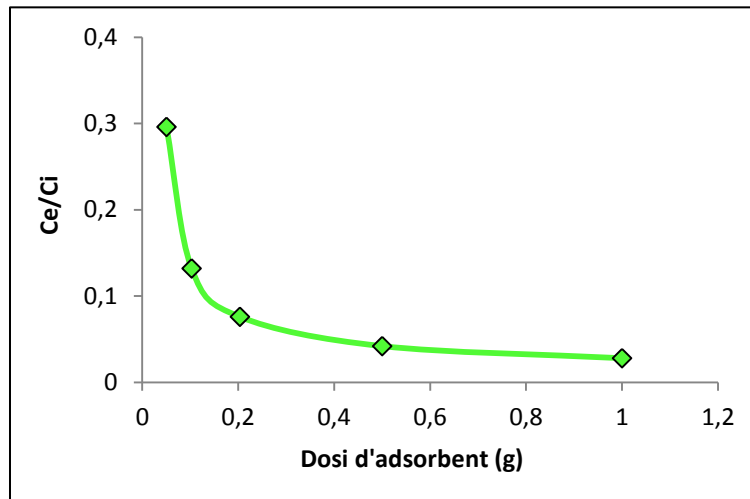


Figura 12. Efecte de la dosi d'adsorbent Adsorbisia As600 en l'adsorció de fluorurs. c_i (mg/l F inicials) i c_e (mg/L F en dissolució). Condicions experimentals: Solució 25 mL 5 ppm de F; pes adsorbent: variable; Temps de contacte en agitació orbital 2 h; N=2.

Tal i com s'observa en la Figura 12, en aquestes condicions experimentals l'extracció és més elevada a l'incrementar la dosi d'adsorbent, fins a 1 g on l'extracció és quantitativa.

4.1.1.3 Efecte del pH

L'efecte de l'acidesa o basicitat en l'extracció de fluorurs, es va determinar mitjançant la modificació del pH de diferents solucions, que es trobaven en contacte amb l'adsorbent i que es caracteritzaven per tenir la mateixa concentració de contaminant inicial (5 ppm). Concretament, per poder estudiar aquest paràmetre es va ajustar el pH a diferents intervals mitjançant l'addició de HCl i/o NaOH 0,1 M. La *Taula 4*, representa els valors de pH inicial i final de les dissolucions, i l'eficiència d'extracció de fluorurs emprant les condicions experimentals habituals.

Taula 4. Variació del pH i eficiència en l'extracció de fluorurs. Condicions experimentals: Solució 25 mL 5 ppm de F; pes adsorbent: 0,2 g; Temps de contacte en agitació orbital 2 h; N=2.

**Observacions: L'anàlisi de les mostres de pH= 10,613 es van realitzar per cromatografia iònica (CI) en el Parc Científic i Tecnològic de la UdG, per evitar les interferències dels ions hidroxils (OH⁻) en la tècnica de l'elèctrode selectiu d'ions (ISE).*

pH inicial solució	pH final solució	% extracció	Anàlisi
2,068	2,384	100	ISE
4,376	6,033	100	ISE
6,243	6,349	100	ISE
7,926	6,743	91,3	ISE
10,613	9,405	89,6	*CI

Com s'observa en la *Taula 4*, existeix una variació del valor del pH final en relació l'inicial, després de posar en contacte la solució (25 mL 5 ppm de F⁻) durant 2 h en agitació orbital. El mateix es mostra en el treball de *Babaeivlni & Khodadoust, 2013 (Taula 5)*. Segons aquests autors, es produeix un augment en el pH final d'aquelles solucions amb un pH inicial < 7, degut a l'alliberament d'ions hidroxils a la dissolució procedents del Ti(OH)₄. En canvi, succeeix el contrari en les solucions amb un pH > 7, on l'alliberament de protons (H⁺) i l'adsorció de Na⁺ presents en la solució, afavoreixen a una disminució en el pH.

Taula 5. Variació del pH de les dissolucions. Condicions experimentals: Solució 25 mL 5 ppm de F; pes adsorbent: 0,2025 g; Temps de contacte en agitació orbital 24 h. Font: Babaeivlni & Khodadoust (2013).

pH inicial solució	2,06	3,10	5,04	7,22	9,37	11,10
pH final solució	2,44	4,13	5,36	6,50	7,19	9,78

En el nostre estudi, es van obtenir uns resultats molts semblants als quantificats per part d'aquests autors. Tal i com s'observa en les *Taula 4 - 5* el color taronja simbolitza les solucions amb una pujada final de pH, sempre partint d'una dissolució inicial amb un pH < 7. A diferència del color verd, que representa les solucions amb una baixada final de pH, en relació

una dissolució inicial amb un $\text{pH} > 7$. Per aquest motiu, i en base aquesta explicació, es pot concloure que en el nostre estudi possiblement hagi succeït el mateix que en l'estudi de *Babaeiveli & Khodadoust, 2013*.

És important destacar que l'adsorbent estudiat permet l'extracció quantitativa de fluorurs en un rang de pH inicial entre 2 - 8, tal i com s'observa en la Figura 13.

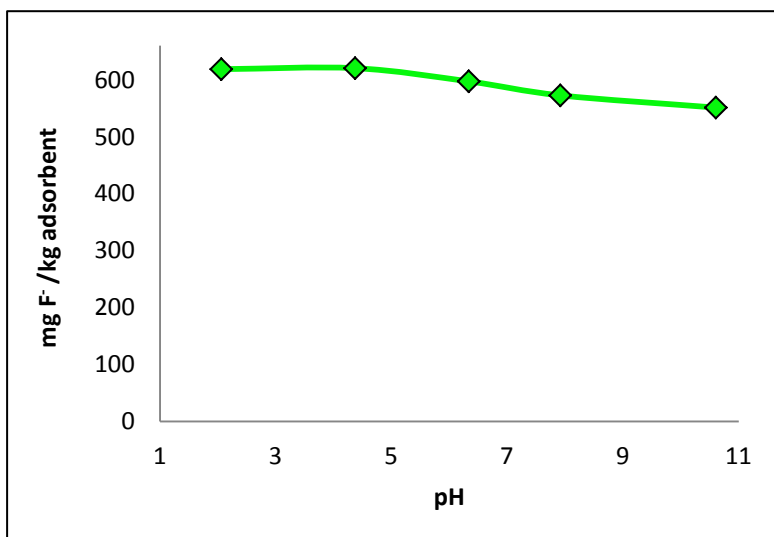


Figura 13. Efecte del pH de les solucions en l'adsorció de fluorurs. Condicions experimentals esmentades en la Taula 5.

D'altra banda, en l'estudi de *Babaeiveli & Khodadoust (2013)*, no existeix un rang tant ampli d'aplicabilitat de pH en l'extracció d'aquest anàlit. A pH inicial 11, l'adsorció de fluorurs disminueix un 70% en relació a solucions àcides ($\text{pH} = 2$). En comparació amb els nostres resultats, on a pH inicial 10,613 només baixa un 10,9%. Per tant, es determina que el nostre adsorbent és molt millor en relació a aquest paràmetre.

4.1.1.4 Estudi de les interferències

Les aigües naturals es caracteritzen per estar formades per una gran varietat de cations/anions en la seva composició (F^- , HCO_3^- , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- etc.). Degut a aquesta complexitat, i prèviament a l'anàlisi de mostres reals, és imprescindible realitzar un estudi de les possibles interferències dels ions més comuns i presents en la natura. Per això es van realitzar diferents estudis per avaluar la influència d'aquests altres ions en l'eficiència d'extracció de fluorurs, utilitzant l'adsorbent Adsorbsia As600.

En aquest estudi es van seleccionar els interferents més característics i amb una concentració entre 0 - 200 ppm en les aigües naturals (HCO_3^- , Ca^{2+} , Cl^- , Si i SO_4^{2-}). Després d'aplicar el procés experimental detallat en l'apartat 3.5.1, es van obtenir els següents resultats (*Figura 14*):

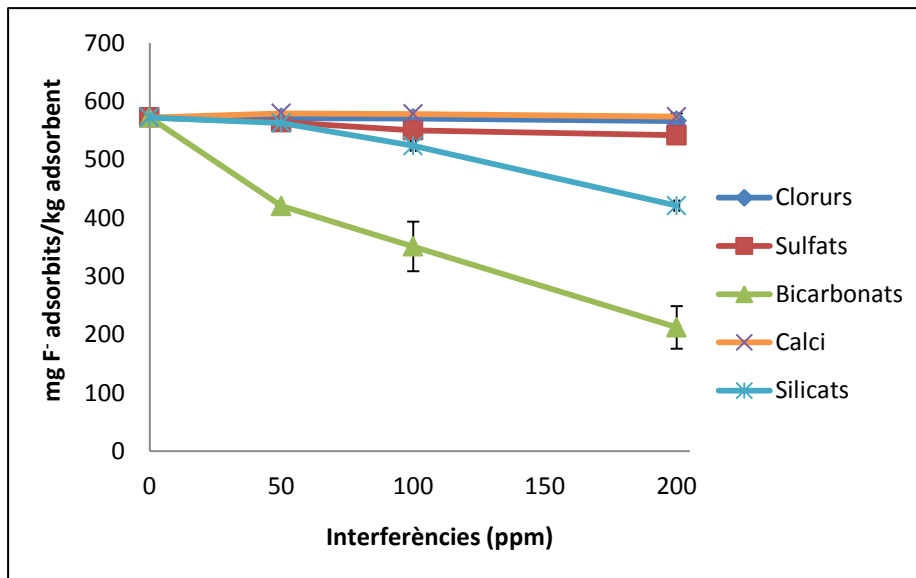


Figura 14. Influència en la capacitat de retenció de l'adsorbent per fluorurs en presència d'altres ions (HCO_3^- , Ca^{2+} , Cl^- , Si i SO_4^{2-}). Condicions experimentals: Solució 25 mL 5 ppm de F i amb (50, 100 o 200 ppm interferents per separat); pes adsorbent: 0,2 g; Temps de contacte en agitació orbital 2 h; N=2.

Com s'observa en la Figura 14, la presència de Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} no influeix en la capacitat de retenció de fluorurs de l'adsorbent. El valor d'aquesta propietat amb absència d'interferents és d'aproximadament 572,43 mg F/kg adsorbent, un valor molt semblat a l'obtingut amb la presència de 50, 100 o 200 ppm d'algun d'ells. En canvi, la presència de bicarbonat, un anió molt característic i comú en l'aigua, sí que produeix un efecte considerable en l'adsorció de fluorurs. A mesura que incrementa la concentració d'aquest anió, la capacitat de retenció de l'adsorbent disminueix progressivament, fins a arribar a una capacitat de 223,4 mg F/kg adsorbent quan la concentració és de 200 ppm (disminució del 63,7% de la capacitat de retenció sense interferents, Taula 6a). El mateix succeeix amb els silicats, on la presència de 200 ppm d'aquest compost, disminueix la capacitat fins a 421,2 mg F/kg adsorbent (disminució del 31,6% de la capacitat de retenció sense interferents, Taula 6b).

Taula 6. Efecte de les interferències en l'eficiència d'extracció de fluorurs de l'adsorbent Adsorbsia As600. A) Efecte dels bicarbonats (0 - 200 ppm); B) Efecte dels silicats (0 - 200 ppm). Condicions experimentals esmentades en la Figura 14.

HCO_3^- (ppm)	% Extracció [F]
0	100
50	73,5
100	61,4
200	37,1

Silicats (ppm)	% Extracció [F]
0	100
50	92
100	84,7
200	68,4

Uns resultats semblants als obtinguts experimentalment en relació a la influència dels bicarbonats s'observen en l'estudi de *Babaeiveli & Khodadoust (2013)*. En aquest cas, van determinar una capacitat de l'adsorbent de 196 mg F/kg adsorbent amb absència d'interferents. Es tracta d'un valor inferior a l'obtingut al nostre treball, possiblement degut a la variabilitat de les condicions experimentals emprades en ambdós estudis. Tot i així, succeeix la mateixa relació esmentada anteriorment, on la presència de 335,5 ppm de HCO_3^- , disminueix el 67% de la capacitat de retenció inicial de l'adsorbent.

La interferència del bicarbonat, tal i com s'ha esmentat en l'apartat 1.4, s'havia estudiat prèviament (*Rodríguez, 2016*). I es va poder constatar que aquest anió era retingut també per l'adsorbent. Degut a aquesta competència l'adsorció de fluorurs es veu disminuïda, passant d'una capacitat de 572,43 mg F/kg adsorbent a 381,49 mg F/kg adsorbent (disminució del 33,4% de la capacitat de retenció sense interferents).

4.1.1.5 Elució i regeneració de l'adsorbent

Un dels estudis més rellevants d'aquest projecte és l'elecció d'un eluent del nostre anàlit principal, els fluorurs. Amb l'objectiu de reutilitzar l'adsorbent i reduir l'impacte ambiental produït per la generació de residus. D'aquesta manera, disminuiria els costos econòmics associats a la compra de l'adsorbent comercial i s'optimitzarien els recursos.

A partir de les condicions experimentals esmentades en l'apartat 3.5.1, es van obtenir els següents resultats (*Taula 7*):

Taula 7. Eluents utilitzats per la recuperació dels fluorurs de l'adsorbent Adsorbsia As600. Condicions experimentals: pes adsorbent: 0,2 g carregat amb 0,1 mg F; Temps de contacte en agitació orbital 2 h; 25 mL solució eluent; N=2.

Solució eluent	% Elució
NaOH 0,05 M	100
HCl 0,1 M	0
NaHCO ₃ 0,1 M	100

Tal i com s'observa en la *Taula 7*, les solucions d'hidròxid de sodi i de bicarbonat de sodi elueixen el 100% la quantitat de fluorurs carregats prèviament en l'adsorbent (0,1 mg). D'altra banda, l'àcid clorhídric no serveix com a eluent del nostre contaminant.

Una vegada determinada la funcionalitat d'ambdues solucions esmentades com a eluents, es va continuar l'experiment per determinar una possible reutilització de l'adsorbent. Per això, les mostres eluïdes van ser carregades novament amb una solució de 25 mL 5 ppm de F⁻, i es van deixar en agitació orbital durant 2 h. El procediment experimental efectuat i els resultats obtinguts després de l'anàlisi dels fluorurs final van ser els següents (*Taula 8*):

Taula 8. Procediment experimental per la possible reutilització de l'adsorbent. Solucions emprades: NaOH 0,05 M, i NaHCO₃ 0,1 M (amb/sense contacte amb àcid clorhídric 3 M).

	Solució eluent	Procediment	Regeneració
1	NaOH 0,05 M	1. Contacte amb l'adsorbent carregat (t=2 h)	37,57%
		2. Neteja de l'adsorbent amb aigua mQ	
		3. Contacte amb 25 mL 5 ppm F ⁻ (t=2 h)	
2	NaHCO ₃ 0,1 M	1. Contacte amb l'adsorbent carregat (t=2 h)	10,09%
		2. Neteja de l'adsorbent amb aigua mQ	
		3. Contacte amb 25 mL 5 ppm F ⁻ (t=2 h)	
3	NaHCO ₃ 0,1 M	1. Contacte amb l'adsorbent carregat (t=2 h)	100%
		2. Neteja de l'adsorbent amb aigua mQ	
		3. Contacte amb HCl 3 M	
		3. Contacte amb 25 mL 5 ppm F ⁻ (t=2 h)	

En la Taula 8, s'observa com la regeneració de l'adsorbent és més efectiva quan s'elueixen prèviament els fluorurs adsorbits amb una solució de NaHCO₃ 0,1 M. La gran afinitat d'aquest compost químic amb les partícules sòlides que constitueixen l'adsorbent, disminueix l'eficiència de regeneració si no s'utilitza un solvent per la seva eliminació. Per aquest motiu, s'empra una solució d'àcid clorhídric 3 M, que augmenta l'adsorció de fluorurs per segona vegada del 10,09% al 100%. La regeneració a partir d'una solució d'hidroxid de sodi com a eluent no és gaire efectiva, ja que només reté el 37% dels fluorurs en solució. Això fa suposar que la sosa ataca la superfície del TiO₂ i aquest es fa inservible.

Amb els resultats obtinguts es decideix realitzar diferents cicles de regeneració per tal de determinar la vida útil de l'adsorbent, utilitzant NaHCO₃ 0,1 M + HCl 3 M com a eluent (Figura 15):

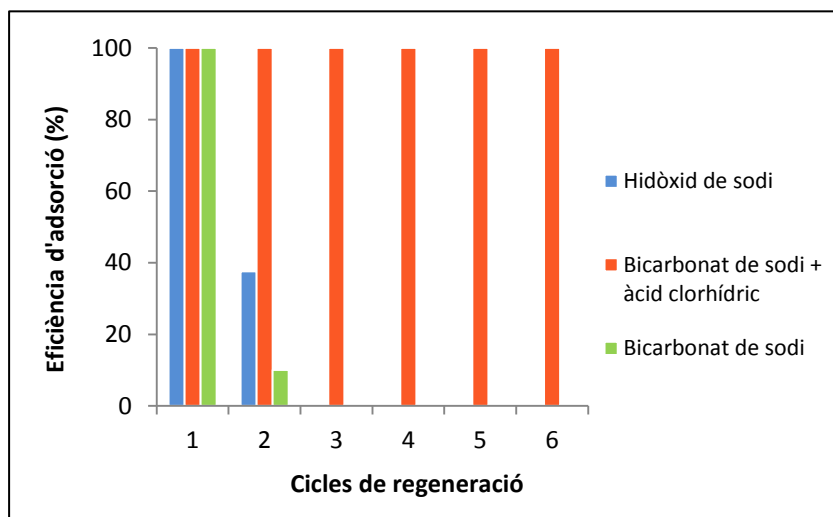


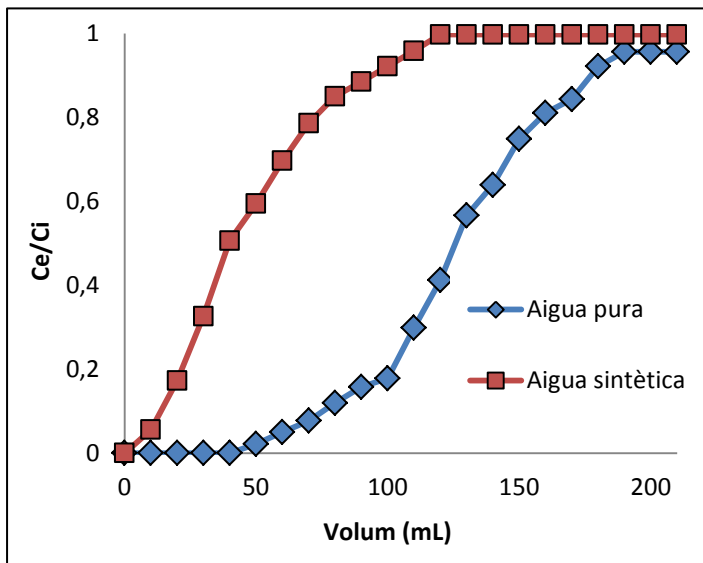
Figura 15. Cicles de regeneració i eficiència d'adsorció. Solucions: NaOH 0,05 M, i NaHCO₃ 0,1 M (amb/sense contacte amb àcid clorhídric 3 M). Condicions experimentals esmentades en la Taula 8.

Tal i com s'observa en la *Figura 15*, l'eficiència d'adsorció de fluorurs després de 6 cicles de regeneració utilitzant NaHCO_3 0,1 M + HCl 3 M com a eluent és del 100%. A partir dels resultats experimentals obtinguts, es conclou que es tracta d'un eluent molt efectiu i poc agressiu amb el medi, el qual permet la reutilització de l'adsorbent i la reducció de residus associats a aquest.

4.1.2 Estudis d'adsorció de fluorurs en continu

4.1.2.1 Adsorció de fluorurs en aigua pura/aigua sintètica

Tot seguit als estudis en discontinu, es van dur a terme diferents experiments en columna per veure el comportament de l'adsorbent, en relació a l'adsorció de fluorurs d'una matriu aquosa. Per això, es va efectuar un estudi en continu de dues mostres d'aigua amb 10 ppm de F^- addicionats, una de pura i l'altre de sintètica, de la mateixa composició química a la utilitzada en l'estudi de *Babaeiveli & Khodadoust (2013)*. Per la realització d'aquests experiments es va seguir el procediment experimental detallat en l'apartat 3.5.2. D'aquesta manera, els resultats obtinguts després de l'execució d'aquests assaigs es mostren en la *Figura 16 - Taula 9*.



Taula 9. Valors de capacitat de l'adsorbent.

	Capacitat (mg F^- /g adsorbent)
Aigua pura	1,4
Aigua sintètica	0,4

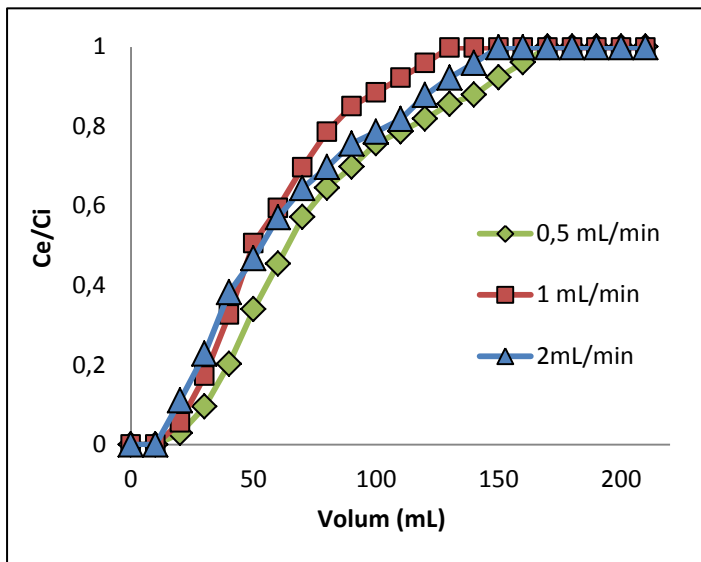
Figura 16. Estudi en columna de dues mostres d'aigua amb 10 ppm F^- addicionats. En — aigua pura. En — aigua sintètica amb 80,43 ppm Na^+ , 152,5 ppm HCO_3^- , 40,1 ppm Ca^{2+} , 71 ppm Cl^- , 48 ppm SO_4^{2-} . Condicions experimentals: 200 ml 10 ppm de F^- ; Pes adsorbent: 0,5 g; Cabal: 1 mL/min.

Tal i com s'observa en la *Figura 16*, la corba de saturació de l'aigua pura té un pendent menys pronunciat, en relació a l'aigua sintètica. La primera, té una capacitat de 1,4 mg F^- /g adsorbent. La segona, té un valor d'aquesta propietat inferior de 0,4 mg F^- /g adsorbent (*Taula 9*). Aquesta disminució és deguda a la presència del bicarbonat en la solució, el qual provoca que amb 120 mL de la solució problema es retengui tot el fluorur present en solució.

4.1.2.2 Efecte del cabal en l'adsorció de fluorurs

Per tal de veure si l'adsorció de fluorurs present en l'aigua amb altres ions es veu modificada pel temps de contacte amb l'adsorbent, es van realitzar estudis variant el cabal de la bomba peristàtica de la columna. El qual, afectava al temps de contacte de la matriu aquosa amb l'adsorbent.

Convé destacar, que en aquest experiment s'utilitza l'aigua sintètica com a mostra problema, amb una composició química complexa i similar a la que es troba l'aigua en la natura. Amb l'objectiu d'obtenir la informació necessària, que permeti a posteriori l'aplicació d'aquest mètode per l'estudi de mostres d'aigua reals. Després d'aplicar el procediment experimental detallat en l'apartat 3.5.2, es van obtenir els següents resultats (*Figura 17 - Taula 10*):



Taula 10. Valors de capacitat de l'adsorbent.

	Capacitat (mg F/g adsorbent)
0,5 mL/min	0,4
1 mL/min	0,4
2 mL/min	0,4

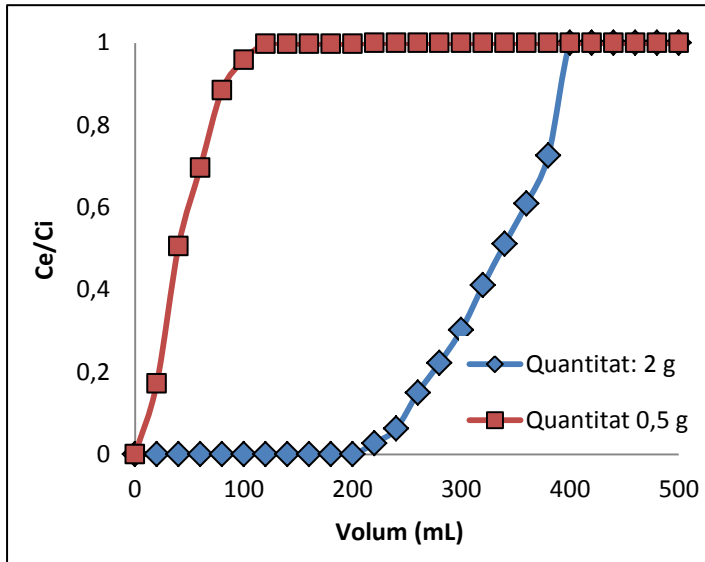
Figura 18 Efecte del cabal en l'adsorció de fluorurs en continu. Estudi realitzat amb aigua sintètica: 80,43 ppm Na^+ , 152,5 ppm HCO_3^- , 40,1 ppm Ca^{2+} , 71 ppm Cl^- , 48 ppm SO_4^{2-} . Condicions experimentals: 200 ml 10 ppm de F; Pes adsorbent: 0,5 g; Cabal: — 0,5 mL/min; — 1 mL/min; — 2 mL/min.

En la *Figura 17*, s'observa que la modificació del cabal de la bomba peristàtica no afecta a la distribució de la corba de saturació de fluorurs. Aquests resultats també es reflecteixen en la *Taula 10*, on no hi ha diferències significatives en els valors de la capacitat de retenció. Per tant, es realitzen la resta dels experiments amb un cabal constant de 1 mL/min.

4.1.2.3 Efecte de la quantitat d'adsorbent

En l'apartat 4.1.1.2, s'ha determinat la influència de la dosi d'adsorbent en l'extracció de fluorurs d'una matriu aquosa, a partir d'un estudi en discontinu. Per això, es comparen els resultats de la corba de saturació utilitzant 0,5 g i 2 g d'adsorbent. A partir de les condicions

experimentals habituals i detallades en l'apartat 3.5.2, es van obtenir els següents resultats (Figura 18 - Taula 11):



Taula 11. Valors de capacitat de l'adsorbent.

	Capacitat (mg F/g adsorbent)
0,5 g	0,4
2 g	0,6

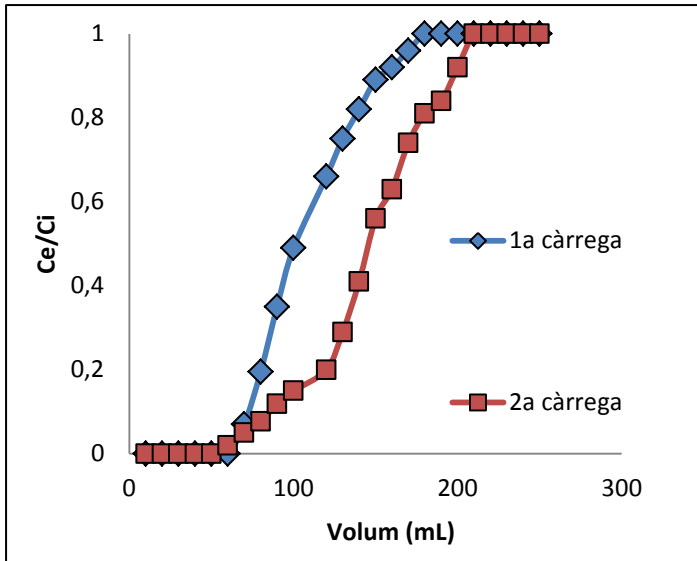
Figura 18. Efecte de la quantitat d'adsorbent. Estudi realitzat amb aigua sintètica: 80,43 ppm Na^+ , 152,5 ppm HCO_3^- , 40,1 ppm Ca^{2+} , 71 ppm Cl^- , 48 ppm SO_4^{2-} . Condicions experimentals: 500 ml 10 ppm de F; Pes adsorbent: — 0,5 g; — 2 g; Cabal: 1 mL/min.

En la Figura 18, s'observa un comportament diferent de la corba de saturació de fluorurs en relació a la dosi d'adsorbent utilitzat. Aquest efecte, també queda representat en la Taula 11. Com més dosi d'adsorbent, més temps en contacte està la mostra problema amb la superfície sòlida de les partícules i la capacitat de retenció és més elevada (0,6 mg F/g adsorbent). Tot el contrari que amb una dosi més baixa, on la capacitat de retenció de fluorurs disminueix (0,4 mg F/g adsorbent). Amb aquests resultats, es verifica que amb una dosi més elevada d'adsorbent s'extreuen més fluorurs en solució. Això serà útil per l'aplicació d'aquesta tècnica per l'eliminació de fluorurs en aigües naturals.

Tot i determinar una adsorció major utilitzant una dosi d'adsorbent de 2 g, es realitzen els experiments restants amb les condicions experimentals habituals de 0,5 g d'adsorbent comercial (excepte en l'elució).

4.1.2.4 Elució i reutilització de l'adsorbent

Després de determinar la funcionalitat i eficiència del $NaHCO_3$ 0,1 M + HCl 3 M en l'elució de fluorurs, es realitza un estudi en continu en columna per determinar el comportament i la posterior regeneració de l'adsorbent. Amb l'aplicació del procediment experimental detallat en l'apartat 3.5.2, s'obtenen els següents resultats (Figura 19 - 20, Taula 12):



Taula 12. Valors de capacitat de l'adsorbent.

	Capacitat (mg F/g adsorbent)
1a càrrega	1,4
2a càrrega	1

Figura 19. Elució i regeneració de l'adsorbent. Estudi realitzat amb aigua pura. Condicions experimentals: 230 ml 10 ppm de F⁻; Pes adsorbent: 0,5 g; Cabal: 1 mL/min; — 1a càrrega; — 2a càrrega.

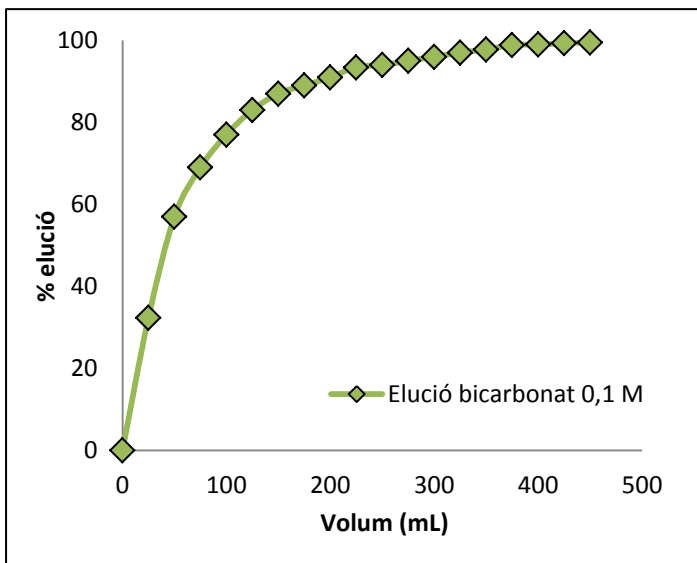


Figura 20. Recuperació de fluorurs amb NaHCO₃ 0,1 M + HCl 3 M.

Les següents gràfiques (Figura 19 - 20) representen les corbes d'adsorció inicial, elució i posterior adsorció de fluorurs. En primer lloc, el color blau representa la corba d'adsorció després de carregar l'adsorbent amb una mostra d'aigua pura de 230 mL 10 ppm de F⁻ (Figura 20). En segon lloc, en color verd figura la corba d'elució una vegada passada 19 fraccions de 25 mL de NaHCO₃ 0,1 M, i 25 mL HCl 3 M. Amb aquests resultats, s'observa que amb 150 mL s'elueix un 90% dels fluorurs adsorbits en l'adsorbent. En tercer i darrer lloc, en color vermell s'observa la corba d'adsorció resultant a la regeneració de l'adsorbent (Figura 19), i repetint el procediment experimental esmentat en el primer pas.

En la Taula 12, s'observa com la capacitat d'adsorció disminueix de 1,4 mg F/g adsorbent a 1 mg F/g adsorbent. Tot i així, es tracta d'un adsorbent molt efectiu en la regeneració.

Tot seguit a la regeneració de l'adsorbent, es va estudiar també l'efecte $[\text{NaHCO}_3]$ en l'elució de fluorurs, utilitzant l'aigua sintètica com a mostra problema. Per efectuar aquest estudi, es parteix de la corba de saturació realitzada amb una dosi de 2 g d'adsorbent (Figura 18). I s'utilitza una solució de NaHCO_3 0,1 M i una altre de 0,5 M (més HCl 3 M) com a eluent. Després d'aplicar el procediment experimental detallat en l'apartat 3.5.2, s'obtenen els següents resultats (Figura 21):

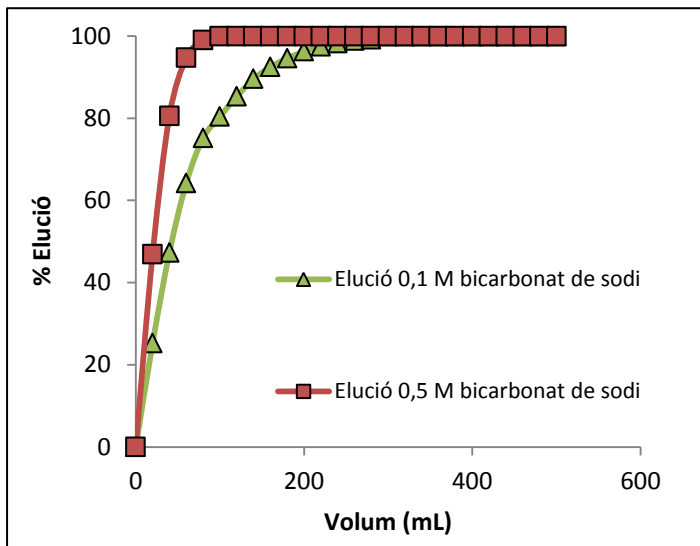


Figura 21. Efecte de la concentració de l'eluent. Estudi realitzat amb aigua sintètica amb 80,43 ppm Na^+ , 152,5 ppm HCO_3^- , 40,1 ppm Ca^{2+} , 71 ppm Cl^- , 48 ppm SO_4^{2-} .

Condicions experimentals: 500 ml 10 ppm de F; Pes adsorbent: 2 g; Cabal: 1 mL/min; — Elució NaHCO_3 0,1 M; — Elució NaHCO_3 0,5 M.

En la Figura 21, s'observa que la solució de NaHCO_3 0,5 M és més efectiva en l'elució de fluorurs, en relació a la solució de NaHCO_3 0,1 M. Per eluir el 80% de fluorurs es necessiten només 40 mL de la solució de HCO_3^- 0,5 M i 100 mL de la solució de HCO_3^- 0,1 M. En termes ambientals, la primera solució seria la més idònia ja que el volum que requereix és més reduït. Això, novament faria que els residus generats fossin menors i que tingués un impacte ambiental menys significatiu, que la utilització de la segona solució. En termes econòmics, es reduirien els costos associats a l'adquisició d'adsorbent, degut a la reutilització d'aquest. Per tant, es considera un punt clau un canvi de la concentració de l'eluent, en matèria de medi ambient i sostenibilitat.

4.2 ELIMINACIÓ D'ARSÈNIC EN AIGUA

4.2.1 ESTUDIS D'ADSORCIÓ D'ARSÈNIC EN DISCONTINU

4.2.1.1 EFECTE DEL pH EN L'ADSORCIÓ D'AS (III) I AS (V)

L'efecte de l'acidesa o basicitat en l'extracció d'arsènic (As III i As V), es va determinar mitjançant la modificació del pH de diferents solucions, que es trobaven en contacte amb l'adsorbent i que es caracteritzaven per tenir la mateixa concentració de contaminant inicial (300 ppb). A diferència dels fluorurs, l'anàlisi d'aquest anàlit es va efectuar mitjançant un ICP - OES. La Figura 22, representa l'eficiència d'extracció d'arsènic emprant les condicions experimentals habituals.

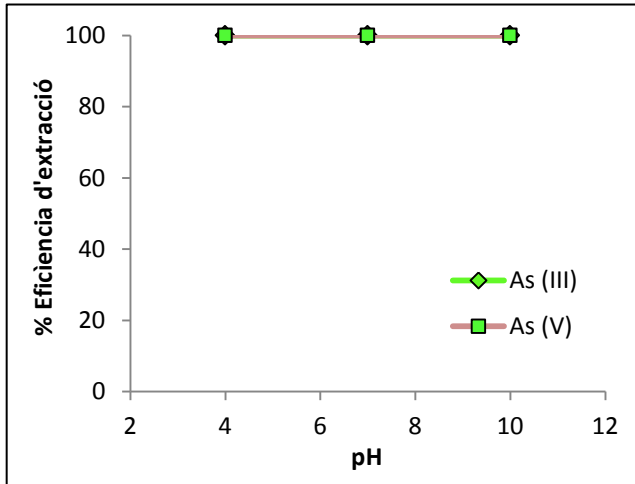


Figura 22. Efecte del pH de les solucions en l'adsorció d'arsenic (III) i (V).

Condicions experimentals: Solució 25 mL 300 ppb d'As (III) o As (V); pes adsorbent: 0,2 g; Temps de contacte en agitació orbital 24 h.

En la Figura 22, s'observa l'existència d'un ampli rang d'aplicabilitat de l'adsorbent en l'extracció d'ambdues espècies químiques d'arsenic. Considerant que les aigües naturals tenen un pH que oscil·la entre 6 - 8 i la concentració d'aquest contaminant no supera els 300 ppb, es tracta d'una mètode d'eliminació amb una eficiència molt elevada.

4.2.2.2. ESTUDI DE LES INTERFERÈNCIES

En aquest apartat es van seleccionar dos interferents habituals en l'aigua natural, com són els fosfats i bicarbonats. Amb la finalitat de determinar la influència d'aquests possibles interferents en l'eficiència d'extracció d'arsenic, utilitzant l'adsorbent Adsorbisia As600. Per efectuar aquest assaig, es van aplicar les condicions experimentals detallades en l'apartat 3.5.1 i es van obtenir els següents resultats (Taula 13):

Taula 13. Efecte del bicarbonat i fosfats en l'extracció d'arsenic (III) i (V). Condicions experimentals: Solució de 25 mL d'As (V) o As (III) amb 200 ppm de NaHCO_3 o 10 ppm PO_4^{3-} ; Pes adsorbent: 0,2 g; Temps en contacte en agitació orbital: 2 h; N=2.

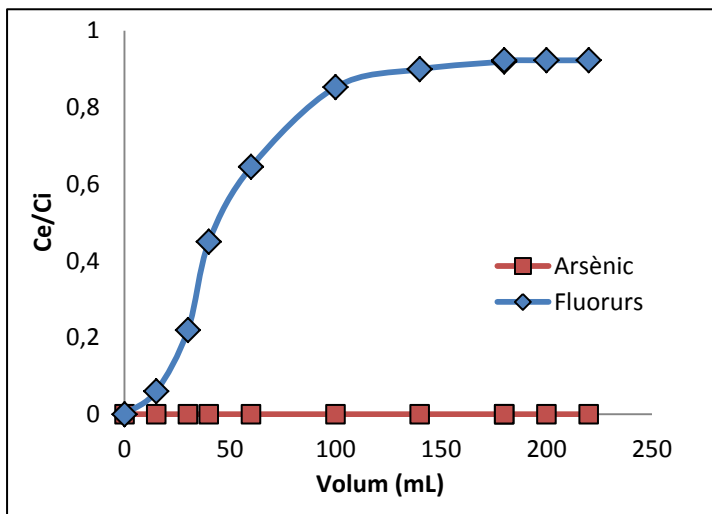
	[As] ₀ (ppb)	[As] _f (ppb)	[HCO ₃ ⁻] ₀ (ppm)	[HCO ₃ ⁻] _f (ppm)	[PO ₄ ³⁻] ₀ (ppm)	% eliminació [HCO ₃ ⁻]
As (V)	82,69	<0,2	200	-	10	-
As (III)	80,32	<0,2	200	-	-	-
As (V) + HCO ₃ ⁻	80,14	<0,2	200	125,99	-	37
As (III) + HCO ₃ ⁻	79,59	<0,2	200	81,52	-	59,24

Tal i com s'observa en la Taula 13, no s'observen diferències significatives en l'adsorció d'arsenic (III i V), induïdes per la presència o absència de 200 ppm de HCO_3^- i 10 ppm de PO_4^{3-} . L'eficiència en l'extracció és del 100% i a més, l'adsorbent també adsorbeix bicarbonat present en la solució. Per això, es determina que aquestes substàncies químiques no interfereixen en l'extracció d'arsenic en una matriu aquosa.

4.3 ELIMINACIÓ DE FLUORURS I ARSÈNIC

4.3.1 ELIMINACIÓ DE FLUORURS I ARSÈNIC EN CONTINU

Per finalitzar l'estudi, es va realitzar un experiment en columna per determinar el comportament de l'adsorbent en l'eliminació d'ambdós anàlits a la vegada. En aquest cas, es van addicionar 10 ppm de F^- i 100 ppb d'arsènic en 250 mL d'aigua sintètica. Després d'efectuar el procediment experimental habitual en continu (apartat 3.5.2), es van obtenir els següents resultats (Figura 23 - Taula 14):



Taula 14. Valors de capacitat de l'adsorbent.

	Capacitat (mg F/g adsorbent)
0,5 g	0,2

Figura 23. Estudi en columna d'aigua sintètica amb fluorurs i arsènic addicionats. Condicions experimentals: 250 mL aigua sintètica amb 80,43 ppm Na^+ , 152,5 ppm HCO_3^- , 40,1 ppm Ca^{2+} , 71 ppm Cl^- , 48 ppm SO_4^{2-} , 10 ppm F^- i 100 ppb As; Pes adsorbent: 0,5 g; Cabal: 1 mL/min; — corba saturació arsènic; — corba saturació fluorurs.

En la Figura 23, s'observa una gran afinitat de l'arsènic amb les partícules de l'adsorbent. D'altra banda, els fluorurs segueixen una corba de saturació semblant als obtinguts en l'estudi en continu, amb una capacitat de 0,2 mg F/g adsorbent (Taula 14). És per això, que amb els resultats obtinguts en aquest experiment es compleixen les nostres expectatives.

En darrer lloc, es va realitzar una comparativa relacionada amb les capacitats d'adsorció obtingudes en les diferents mostres d'aigua, emprades en aquest projecte (Taula 15):

Taula 15. Síntesi de valors de capacitat de l'adsorbent. Pes adsorbent: 0,5 g.

	Capacitat (mg F/g adsorbent)
Aigua pura	1,4
Aigua sintètica amb fluorurs	0,4
Aigua sintètica amb fluorurs i arsènic	0,2

Tal i com s'observa en la Taula 15, la complexitat química de les aigües analitzades, està directament relacionada amb una disminució de la capacitat d'adsorció de fluorurs.

4.3.2 ELIMINACIÓ DE FLUORURS I ARSÈNIC D'AIGÜES NATURALS EN DISCONTINU

Posteriorment a l'estudi de l'adsorbent i dels factors químics que afecten a la funcionalitat d'aquest en l'extracció de fluorurs i arsènic, es van analitzar mostres d'aigües naturals de diferent procedència. Per aquesta recerca es va treballar en diferents condicions d'adsorció, les quals queden representades en les taules corresponents a cada experiment.

En primer lloc, es va analitzar una mostra d'aigua subterrània procedent del terme municipal de Pujarnol. Amb una composició química complexa esmentada en l'apartat 3.7. Per realitzar aquest estudi, es van addicionar 10 ppm de fluorurs i 100 ppb d'arsènic degut a l'absència d'ambdós anàlisis en la composició química de l'aigua. Després d'efectuar l'anàlisi aplicant les condicions d'adsorció pròpies de l'experiment, es van obtenir els següents resultats (*Taula 16*):

*Taula 16. Anàlisi de l'aigua de Pujarnol. Condicions experimentals: Solució 25 mL 10 ppm de F i 100 ppb As; pes adsorbent: 1 g; Temps de contacte en agitació orbital 24 h; N=2; En * concentracions addicionades.*

Pujarnol	HCO ₃ ⁻ (ppm)	F ⁻ (ppm)	As (ppb)	Cl ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	% eliminació [F]	% eliminació [As]
Inicial	340,92	10*	99,73*	17,2	22,55	89	>90
Final	59,29	0,55	<10	24,26	87,6		

En la *Taula 16*, s'observa una gran eficiència d'eliminació de fluorurs i arsènic en l'aigua analitzada de Pujarnol. També, queda reflectida l'afinitat del bicarbonat amb les partícules de l'adsorbent, les quals sembla ser que estan formades per clorurs i sulfats en la seva composició. Cal remarcar, que els resultats obtinguts estan dins de les nostres expectatives, ja que s'ha reduït la concentració d'ambdós contaminants fins a límits òptims per la salut humana (1,5 ppm i 10 ppb - OMS).

En segon lloc, es van analitzar dues mostres d'aigua procedents de fonts naturals del terme municipal de Caldes de Malavella. La composició química de les quals queda reflectida en l'apartat 3.7. Cal destacar, que es tracten d'aigües termals amb una concentració de bicarbonat molt elevada i pròxima als 2.000 ppm, a diferència de l'aigua de Pujarnol. Després d'efectuar l'anàlisi aplicant les condicions d'adsorció pròpies de cada experiment, es van obtenir els següents resultats (*Taula 17*):

Taula 18. Anàlisi de les aigües de Raig d'en Mel i Bullidors. Condicions experimentals: Solució 25 mL; pes adsorbent: 1 g; Temps de contacte en agitació orbital 24 h. N=2.

Raig d'en Mel	F ⁻ (ppm)	As (ppb)	HCO ₃ ⁻ (ppm)	% eliminació [F]	% eliminació [As]
Inicial	8,21	70,47	2056,7	55,4	>90
Final	3,66	<10	1393,4		

Bullidors	F ⁻ (ppm)	As (ppb)	HCO ₃ ⁻ (ppm)	% eliminació [F]	% eliminació [As]
Inicial	10,58	64,76	1998,5	60,4	>90
Final	4,18	<10	1524,2		

En la *Taula 17*, s'observa una gran eficiència d'eliminació de fluorurs i arsènic en les aigües analitzades de Caldes de Malavella. A diferència de l'aigua de Pujarnol, l'elevada concentració de bicarbonat interfereix molt més amb les partícules de l'adsorbent, disminuint l'eficiència d'eliminació de fluorurs en aigua. És per aquest motiu, que caldria utilitzar més adsorbent per millorar l'eliminació d'aquest analit, fins a valors recomanats per l'OMS.

5. CONCLUSIONS

5.1 CONCLUSIONS GENERALS DE L'ESTUDI

- ❖ L'adsorbent Adsorbsia As600 és efectiu en l'eliminació de fluorurs i arsènic en aigües.
- ❖ S'ha comprovat que a mesura que incrementa la dosi d'adsorbent, augmenta l'eficiència d'extracció de fluorurs.
- ❖ S'ha determinat un rang ampli de pH amb una eficiència molt gran en l'eliminació de fluorurs i arsènic en aigües.
- ❖ El bicarbonat i silicats interfereixen amb l'adsorbent, disminuint la capacitat d'adsorció de fluorurs. En el cas de l'arsènic, no s'ha observat la presència d'interferents que afecti en l'adsorció d'aquest anàlit.
- ❖ El cabal no afecta pràcticament en la corba de saturació de fluorurs, obtinguda en els estudis en continu.
- ❖ L'elució i regeneració de l'adsorbent és possible i eficient, si s'utilitza bicarbonat 0,5 M i àcid clorhídric 3 M com a eluent.
- ❖ L'arsènic té una major afinitat que els fluorurs per les partícules de l'adsorbent estudiat.

En definitiva, s'ha demostrat la funcionalitat de l'adsorbent Adsorbsia As600 en l'eliminació de fluorurs i arsènic en aigües. Els resultats obtinguts, presenten la possibilitat d'ampliar l'estudi emprant més mostres d'aigües reals amb aquesta problemàtica, amb la finalitat de disminuir les concentracions de fluorurs i arsènic i caracteritzar l'aigua com a apte pel consum humà (<1,5 ppm i <10 ppb, respectivament).

5.2 GENERAL CONCLUSIONS OF THIS STUDY

- ❖ The sorbent Adsorbsia As600 is effective in the elimination of fluorides and arsenic in waters. It has been proved that due to the increase of the sorbent dose, it increases the extraction efficiency of fluorides as well.
- ❖ It has also been determined a wide pH range with a huge efficiency in the elimination of fluorides and arsenic in waters.
- ❖ Bicarbonate and silicates interfere with the adsorbent, decreasing the capacity of adsorption of fluorides. In the case of the arsenic, it has not been observed the presence of interferences that affect the adsorption of this analyte.
- ❖ The flow does not mainly affect the fluoride saturation curve obtained in the studies in continuous.
- ❖ The elution and regeneration of the sorbent is possible and efficient, if 0,5 M bicarbonate and 3 M chloridic acid are used as an eluent.
- ❖ Arsenic has a greater affinity than fluorides due to the adsorbent particles studied.

To summarize, it has been proved the functionality of the sorbent Adsorbsia As600 in the elimination of fluorides and arsenic in waters. The results obtained, show the possibility of amplifying the research using more real water samples with this issue, with the goal of decreasing the fluorides and arsenic concentrations and characterize water as suitable for the human consumption (<1,5 ppm and <10 ppb, respectively).

6. BIBLIOGRAFIA

Autónoma, C., Presidente, E. L., & Principado, D. E. L. (2002). Ley 5 / 2002 , de 3 de junio, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento . TEXTO CONSOLIDADO Última modificación : sin modificaciones, 1–15.

Babaeivlni, K., & Khodadoust, A. P. (2013). Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 419–27.

B.D. Turner, P. Binning, S.L.S. Stipp, Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9561–9568

Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpää, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption- a review. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 811-840.

F.W. Sollo Jr., T.E. Larson, H.F. Mueller, Fluoride Removal from Potable Water Supplies, University of Illinois, 1978.

Hu, C. Y., Lo, S. L., Kuan, W. H., & Lee, Y. D. (2005). Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation. *Water Research*, 39(5), 895–901.

Issa, N. B., Rajaković-Ognjanović, V. N., Jovanović, B. M., & Rajaković, L. V. (2010). Determination of inorganic arsenic species in natural waters—Benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins. *Analytica chimica acta*, 673(2), 185-193.

Jagtap, S., Yenkie, M. K., Labhsetwar, N., & Rayalu, S. (2012). Fluoride in drinking water and defluoridation of water. *Chemical reviews*, 112(4), 2454-2466.

Li, Z. J., Deng, S. B., Zhang, X. Y., Zhou, W., Huang, J., & Yu, G. (2010). Removal of fluoride from water using titanium-based adsorbents. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 4 (4), 414–420.

Marc Vehí, Prelitoral, L. S. (2001). 5 Geologia I Geomorfologia, 29 - 38.

Mukherjee, A., Bhattacharya, P., Savage, K., Foster, A., & Bundschuh, J. (2008). Distribution of geogenic arsenic in hydrologic systems: controls and challenges. *Journal of Contaminant Hydrology*, 99 (1), 1-7.

Ng, J. C., Wang, J., & Shraim, A. (2003). A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 52(9), 1353-1359.

Organització Mundial de la Salut (OMS) (2007). Aspectos químicos del agua de consumo. Guías Para El Manejo Del Agua, 127–172. Consultat 14 Maig 2016 des de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/gdwq3rev/es/nhttp://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/gdwq3_es_fulll_lowsres.pdf?ua=1

Qiao, J., Cui, Z., Sun, Y., Hu, Q., & Guan, X. (2014). Simultaneous removal of arsenate and fluoride from water by Al-Fe (hydr) oxides. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 8(2), 169-179.

R. Simons, Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis, *Desalination* 89 (1993) 325–341.

R. Albert, Estudis d'eliminació de fluorurs en aigües naturals utilitzant l'adsorbent comercial Adsorbsia As600 (2016).

S. Ayoob, A.K. Gupta, V.T. Bhat, A conceptual overview on sustainable technologies for defluoridation of drinking water and removal mechanisms, *Rev. Environ. Sci. Technol* (2008).

Sanidad, G. De. (2013). Real Decreto 140 / 2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. TEXTO CONSOLIDADO.

Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Hernandez-Campos, D. J., Peng, C., Monroy-Fernandez, M. G., & Razo-Soto, I. (2006). Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water research*, 40(2), 364-372.

Sunbaek Bang a,1, Manish Patel b, Lee Lippincott b, Xiaoguang Meng. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. Elsevier.2005.