

ELECTROCOAGULACIÓN PARA ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO Y
FLÚOR EN AGUA, CON ELECTRODOS DE HIERRO Y ALUMINIO

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

I.E.R. Moisés Jonathan Yáñez Ángeles

Pedro Escobedo, Querétaro, México, Julio del 2020.





Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del:

Dr. Yunny Meas Vong.

*(La ciencia, muchacho, está hecha de errores, pero de errores útiles de cometer,
pues poco a poco, conducen a la verdad.)*

(JULIO VERNE)

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

Al CIDETEQ, por haberme abierto las puertas y haberme acogido durante estos dos años.

Al Dr. Yunny Meas Vong por su apoyo y guía en la maestría y en el proyecto de investigación.

A los doctores; José de Jesús Pérez Bueno, José Luis Jurado Baizabal, Alejandro Medel Reyes, Germán Orozco Gamboa, por su apoyo y sus lecciones en los diferentes tópicos involucrados en la elaboración de la tesis.

A mi familia; a mi hijo, a mis padres, a mis hermanos, por ser una gran motivación para ingresar y para concluir esta etapa de mi vida, por estar siempre presentes, por apoyarme en buenos y malos momentos, por siempre llenarme con su amor y sus buenos consejos.

A mi novia por llenarme de cariño, comprensión, paciencia y buenos consejos en lo personal y en lo estudiantil y por todos los buenos momentos vividos.

A mis amigos de la maestría por todas las aventuras pasadas y por las que nos esperan, por su apoyo y consejos.

A mis amigos/ compañeros de laboratorio por compartir momentos importantes en mi vida, así como conocimientos y experiencias.

A todo el personal de CIDETEQ que de alguna manera influyo para bien en mi estancia.

En fin agradezco por toda la experiencia, conocimientos, amistades, risas, frustraciones y todo lo que se generó gracias a la maestría.

Resumen

Se tiene presente que en aguas subterráneas alrededor del mundo existe una contaminación por arsénico y/o fluoruros los cuales rebasan por mucho los límites máximos permisibles ($1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para fluoruros y $0.010 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para arsénico) establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS), para agua de uso y consumo humano. En México se tienen altas concentraciones de arsénico y fluoruros en aguas subterráneas, principalmente en la zona norte y centro del país, por lo cual en la NOM-127-SSA1-1994 se establecen límites máximos permisibles ($1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para fluoruros y $0.025 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para arsénico) para el agua de uso y consumo humano, generando un problema de salud grave a la población, derivado del uso y/o consumo de aguas subterráneas contaminadas con arsénico y fluoruros.

Para este trabajo, se tomó muestras de un pozo de la ciudad de Querétaro, el cual no puede ser utilizado para el uso y consumo humano debido a los contaminantes presentes; $0.043 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de arsénico y $5.587 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de fluoruros.

Cabe aclarar que en aguas subterráneas el arsénico se presenta como As (V) y As (III), siendo el As(III) el que se encuentra en una proporción mayor en aguas subterráneas. Este último más tóxico y difícil de remover, por lo cual en nuestros estudios se utilizó As (III) como concentración inicial de Arsénico. Para facilitar su remoción se añadió $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de hipoclorito de sodio, el cual nos ayuda con la oxidación del As(III) a As(V), facilitando así su remoción.

El objetivo fue la eliminación conjunta de estos dos contaminantes, utilizando las características de las muestras obtenidas en el pozo contaminado. Se estudió la eliminación conjunta por medio de la electrocoagulación, utilizando electrodos de hierro y aluminio. Cuando se utilizaron electrodos de hierro, el agua electro coagulada no se encontraba por debajo de los límites máximos permisibles determinados en la NOM-127-SSA-1994, al contrario, cuando se utilizaron electrodos de aluminio se pudo observar una mayor eliminación de estos contaminantes.

La remoción conjunta óptima de los dos contaminantes se logró realizando una electrocoagulación con electrodos de aluminio, estos con un área de trabajo de 40 cm^2 , en batch, con agitación de 100 rpm , con una densidad de corriente de $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, una separación entre electrodos de 4 mm , con un tiempo de electrocoagulación de 6 min para

una muestra de agua sintética que simulaba las características del agua subterránea típicamente encontradas en un pozo de la ciudad de Querétaro, como el pH, conductividad, y concentraciones de contaminantes (Arsénico y Fluoruros) , con estas condiciones antes mencionadas se pudo obtener una remoción por debajo de los límites máximos permisibles para uso y consumo humano establecidos por la NOM-127-SSA-1994, inclusive por debajo de los límites propuestos por la OMS.

Abstract

There is groundwater contamination by arsenic and fluorides around the world that far exceed the maximum permissible limits established by the World Health Organization (WHO), $1.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and $0.010\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for fluorides and arsenic, respectively. We had a specific issue with a well in the city of Querétaro, which cannot be used due to the contaminants present, $0.043\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of arsenic, and $5,587\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of fluorides.

The elimination of arsenic and fluorides by different techniques has been studied mainly separately. In this work, the objective was to eliminate both two contaminants present in our groundwater sample. Joint elimination was considered using electrocoagulation, aluminum and iron electrodes. It is known that aluminum is used to remove fluorides and iron for the removal of arsenic. So the initial proposal was to have two electrodes, one of Al and another of Fe, each electrode will be used as the sacrificial anode, inverting the polarity, to obtain in situ coagulants of the aluminum electrode and the iron electrode. But when carrying out tests, we could observe that with the aluminum electrode, we can remove the two contaminants that affect the lower levels of the maximum permissible limit mentioned by the WHO.

It should be noted that, in groundwater, arsenic is presented as As (V) and As (III), the latter more toxic and difficult to remove, which is why in our studies only As (III) are found to study its removal.

The removal of contaminants was carried out by electrocoagulation with aluminum electrodes with a working area of 40cm^2 , in batch, 100rpm , current density of $6\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, separation between electrodes of 4mm , EC time of 6 minutes for a synthetic water sample that simulates the characteristics of our groundwater, with these conditions before it is get a clearance below the WHO suggested maximum allowable limits.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| Agradecimientos | 4 |
| Resumen | 5 |
| Abstract | 7 |
| Introducción..... | 13 |
| 1 1. CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS | 15 |
| 1.1 Arsénico..... | 16 |
| 1.1.1 Arsénico en agua subterránea | 16 |
| 1.1.2 Arsénico en México..... | 18 |
| 1.1.3 Toxicidad..... | 19 |
| 1.1.4 Relación con la salud humana | 20 |
| 1.2 Flúor..... | 20 |
| 1.2.1 Flúor en agua subterránea | 21 |
| 1.2.2 Flúor en México..... | 21 |
| 1.2.3 Toxicidad..... | 22 |
| 1.2.4 Relación con la Salud humana | 22 |
| 1.3 Electrocoagulación..... | 24 |
| 1.3.1 Teoría de la EC | 24 |
| 1.3.2 Factores que afectan la EC | 27 |
| 2 2. CAPÍTULO II. ANTECEDENTES | 30 |
| 2.1 Justificación..... | 31 |
| 2.2 Hipótesis..... | 32 |
| 2.3 Objetivo general..... | 32 |
| 2.4 Objetivos específicos..... | 32 |
| 2.5 Técnicas de remoción de arsénico y flúor | 33 |
| 2.6 Electrocoagulación para eliminación de arsénico y flúor..... | 35 |
| 3 3. CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS | 38 |
| 3.1 Materiales Usados | 39 |
| 3.1.1 Muestreo de agua subterránea | 39 |
| 3.1.2 Electrocoagulación..... | 39 |
| 3.1.3 pH y conductividad..... | 41 |
| 3.1.4 Electrodos | 42 |
| 3.1.5 Caracterización de muestra..... | 42 |
| 3.1.6 Caracterización de lodos | 45 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4 | 4. CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS | 46 |
| 4.1 | Análisis de flúor y arsénico | 47 |
| 4.1.1 | Análisis de laboratorio químico..... | 47 |
| 4.1.2 | ASV para determinación de As | 48 |
| 4.1.3 | Método de espectrofotométrico para análisis de fluoruros | 52 |
| 4.2 | Condiciones óptimas de EC..... | 52 |
| 4.2.1 | Cambio de pH | 53 |
| 4.2.2 | Tiempo de residencia..... | 56 |
| 4.2.3 | Densidad de corriente..... | 57 |
| 4.2.4 | Adición de NaClO | 59 |
| 4.3 | Electrodos..... | 61 |
| 4.3.1 | Aluminio..... | 62 |
| 4.3.2 | Hierro..... | 63 |
| 4.4 | Análisis de lodos residuales | 64 |
| 5 | <i>CONCLUSIONES</i> | 67 |
| 6 | <i>Referencias</i> | 70 |
| 7 | <i>ANEXOS</i> | 74 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1 Principales tratamientos para la remoción de Arsénico. | 33 |
| Tabla 2 Principales tratamientos para la remoción de Fluoruros. | 34 |
| Tabla 3 Estado del arte para EC de Arsénico y Flúor..... | 35 |
| Tabla 4 Informe de resultados en muestra de agua subterránea por parte del laboratorio de análisis químico del CIDETEQ. | 47 |
| Tabla 5 Comparación de concentración final de fluoruros después de EC en distintas densidades de corriente y diferentes tiempos..... | 58 |
| Tabla 6 Condiciones ideales EC; Electrodo de Al, tiempo de EC 8 min, 100 rpm, 5 mm de separación entre electrodos. | 59 |
| Tabla 7 Composición de los floculos de la EC determinados por EDS..... | 66 |
| Tabla 8 Eliminación de As y F- con métodos diferentes..... | 77 |
| Tabla 9 Composición de los lodos residuales determinados por EDS..... | 78 |

ÍNDICE DE GRÁFICAS

| | |
|---|--------------------------------------|
| Gráfica 1 Voltamperograma de redisolución anódica As en diferentes concentraciones de As (III). | 48 |
| Gráfica 2 Curva de calibración para As (III). | 49 |
| Gráfica 3 Voltamperometría cíclica de limpieza electroquímica..... | 50 |
| Gráfica 4 Voltamperometría cíclica (pulido mecánico). | 51 |
| Gráfica 5 Curva de calibración para fluoruros..... | 52 |
| Gráfica 6 Evolución de pH en EC con Al 1100. | 53 |
| Gráfica 7 Evolución de pH en EC con electrodos de hierro, conductividad $\sim 30 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con y sin adición de NaClO. | 55 |
| Gráfica 8 Evolución de pH en EC con electrodos de Al, conductividad $\sim 550 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con y sin adición de NaClO. | ¡Error! Marcador no definido. |
| Gráfica 9 EC con electrodos de Aluminio para eliminar fluoruros, $\sim 550 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 1 mg-L-1 de NaClO..... | 57 |
| Gráfica 10 Comparación entre adición de NaClO y no adición de NaClO de EC con electrodos de Fe con densidad de corriente de 6 mA cm^{-2} | 59 |
| Gráfica 11 Comparación entre adición de NaClO y no adición de NaClO de EC con electrodos de Al con densidad de corriente de 6 mA cm^{-2} | 60 |
| Gráfica 12 Evolución de pH en EC con Al 1100.(b)..... | 77 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|--------------------------------------|
| Fig. 1 Diagrama de Eh-pH para especies acuosas en el sistema $As-O_2-H_2O$ a 25° C y 1 bar total de presión (Brookins, 1988)..... | 17 |
| Fig. 2 Localidades más documentadas que muestran la presencia de As en aguas subterráneas de México (F.I. Arreguín Cortés)..... | ¡Error! Marcador no definido. |
| Fig. 3 Estados de México que presentan contaminación por fluoruros y/o arsénico. | 21 |
| Fig. 4 Representación esquemática de una celda básica de EC (Dina T. Moussa, 2017). | 25 |
| Fig. 5 Sistema de EC..... | 41 |
| Fig. 6 Potenciostato BASi Epsilon. | 43 |
| Fig. 7 Celda para ASV. | 43 |
| Fig. 8 Espectrofotómetro DR6000..... | ¡Error! Marcador no definido. |
| Fig. 9 Preparación de celdas para determinación de fluoruros. | ¡Error! Marcador no definido. |
| Fig. 10 Lodos residuales de EC con electrodos de Fe. | 45 |
| Fig. 11 Lodos residuales de EC con electrodos de Al. | 45 |
| Fig. 12 Imágenes SEM de los floculos de aluminio obtenidos de (a) 6 mA cm ⁻² a 100rpm, y (b) 8 mA cm ⁻² a 100rpm. | 65 |
| Fig. 13 Barrido XPS de aleación de aluminio 1..... | 75 |
| Fig. 14 Barrido XPS de aleación de aluminio 2..... | 76 |
| Fig. 15 Electrodo de oro (a) antes y (b) después de ser lijado para eliminar huecos generados por corrosión. | 77 |
| Fig. 16 Micrografía de lodos residuales de Zeolita. | 80 |
| Fig. 17 Micrografía de lodos residuales de óxido de hierro. | 80 |

ABREVIATURAS

EC electrocoagulación

µL microlitros

µg microgramos

kg kilogramo

mA miliamperes

m metro

min minutos

mL mililitros

mm milímetros

rpm revoluciones por minuto

s segundo

T temperatura

V volumen

As arsénico

F- ión fluoruro

OMS Organización Mundial de la Salud

ASV Anodic Stripping Voltammetry

EPA Environmental Protection Agency

CONAGUA Comisión Nacional del Agua

NOM Norma Oficial Mexicana

INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1,386 millones de km^3 , de los cuales el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5%, es decir 35 millones de km^3 , es agua dulce. De esta cantidad casi el 70% no está disponible para consumo humano debido a que se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo (CONAGUA, Agua en el mundo, 2011). Las aguas subterráneas abastecen de agua potable por lo menos al 50% de la población mundial y representan el 43% de toda el agua utilizada para el riego (ONU, 2020). El agua subterránea representa uno de los principales recursos de agua potable para demasiadas personas alrededor del mundo. (Ankita Basu, 2014) .

En México el 39% del volumen total concesionado para usos consuntivos (33819 hm^3 por año al 2016), procede de agua subterránea. (P.L Smedley, 2002).

Al 31 de diciembre de 2016 se reportan 105 acuíferos sobreexplotados. De acuerdo con los resultados de los estudios recientes, se define si los acuíferos se convierten en sobreexplotados o dejan de serlo, en función de la relación extracción/recarga. (CONAGUA, Estadísticas del agua en México, 2017).

Lo cual nos dice que nuestro consumo de agua potable está estrechamente relacionado a las aguas subterráneas. En México hay aproximadamente 6 millones de personas expuestas al consumo de agua con arsénico y/o flúor. (López-Guzmán D., 2007).

En México se han identificado tres principales ambientes hidrogeológicos en donde se ha detectado la presencia de arsénico en el agua subterránea: acuíferos aluviales (NW, N y Centro de México), áreas de actividad minera (N y Centro de México) y aguas geotérmicas (Centro de México). (F.I. Arreguín Cortés, 2004).

Debido a su toxicidad, la Organización Mundial de la Salud (OMS) considera perjudicial para el ser humano el consumo de agua con una concentración de arsénico superior a $0.010 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. (Graham, 1999).

Los fluoruros se liberan en el medio ambiente de manera natural a través de la disolución de minerales, las emisiones de volcanes y los aerosoles marinos. También se liberan a través de la combustión del carbón y las aguas industriales y los desechos de diversos procesos industriales, en particular la fabricación de acero, la producción primaria de aluminio, de cobre y de níquel, la elaboración de minerales de fosfato, la producción y uso de fertilizantes fosfatados. (Graham, 1999).

En México, el contenido natural de F^- en el agua subterránea varía desde $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ hasta $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, reportándose elevadas concentraciones principalmente en estados del centro, norte, noroeste y parte del noreste del país. Teniendo un máximo límite permisible de $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para agua de uso y/o consumo humano dado en la NOM-127-SSA1-1994 (Varela Gonzalez, 2013).

1. CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS

1.1 ARSÉNICO

El arsénico es un elemento que se encuentra en la atmósfera, suelos y rocas, aguas naturales y organismos. Se moviliza a través de una combinación de procesos como el desgase de minerales, actividad biológica y emisiones volcánicas así como también a través de una variedad de actividades antropogénicas. La mayoría de los problemas ambientales del arsénico es debido al resultado de la movilización en circunstancias naturales. Sin embargo el hombre ha tenido un impacto adicional importante a través de las actividades mineras, la combustión de combustibles fósiles, el uso de pesticidas y herbicidas que contienen compuestos de arsénico, y el uso de arsénico como suplemento en la alimentación del ganado, principalmente en ganado aviar. A pesar de que el uso de productos con arsénico como pesticidas y herbicidas ha tenido un decremento significativo en las últimas décadas, su uso para la preservación de madera aun es común. El impacto del uso de compuestos de arsénico en el medio ambiente, al menos localmente, permanecerá por algunos años (P.L Smedley, 2002).

1.1.1 Arsénico en agua subterránea

Se conoce que en países como Argentina, Chile, México, China, Hungría, India y Vietnam, existen áreas de aguas subterráneas con un alto contenido de As (P.L Smedley, 2002). El rango de concentración de As encontrada en aguas naturales es muy amplio, comenzando desde menos de $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ hasta más de $5,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

El arsénico es quizás único entre los metaloides pesados y los elementos formadores de oxianiones (Por ejemplo As, Se, Sb, Mo, V, Cr, U, Re) en su sensibilidad a la movilización, por movilización nos referimos a la forma en que el contaminante puede estar presente en nuestra agua subterránea, las distintas condiciones (potencial redox, composición iónica de la solución del suelo, capacidad de cambio, presencia de carbonatos, materia orgánica, textura, origen de los metales y forma de deposición, acidificación, cambios en las condiciones redox, variación de temperatura y humedad), en los valores de pH típicamente encontrados en aguas subterráneas (pH 6.5-8.5) y bajo condiciones oxidantes y reductoras.

El As está dentro de los más problemáticos para el medio ambiente debido a su relativa movilidad sobre un rango amplio de condiciones redox (Yan, 2000).

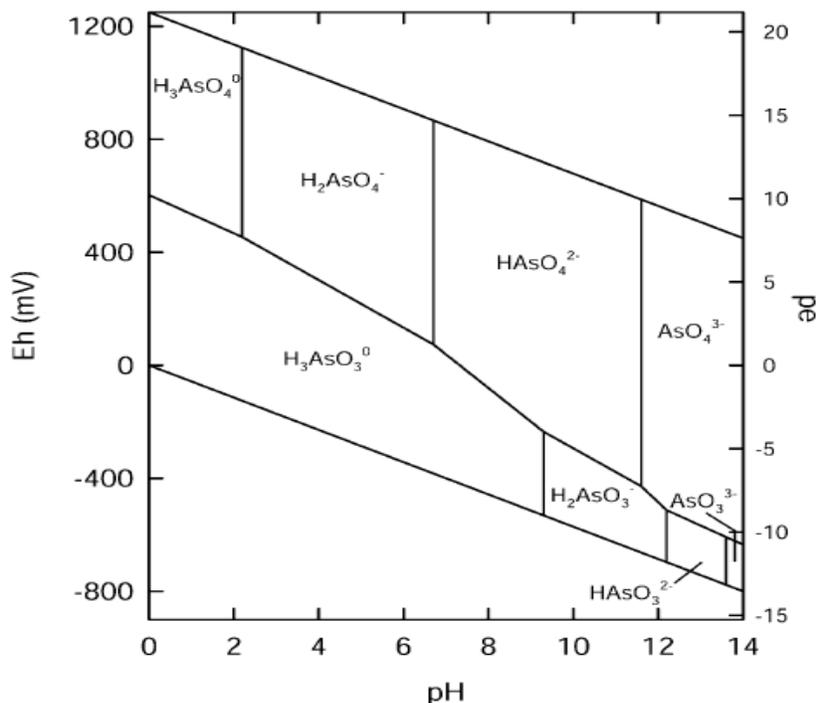


Fig. 1 Diagrama de Eh-pH para especies acuosas en el sistema $As-O_2-H_2O$ a 25° C y 1 bar total de presión (Brookins, 1988).

En condiciones naturales, los rangos más grandes y las concentraciones más altas de As, se encuentran en aguas subterráneas como resultado de la fuerte influencia de las interacciones agua-roca y la tendencia de los acuíferos a que las condiciones físicas y geoquímicas sean favorables para la movilización y acumulación de As (P.L Smedley, 2002).

Debido a la contaminación antropogénica y natural, el arsénico está presente en aguas naturales, en sus formas orgánica e inorgánica. La forma de arsénico inorgánico presente en aguas superficiales es el arseniato (As (V)), mientras que en condiciones altamente reductoras, como las aguas subterráneas anaerobias, el arsénico puede generar formas reducidas de arsenito (As (III)) (Kim, 2002).

1.1.2 Arsénico en México

Según datos de la CONAGUA, en 2017 se estaba extrayendo de los acuíferos de México un volumen total de $28,000 \text{ hm}^3/a$ para los usos siguientes: aproximadamente 71% para agricultura, 20% para abastecimiento público-urbano (satisfaciendo en este caso las necesidades de 55 millones de habitantes, lo cual representa menos de la mitad de la población total en México), 6% para uso industrial y 3% para uso doméstico y abrevadero (CONAGUA, Estadísticas del agua en México, 2017).

Las autoridades mexicanas del agua y de salud han detectado contaminantes naturales tales como fluoruros, hierro, manganeso y arsénico en algunos acuíferos, especialmente en las cuencas áridas del norte y centro del país, estos contaminantes están por arriba del límite máximo permisible (F.I. Arreguín Cortés, 2004).



Fig. 2 Localidades más documentadas que muestran la presencia de As en aguas subterráneas de México (F.I. Arreguín Cortés, 2004).

La detección de la presencia de concentraciones de arsénico mayores a $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Límite máximo permisible establecido por la OMS) en algunos acuíferos ha sido posible gracias a un importante número de estudios técnicos realizados principalmente por

CONAGUA y algunas universidades. Estos estudios técnicos han ayudado a identificar tres ambientes hidrogeológicos donde se presentan altas concentraciones de arsénico en el agua subterránea: acuíferos aluviales del norte y centro de México, áreas mineras en distintas partes del país y aguas geotérmicas asociadas a rocas volcánicas relativamente jóvenes del centro de México (P.L Smedley, 2002).

1.1.3 Toxicidad

El arsénico existe en cuatro estados de oxidación; Arseniato (As^{+5}), Arsenito (As^{+3}), Arsénico elemental (As^0) y Arsina (As^{-3}).

En el agua, si hay arsénico presente, predomina la forma As^{+5} (Arseniato). El Arsenito (As^{+3}), cuando está presente, se oxida fácilmente a Arseniato en aguas aeróbicas con valores de pH superiores a 7.0.

Por el contrario, el Arseniato (As^{+5}) puede reducirse a Arsenito en condiciones anaeróbicas y bajos niveles de pH. De las dos especies predominantes, la forma trivalente, el Arsenito (As^{+3}), es considerablemente más tóxico que el Arseniato, además ha sido demostrado que el arseniato se absorbe mejor en el cuerpo humano porque tiende a reaccionar menos con las membranas en el tracto gastrointestinal (National Academy of Sciences, 1985).

La exposición prolongada al arsénico inorgánico, principalmente a través del consumo de agua contaminada o comida preparada con esta y cultivos alimentarios regados con agua rica en arsénico puede causar intoxicación crónica.

Debido a su toxicidad, la Organización Mundial de la Salud (OMS) considera perjudicial para el ser humano el consumo de agua con una concentración de arsénico superior a $10 \mu g \cdot L^{-1}$ (WHO, 2003).

1.1.4 Relación con la salud humana

El arsénico es altamente tóxico y ha sido identificado como un elemento cancerígeno para los seres humanos por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés). La exposición a largo plazo en una concentración de cientos de microgramos por litro ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) en agua para consumo humano puede causar cáncer (de piel, pulmón, vejiga y riñón) y lesiones de piel. También está reportado que causa trastornos del desarrollo y neurológicos, diabetes, hiperpigmentación, enfermedades cardiovasculares, y fallas renales. El arsénico está ligado a situaciones adversas durante el embarazo incluyendo muerte infantil, desordenes cognitivos. Los efectos a corto plazo incluyen problemas gastrointestinales (AdEdge Water Technologies, 2010).

1.2 FLÚOR

El fluoruro se puede liberar en el ambiente en un número de diferentes formas:

- Actividades naturales, como emisiones volcánicas, erosiones y disolución de minerales, particularmente en aguas subterráneas y aerosoles marinos.
- Actividades humanas, como la producción de fertilizantes fosfatados, la manufactura y el uso de ácido fluorhídrico, la producción de aluminio, acero y aceites, quema de carbón rico en flúor.

La mayoría del fluoruro en el aire en las zonas urbanizadas proviene de fuentes industriales. De esto, el 10% se deriva de la industria del aluminio. Otra fuente importante de fluoruro ambiental es la producción de fertilizantes hechos a base de fosfatos. Otras fuentes incluyen trabajos de vidrio, gases de escape y la producción de metales (por ejemplo, acero, cobre y níquel), ladrillos, cerámica y adhesivos. El fluoruro de hidrógeno se usa en la industria de semiconductores y en lavanderías comerciales. Es altamente soluble en agua, formando ácido fluorhídrico, que es muy corrosivo (IPCS, The International Programme on Chemical Safety, 2002).

1.2.1 Flúor en agua subterránea

La mayor parte de las fuentes naturales de F^- en el agua subterránea son de productos de actividad volcánica (D'Alessandro, 2006) . Niveles altos de iones de flúor en el agua son debido a unos altos pH, solidos totales disueltos, temperatura, meteorización y lixiviación de minerales que contienen F^- .

Además, iones de flúor están presentes en aguas residuales industriales desde plantas manufactureras, procesos de manufactura fotovoltaica, a concentraciones de hasta $1500 \mu g \cdot L^{-1}$ (N. Drouiche, 2009).

1.2.2 Flúor en México

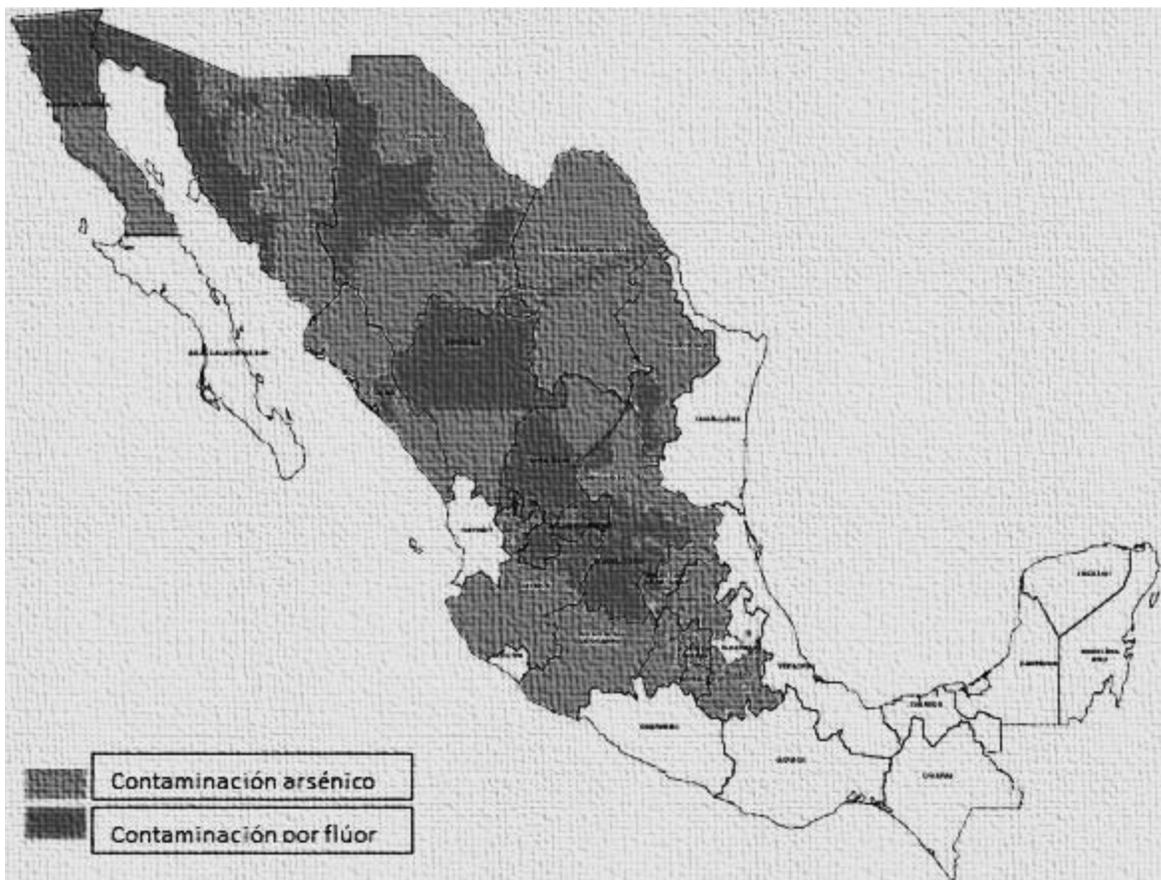


Fig. 3 Estados de México que presentan contaminación por fluoruros y/o arsénico (CONAGUA, Estadísticas del agua en México, 2017)

Debido a la extracción de agua llevada a cabo a profundidades de 250 metros o, incluso, mayores, los elementos integrantes de las rocas volcánicas de la Sierra Madre Occidental se disuelven en el agua en forma natural, por lo cual hay riesgo latente, puesto que 75% de la población del país se ha visto en la necesidad de abastecerse con agua de pozos cada vez más profundos, en los que llegan a presentarse concentraciones de fluoruro mayores a $1.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, en algunos casos, éstas llegan a niveles fijados entre 3.0-4.0 y hasta $6.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (CONACyT, 2019).

En México, el contenido natural de F^- en el agua subterránea varía desde 0.001 mg/L hasta 25 mg/L, reportándose elevadas concentraciones principalmente en estados del centro, norte, noroeste y parte del noreste del país (Varela Gonzalez, 2013).

1.2.3 Toxicidad

Los efectos tóxicos de una ingesta alta de fluoruros son debido al hecho que es envenenamiento celular directo, que se une al calcio e interfiere con la actividad de las enzimas proteolíticas y glucolíticas (WHO W. H., WHO' issues revised drinking water guidelines, 2004).

La organización mundial de la salud recomienda un estándar de $1.5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para agua potable en consumo humano (WHO W. H., WHO' issues revised drinking water guidelines, 2004).

1.2.4 Relación con la Salud humana

En 1945 empezó la práctica de agregar flúor al agua de consumo humano para prevenir las caries, en una concentración de $1 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Dado que la ocurrencia de fluorosis es dosis-dependiente y que la disponibilidad de flúor (F) es muy variable, existe preocupación por posibles efectos adversos en la salud humana. (Verena Romero, 2017)

El fluoruro ingerido reacciona con el ácido gástrico para producir ácido fluorhídrico en el estómago. Por lo tanto, la exposición aguda a altas concentraciones de fluoruro produce efectos inmediatos: dolor abdominal, saliva excesiva, náuseas y vómitos. Las

convulsiones y los espasmos musculares también pueden ocurrir. La muerte por parálisis respiratoria es una posibilidad.

El principal efecto por la ingesta a largo plazo de altas concentraciones de flúor es fluorosis:

- Fluorosis dental puede desarrollarse solo en niños, ya que resulta de la ingesta de altos niveles de flúor durante el período de desarrollo de los dientes. Se caracteriza por la aparición de áreas blancas en el esmalte. En la forma más severa, da como resultado dientes manchados y picados.
- En fluorosis esquelética, el fluoruro se acumula progresivamente en los huesos durante muchos años. Los primeros síntomas incluyen rigidez y dolor en las articulaciones. La fluorosis esquelética paralizante se asocia con osteoesclerosis, calcificación de tendones y ligamentos y deformidades óseas. Existe un riesgo elevado de efectos esqueléticos en las ingestas de fluoruro por encima de 6 *mg/día*. Estos niveles de ingesta se producen en muchas áreas del mundo debido a los niveles naturalmente altos de fluoruro en las aguas subterráneas.
- Si bien la prevalencia global de la fluorosis dental y esquelética no está del todo clara, se estima que las concentraciones excesivas de flúor en el agua potable han causado decenas de millones de casos de fluorosis dental y esquelética en todo el mundo en un rango de años (WHO W. H., WHO Technical Report Series, 2003).

Otros efectos relacionados a la ingesta de flúor mediante agua son:

- La exposición tópica a elementos fluorados aumenta el riesgo de desarrollo de fluoroderma, clínicamente, se ha descrito el concepto de fluoroderma como una reacción de hipersensibilidad asociada a exposición a compuestos fluorados. Se caracteriza por la aparición de lesiones pápulo-nodulares en la región perioral y en la frente, que pueden extenderse hacia cuello, tórax y dorso. Ocasionalmente, puede presentarse con placas exudativas, nódulos y úlceras malignas fungiformes necróticas.
- Efectos neurológicos, desde 1975, estudios en animales investigan la toxicidad del fluoruro en distintos órganos, particularmente en cerebro. Estudios en animales demostraron que una exposición crónica a fluoruros, lo acumulan en el hipocampo e hipotálamo (Verena Romero, 2017).

1.3 ELECTROCOAGULACIÓN (EC)

La electrocoagulación es una técnica electroquímica efectiva para el tratamiento de diferentes tipos de agua contaminada y ha recibido considerable atención en años recientes debido a su alta eficiencia en el tratamiento con numerosos contaminantes persistentes. Ha sido exitoso en el tratamiento con contaminantes orgánicos e inorgánicos con despreciable o casi nula generación de residuos de subproductos. Durante la pasada década, gran cantidad de investigación se ha dedicado a la electrocoagulación para el tratamiento de varios tipos de aguas residuales, que va desde agua subterránea contaminada a aguas residuales de refinería altamente contaminadas (Emamjomeh, 2009).

1.3.1 Teoría de la EC

Para poder entender lo que es la EC debemos entender que son las partículas coloidales, estas son partículas microscópicas que están en el rango de 1 nm hasta 2 mm.

La estabilidad de las partículas coloidales es muchas veces explicada por la presencia de la repulsión de las cargas eléctricas en la superficie de las partículas. Cuando las fuerzas de repulsión son dominantes, el sistema permanecerá en un estado disperso. Al contrario, cuando las fuerzas de interacción controlan, las partículas coagularán/flocularan y las suspensiones pueden desestabilizarse (Gheraout D., 2011).

El rol de los coagulantes/floculantes ya sea en la EC o en la CC/CF (Coagulación química/ coagulación-floculación, por sus siglas en inglés) es desestabilizar los coloides, reduciendo las fuerzas de repulsión y forzando a las partículas a aglomerarse para una separación más sencilla.

Cuando se añade a la solución, diferentes iones metálicos tienen diferente habilidad de desestabilización. Esto es mejormente explicado con la regla de Schultze-Hardly, la cual simplemente establece que a medida que aumenta la carga de iones metálicos contrarios añadidos, también aumenta su capacidad para desestabilizar las partículas coloidales.

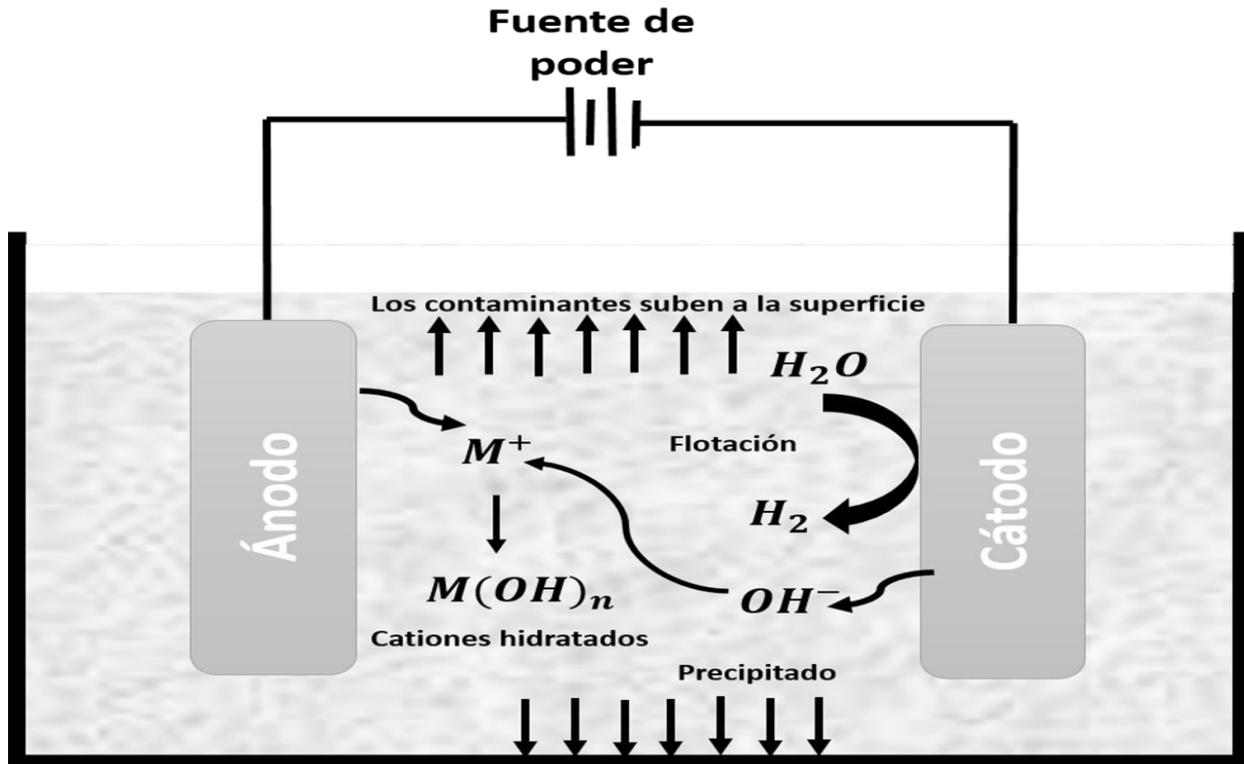


Fig. 4 Representación esquemática de una celda básica de EC (Dina T. Moussa, 2017).

Por lo tanto, es favorable utilizar iones metálicos divalentes o trivalentes para desestabilizar los coloides contra cargados.

Atrapamiento de partículas en el precipitado – Este mecanismo, también llamado coagulación de barrido, a menudo es llevada a cabo cuando se agregan altas concentraciones de iones metálicos. En estos casos, las sales metálicas reaccionan con agua, formando hidratos metálicos insolubles que precipitan formando una manta de lodos. Los precipitados formados eventualmente atrapan partículas coloidales durante y después de la precipitación (Gheraout D., 2011), (Vepsalainen, 2012).

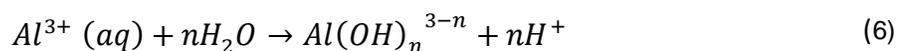
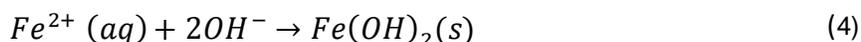
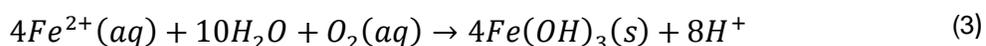
El ánodo sirve como el coagulante en una celda de EC, donde este se disocia para dar cationes metálicos cuando está conectado a DC (corriente directa por sus siglas en inglés).

La disociación del ánodo sigue la Ley de Faraday:

$$m = \frac{ItMw}{zF} \quad (1)$$

Donde I es la corriente (A), t es el tiempo de operación (s), Mw es el peso molecular (g/mol), F es la constante de Faraday (96,485 C/mol), z es el número de electrones involucrados en la reacción y m es la masa del ánodo disuelto (g).

Las reacciones anódicas están expresadas en las siguientes ecuaciones, para electrodos de aluminio y hierro.



Dependiendo del pH y el potencial en la solución, el hierro puede formar cationes trivalentes o divalentes, para el aluminio solamente se disuelve en cationes trivalentes.

Como sabemos, varias reacciones secundarias ocurren durante la EC, de las cuales incluyen la generación de burbujas de hidrogeno junto con iones OH^{-} , los cuales conducen a un incremento en el pH de la solución, como se indica en la siguiente ecuación:



En la mayoría de los casos, la disolución real del ánodo no coincide con la calculada en la Ley de Faraday, lo cual indica que otras reacciones electroquímicas podrían tomar lugar en el ánodo. Varios autores sugieren que la evolución de oxígeno en el ánodo podría tomar lugar en pHs alcalinos y potenciales anódicos suficientemente altos (Vepsalainen, 2012; Mouedhen, 2008; Mollah, 2004; Cañizares, 2005; Chen, 2004; Kobya, 2006).



1.3.2 Factores que afectan la EC

Densidad de corriente

Es un parámetro importante que influye en la eficiencia de la EC. La densidad de corriente aplicada controla las reacciones electroquímicas que ocurren en la solución (velocidad de electrodisolución, evolución de gas, electro flotación, reacciones del agua, etc.), así como su propagación y cinética (Sergi Garcia-Segura, 2017).

A manera que la densidad de corriente aumenta, una gran cantidad de coagulante, según el electrodo utilizado, se produce para desestabilizar las partículas coloidales, así formando más precipitados los cuales se sedimentan fácilmente. Por otra parte en el cátodo, gran cantidad de H_2 es generado debido a que se aplica una mayor corriente. El tamaño de la burbuja presenta un decremento con el incremento de la densidad de corriente, resultando en el incremento de la densidad de las burbujas y en un intenso flujo ascendente (Chen, 2004).

El suministro de corriente en la EC determina la cantidad de iones Al^{3+} o Fe^{2+} liberados por los electrodos, aunque también depende de varios factores alrededor de la EC. Para el aluminio, la masa electroquímica equivalente es de $335.6 \text{ mg}/(Ah)$. Para el hierro el valor es de $1041 \text{ mg}/(Ah)$.

Cuando se aplica demasiada corriente eléctrica existe una alta posibilidad de gastar energía eléctrica al calentar el agua, además esto significa un decremento en la densidad

de corriente. Para que un sistema de EC opere por largos periodos sin mantenimiento a los electrodos, se sugiere una densidad de corriente entre 20-25 A/m^2 .

La eficiencia de corriente depende de la densidad de corriente así como también de los tipos de aniones presentes en el agua a tratar. La eficiencia de corriente para un electrodo de aluminio puede ser de 120-140% mientras que para electrodos de hierro está muy cerca del 100%, la eficiencia de corriente superior al 100% en los electrodos de aluminio se atribuye por los iones de cloro presentes, los cuales provocan corrosión por picadura, disolviendo más el electrodo de aluminio (Valeria K. Kovatcheva a, 1999).

Efecto del pH

El pH es un parámetro clave cuando se trata de la EC, debido a que afecta a la conductividad de la solución, el potencial zeta, y la electro-disolución. Es sin embargo difícil establecer una relación entre el pH y la eficiencia de la EC, porque, el pH de las aguas tratadas cambia durante el proceso de EC, por lo tanto, generalmente se refiere como el pH inicial de la solución (Dina T. Moussa, 2017).

El primer efecto relacionado al coagulante en solución es que presenta diferentes especies en equilibrio dependiendo del pH; Las especies de iones metálicos, los complejos hidróxido monoméricos y los complejos hidróxido poliméricos.

Las condiciones de pH varían significativamente las propiedades físico-químicas de los coagulantes; la solubilidad de los hidróxidos metálicos, la conductividad de los hidróxidos metálicos, y el tamaño de las partículas coloidales de los complejos coagulantes. (Sergi Garcia-Segura, 2017).

El incremento en un medio ácido se debe a la evolución de hidrógeno en el cátodo mientras que el decremento de pH se debe primariamente a la formación de precipitados de hidróxido que libera cationes H^+ en la cercanía del ánodo y las reacciones secundarias como la oxidación del agua y producción de cloro y su hidrólisis (Jean Nepo Hakizimana, 2017).

Distancia entre electrodos

La caída de voltaje incrementa a medida que la distancia entre electrodos incrementa. Así, el consumo de energía disminuye cuando la brecha entre electrodos se hace más pequeña.

Mientras la distancia entre electrodos disminuye, las burbujas de gas generadas electroquímicamente provoca una hidrodinámica turbulenta, de este modo conduciendo a una alta transferencia de masa al igual que una alta velocidad de reacción entre las especies de coagulantes y contaminantes (Jean Nepo Hakizimana, 2017).

Sin embargo eficiencias de remoción más bajas se pueden lograr cuando se usan distancias muy cortas entre electrodos debido a que varios fenómenos pueden ser afectados (por ejemplo: coagulación, floculación, precipitación, electro flotación.). Estos efectos impactan en la formulación de flóculos y su precipitación porque el alto efecto electrostático dificulta la colisión de partículas, al igual la generación de las burbujas en el cátodo puede romper la formación de flóculos. En contraste una excesiva distancia entre los electrodos disminuye significativamente la formación de flóculos (Sergi Garcia-Segura, 2017).

Efecto de la conductividad del agua

La eficiencia de la densidad de corriente depende fuertemente de la conductividad y la fuerza iónica del agua/agua residual. La eficiencia de la densidad de corriente aumenta con el incremento de la conductividad electrolítica debida a la disminución de la resistencia óhmica del agua/agua residual. El cloruro de sodio $NaCl$ es frecuentemente utilizado para incrementar la conductividad electrolítica. Los aniones de cloro también toman parte en la reducción de los efectos adversos de otros aniones para evitar la precipitación de carbonato de calcio que podría generar la pasivación en los electrodos. En altas densidades de corriente, los aniones de cloro pueden ser oxidados para formar formas de cloro activo, como aniones de hipoclorito, que pueden oxidar compuestos orgánicos contribuir a la desinfección de agua/agua residual. . Para poder asegurar una operación normal en la EC en un tratamiento de agua residual, se recomienda que el 20% de los aniones presentes deben ser Cl^- . Sin embargo, dependiendo del fin de nuestra agua a tratar debemos ver las normas aplicables en cuanto a su contenido de cloruros (Jean Nepo Hakizimana, 2017).

2. CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

2.1 JUSTIFICACIÓN

Las aguas subterráneas abastecen de agua potable por lo menos al 50% de la población mundial y representan el 43% de toda el agua utilizada para el riego (ONU, 2020). A nivel mundial, la contaminación por arsénico y fluoruros en aguas subterráneas es muy crítico, la OMS estima que al menos 140 millones de personas en 50 países han sido expuestas a agua potable conteniendo concentraciones de arsénico por arriba de $0.010 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Aunque la prevalencia mundial de fluorosis dental y esquelética no se conoce con exactitud, se estima que las concentraciones excesivas de flúor en el agua potable han causado decenas de millones de casos de fluorosis de estos tipos en todo el mundo durante varios años. (Naila Ben Grich, 2019)

Concentraciones de fluoruros excediendo $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ produce fluorosis dental y esquelética, pudiendo también provocar enfermedades en riñones, pulmones, hígado, cerebro, tiroides. Mientras que la ingesta de arsénico en agua potable en concentraciones por encima de $0.010 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ enfermedad del pie negro, lesiones cerebrales, enfermedades óseas, diabetes, pigmentación, queratosis, náuseas y cáncer en riñones, pulmones, hígado y próstata (Mario Rosales, 2018) (Hrushikesh Joshi and Amanda Yoshino, 2019).

El suministro de agua para la población mexicana viene dada en un 75 % por aguas subterráneas Los contaminantes inorgánicos más comúnmente presentes en aguas subterráneas del norte y centro de México, es el arsénico y el flúor, estas sustancias están entre las diez sustancias más estudiadas en el mundo debido a sus efectos en la salud

En México, hay cerca de dos millones de personas expuestas a consumir agua con concentraciones de arsénico mayores al límite máximo permisible en el agua destinada a consumo humano (Alonso, 2014).

Al igual se ha reportado que más de cinco millones de habitantes en México están crónicamente expuestos a elevadas concentraciones de fluoruros a través del agua para uso y consumo humano (Díaz-Barriga F., 1997).

Teniendo estos dos contaminantes presentes al mismo tiempo, la mayoría de las ocasiones, en las aguas subterráneas de México, destinadas para agua de consumo humano, afectando a los sectores de la población que obtienen agua potable mediante aguas subterráneas.

2.2 HIPÓTESIS

Podemos obtener un máximo límite permisible igual o menor a lo establecido en la NOM-127-SSA-1994 ($.025 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en arsénico y $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en fluoruros), con una concentración inicial de arsénico $.054 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y con una concentración de $5.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para fluoruros, mediante EC utilizando electrodos de aluminio.

2.3 OBJETIVO GENERAL

Lograr la eliminación conjunta del arsénico y fluoruros con una concentración inicial de arsénico $.054 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y con una concentración de $5.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para fluoruros, características presentes en el agua subterránea que se muestreo de la ciudad de Querétaro, cumpliendo los límites máximos permisibles de la NOM-127-SSA1-1994.

2.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar muestreo de agua subterránea.
- Montar técnicas para determinación de arsénico y fluoruros en aguas.
- Realizar EC con electrodos de hierro y aluminio.
- Encontrar las condiciones ideales de acuerdo a las características de nuestra agua para la EC.
- Analizar lodos residuales.

2.5 TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y FLÚOR

A continuación mencionare las principales técnicas utilizadas en la remoción de arsénico y fluoruros que se mencionan en la literatura, presentando sus ventajas y desventajas de cada método mencionado.

Tabla 1 Principales tratamientos para la remoción de Arsénico (Parga, y otros, 2005; PALLIER, 2008).

| TRATAMIENTO | VENTAJAS | DESVENTAJAS | REMOCIÓN (%) |
|-------------------------------------|---|---|--------------|
| SALES DE ALUMINIO | <ul style="list-style-type: none"> Bajo costo. Efectivo en varios rangos de pH. | <ul style="list-style-type: none"> Produce lodos tóxicos. Pre-oxidación necesaria para mejores remociones. | 90% |
| SALES DE HIERRO | <ul style="list-style-type: none"> Químicos fáciles de encontrar. | <ul style="list-style-type: none"> Remoción media de As (III). | 94.50% |
| ABLANDAMIENTO CON CAL | <ul style="list-style-type: none"> Es el más disponible comercialmente. | <ul style="list-style-type: none"> Re ajuste de pH es necesario. | 87% |
| ALÚMINA ACTIVADA | <ul style="list-style-type: none"> Disponible comercialmente. | <ul style="list-style-type: none"> Necesita ser remplazada después de 3 ó 4 regeneraciones. | 88% |
| RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO | <ul style="list-style-type: none"> No requiere regeneración. Remoción no depende de pH. | <ul style="list-style-type: none"> Costo medio La regeneración causa problema de lodos As (III) difícil de remover. | 77% |
| NANO FILTRACIÓN | <ul style="list-style-type: none"> Alta eficiencia de remoción. | <ul style="list-style-type: none"> Costo elevado. Rechazo. | 95% |
| OSMOSIS INVERSA | <ul style="list-style-type: none"> No produce desperdicios tóxicos. | <ul style="list-style-type: none"> Operador altamente capacitado para operación y mantenimiento. Rechazo. | 96% |

Tabla 2 Principales tratamientos para la remoción de Fluoruros (Aliota, y otros, 2008; Subramanyan Vasudevan J. L., 2009; P Senthil Kumar, 2019).

| TRATAMIENTO | VENTAJAS | DESVENTAJAS | REMOCIÓN (%) |
|-------------------------------------|--|--|--------------|
| COAGULACIÓN CON ALUMINIO | <ul style="list-style-type: none"> Reduce valores de flúor a niveles aceptables. | <ul style="list-style-type: none"> pH 5.5 a 7 para floculación. Gran producción de lodos. | Máx. 96.7% |
| HUESO MOLIDO | <ul style="list-style-type: none"> Valorización de residuos. | <ul style="list-style-type: none"> Apto solo para retención de flúor. Presenta desventajas del intercambio iónico. | 79-94% |
| ABLANDAMIENTO CON CAL | <ul style="list-style-type: none"> En aguas con altas concentraciones de Mg, el Flúor puede ser reducido considerablemente por coprecipitado. | <ul style="list-style-type: none"> Producción de grandes cantidades de lodo. Necesario Altas cantidades de Mg en el agua. Eleva el pH a valores de 11 o 12. | 90% |
| ALÚMINA ACTIVADA | <ul style="list-style-type: none"> Agua tratada puede ser agua potable. | <ul style="list-style-type: none"> Debe ser regenerado periódicamente. pH selectivo. | Máx. 96.7% |
| RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO | <ul style="list-style-type: none"> Remoción no depende de pH. | <ul style="list-style-type: none"> Agotamiento de resinas. Disposición de residuos. | 90-95% |
| OSMOSIS INVERSA | <ul style="list-style-type: none"> Alta eficiencia | <ul style="list-style-type: none"> Pre-acondicionamiento del agua a tratar. Altos costos de las membranas. | 84-100% |

2.6 ELECTROCOAGULACIÓN PARA ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO Y FLÚOR.

Se revisó la literatura en la cual se encontró varias referencias de EC para la eliminación de arsénico y/o flúor, principalmente siendo tratados individualmente, al igual generalmente se reporta el uso de electrodos de aluminio para la eliminación de flúor, mientras que se reporta el uso de electrodos de hierro para la eliminación de arsénico. A continuación se presenta en la tabla 3 los resultados obtenidos en la remoción de estos contaminantes para distintos autores.

Tabla 3a Estado del arte para EC de Arsénico y Flúor

| Agua a tratar | Electrodo | Características EC | [As] Inicial ($\mu g \cdot L^{-1}$) | [As] Final ($\mu g \cdot L^{-1}$) | [F ⁻] Inicial ($mg \cdot L^{-1}$) | [F ⁻] Final ($mg \cdot L^{-1}$) | Autor |
|--------------------------|-----------|---|---|---|---|---|-------------------------------|
| Agua residual industrial | Al | <ul style="list-style-type: none"> ✓ pH- 6 ✓ TRH- 20min | - | - | 15 | 2 | (Feng Shen, 2003) |
| Agua sintética | Al | <ul style="list-style-type: none"> ✓ pH- 6-8 ✓ i-2.5 A ✓ Batch ✓ 55min ✓ 2mm de separación entre electrodos. | - | - | 25 | < 1.5 | (Mohammad M. Emamjomeh, 2006) |
| Agua sintética | Al | <ul style="list-style-type: none"> ✓ pH 5.2 ✓ i-0.6 A ✓ Batch ✓ 400rpm ✓ 9 min | - | - | 25 | 7.5 | (Ching-Yao Hu, 2007) |
| Agua de grifo | Fe | <ul style="list-style-type: none"> ✓ pH-7.2 ✓ j- 0.65-1.53 mA cm⁻² ✓ Batch ✓ 5mm de separación entre electrodos. | 200 As (V) | < 10 | - | - | (P. Ratna Kumar, 2004) |

Tabla 3b Estado del arte para EC de Arsénico y Flúor.

| Agua a tratar | Electrodo | Características EC | [As] Inicial ($\mu g \cdot L^{-1}$) | [As] Final ($\mu g \cdot L^{-1}$) | [F ⁻] Inicial ($mg \cdot L^{-1}$) | [F ⁻] Final ($mg \cdot L^{-1}$) | Autor |
|------------------|-----------|--|---|---|---|---|--------------------------|
| Agua Subterránea | Fe | <ul style="list-style-type: none"> ✓ pH-7 ✓ i-4-5 A ✓ Reactor de flujo continuo. ✓ Separación de 6mm entre electrodos. | 40 | 2 | - | - | (Jose R. Parga, 2005) |
| Agua sintética | Fe | <ul style="list-style-type: none"> ✓ j- $1.2 A dm^{-2}$ ✓ Reactor de flujo continuo. ✓ TRH – 9 min | 100 As (V) | 2 As (V) | - | - | (Henrik K. Hansen, 2006) |
| Agua subterránea | Al | <ul style="list-style-type: none"> ✓ pH- 7.5 ✓ j- $4mA cm^{-2}$ ✓ Reactor continuo filtro-prensa (Escala pre-piloto). ✓ Conductividad- $150 \mu S cm^{-1}$ | 50 | 17 | - | - | (Omar J. Flores, 2013) |
| Agua subterránea | Al | <ul style="list-style-type: none"> ✓ pH- 7.6 ✓ j- $4mA cm^{-2}$ ✓ Reactor continuo filtro-prensa. ✓ Conductividad- $993\mu S cm^{-1}$ | 43 | < 10 | 2.5 | < 1.5 | (Athziri Guzmán, 2016) |

La EC puede ser considerada una buena opción para la remoción de varios contaminantes, y tiene varias ventajas; costes menores de operación en comparación con los procesos convencionales usando polímeros, equipos simples y de fácil operación, en comparación con la coagulación química; elimina almacenamiento de químicos, genera lodos más compactos y en menor cantidad, produce floculos más

grandes, desestabiliza partículas cargadas, contaminantes son arrastrados por las burbujas generadas en el cátodo. Pero al igual tiene desventajas, las cuales pueden ser; reponer los ánodos de sacrificio, tratamiento costoso en zonas donde la energía eléctrica sea costosa, pero se pueden aplicar energías renovables para reducir el costo, y la formación de óxido en el ánodo puede generar resistencia a el paso de la corriente eléctrica, también en este punto se puede eliminar invirtiendo la corriente eléctrica o añadiendo compuestos clorados que ayudan a evitar esta capa de óxido (Mollah, 2004).

3. CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS

2.7 MATERIALES USADOS

A continuación vamos a mencionar, los reactivos y equipos que fueron utilizados desde el muestreo de nuestra agua subterránea (El muestreo fue solo para la caracterización inicial), hasta la caracterización de los lodos residuales obtenidos en la EC. Posteriormente en la sección de metodología se menciona como fueron utilizados para realizar los objetivos y comprobar la hipótesis propuesta.

2.7.1 Muestreo de agua subterránea

El agua subterránea a tratar está presente en un pozo que pertenece a la Comisión Estatal del Agua (CEA). Con ayuda de trabajadores de la CEA, se realizó el muestreo de acuerdo al Manual de muestreo, técnicas de medición de parámetros In Situ, y estrategias de monitoreo para la vigilancia del agua subterránea de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). Se realizó el muestreo mediante el método de perforación de purga, en el cual después de realizar la purga se llenó un bidón de 20 litros, en el cual se midió el pH, conductividad y temperatura del agua, posterior a esto se almaceno en recipiente de cristal ámbar, y la muestra se acidifico con ácido nítrico al 5%.

Las muestras fueron llevadas al Laboratorio de análisis químico del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), el cual está acreditado ante la EMA, donde se determinó la dureza total, arsénico, sílice y fluoruros.

2.7.2 Electrocoagulación

La EC se realizó en un sistema batch en un vaso de precipitado con una capacidad de 250 mL, en este se puso 200 mL agua sintética que emulaba la muestra de agua subterránea antes obtenida, la cual tenía las siguientes características; dureza total $43.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, arsénico $0.043 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, sílice $52.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ fluoruros $5.587 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Para preparar la solución de arsénico, seguimos el método 7063 (Arsenic in Aqueous Samples and Extracts by Anodic Stripping Voltammetry (ASV)) de la EPA (Environmental Protection Agency, por sus siglas en inglés).

Para la solución madre de arsénico (III) de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, utilizamos 0.132 g de As_2O_3 el cual se agregó a 60 mL de agua des ionizada, previamente se burbujeo con nitrógeno para eliminar el oxígeno presente en el agua, así evitando que el As (III) se pudiera oxidar a As (V), al agua se le agrego 0.5 mL de $(\text{NaOH}) = 30\%$ y 1 mL de $(\text{HCl}) = 30\%$, se agito la solución hasta disolver el As_2O_3 , finalmente aforamos a 100 mL . A partir de la solución madre, obtenemos la solución patrón, y de la solución patrón obtenemos la concentración deseada.

Para la solución madre de fluoruros ($100 \text{ mg F}^- \cdot \text{L}^{-1}$), se realizó a partir de la NMX-AA-077-SCFI-2001 (ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE FLUORUROS EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS). Donde se pesó 0.221 g de fluoruro de sodio anhidro y se aforo a 1 L de agua des ionizada, para las soluciones que contenían fluoruros el almacenamiento fue en botellas de polietileno. Para la solución patrón de fluoruro, únicamente diluimos 100 mL de la disolución madre con 1 L de agua des ionizada.

Sumergiendo los electrodos de aluminio, con un área de trabajo en el ánodo de 40 cm^2 , para los electrodos de hierro un área de trabajo en el ánodo de 36 cm^2 . Con una separación entre ellos de 4 mm , con un agitador electromagnético a 100 rpm , con densidades de corriente de 4 a $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y con tiempos de 6 a 20 min .

El sistema se energizo con ayuda de una fuente de poder BK Precision XLN3640. La conexión entre la salida de la fuente de poder y los electrodos se realizó con conectores de tipo caimán, las terminaciones de estos que se conectaban a los electrodos se les recubrió con cinta Parafilm para evitar la corrosión de estos. Al igual se utilizó un multímetro STEREN MUL-285, para medir la entrega de voltaje y amperaje de la salida de la fuente de poder contra el voltaje y amperaje en el sistema de EC, al igual se midió la resistencia de los conectores, todo esto para que al realizar la EC estuviéramos seguros de la reproducibilidad, evitando cambios en la fuente de poder, conectores o cambios en los electrodos.

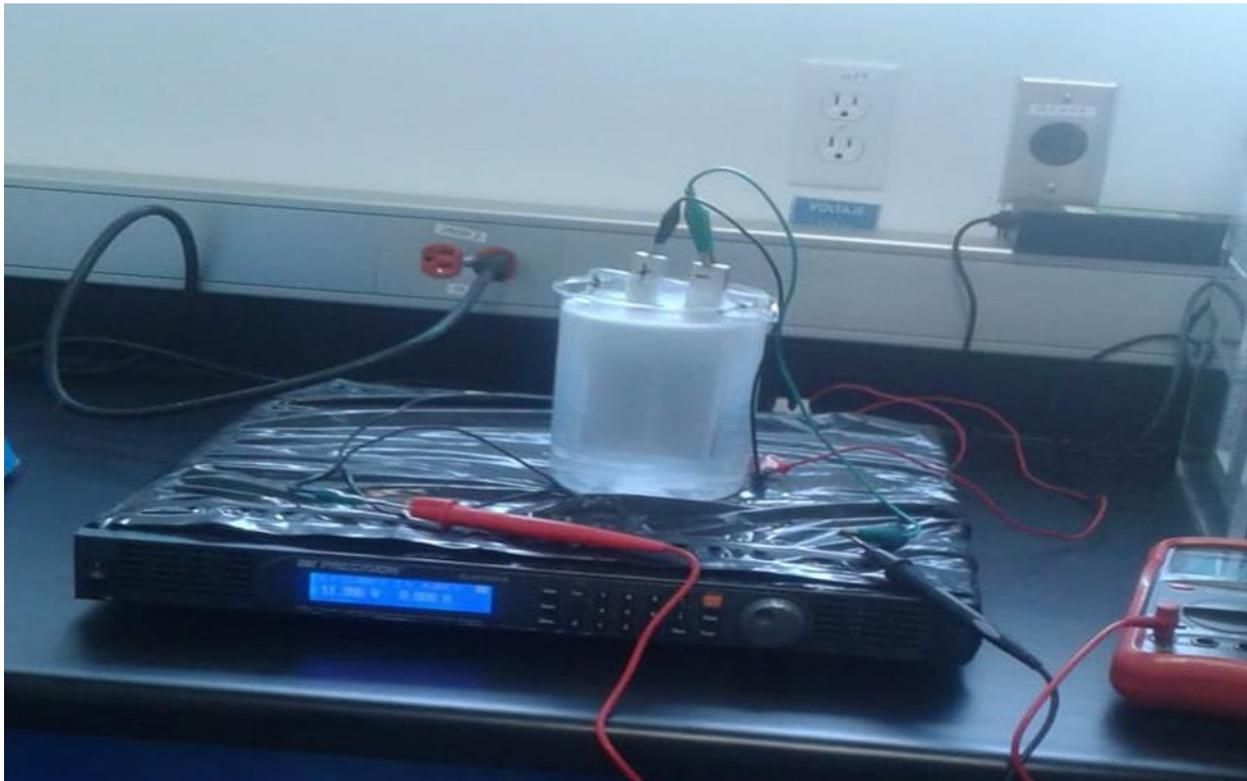


Fig. 5 Sistema de EC.

2.7.3 pH y conductividad

Para la medición del pH y la conductividad se utilizó un pH metro Thermo Scientific Orion Versa Star Pro. Para simular la conductividad de nuestra agua subterránea se agregó 0.0625 g de NaCl a cada 250 mL , obteniendo conductividades próximas a $568\ \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Para regular el pH se hizo con utilizaron soluciones de (NaOH) y (HCl) , obteniendo pH iniciales próximos a 6.5 , semejando el pH de nuestra agua subterránea.

Los parámetros de conductividad y pH se midieron en cada EC realizada, antes y después. No se modificó el pH inicial debido a que nuestra agua a tratar tiene ese pH (~ 6.5) y en la literatura se menciona que la eficiencia de la EC es diferente en medios muy alcalinos (>11) o en medios muy ácidos (<2), debido a las especies dominantes en esos rangos de pH. La conductividad se vio modificada en ciertos experimentos, debido a que se agregó $1\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaClO , este ayuda a evitar que se forme una capa de óxido en el ánodo de sacrificio, generando corrosión por picadura, aumentando la cantidad de cationes generados por el ánodo y aumentando también la conductividad de

la solución y además la cantidad que se añade a las aguas potables para su desinfección.

2.7.4 Electrodo

Se utilizaron electrodos de hierro y aluminio (1100) comercial, los cuales se lijaban con ayuda de un papel lija de numero de grano 200, durante dos minutos, al igual se pesaba antes y después de cada EC. Para evitar que más área, de la calculada para la EC, estuviera expuesta, se recubrió con cinta Parafilm.

Adicionalmente se utilizaron electrodos de aluminio con distintas aleaciones, debido a que el aluminio comercial presenta mayor resistencia a la corrosión, al igual se buscaba identificar mejoras en la EC con estas aleaciones. A estas aleaciones se les realizo un análisis mediante XPS, para poder ver la concentración de los elementos en cada aleación.

2.7.5 Caracterización de muestra

Se determinó la concentración de arsénico, fluoruros, hierro y aluminio en el agua a tratar antes y después de cada EC, a continuación se mencionan las técnicas utilizadas.

2.7.5.1 Arsénico

Para el arsénico como se mencionó utilizamos el método 7063 de la EPA, el cual es una ASV (Voltamperometría de redisolución anódica por sus siglas en inglés), para esto utilizamos una celda con tres electrodos, en donde se incluye un electrodo de referencia de Ag/AgCl NaCl 3M, el electrodo de trabajo de oro y el electrodo auxiliar consistió en un alambre de platino.

Se realizó una curva de calibración con siete puntos, que iban de concentraciones de 0 a $0.050 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de *As (III)*, en un medio de $(\text{HCl}) = 30\%$, entre cada adición se realizaba una agitación a 700 rpm durante 3 min , igualmente se realizaba un pulido mecánico entre cada medición, el cual consistía de tres tamaños de grano de alúmina

(3, 0.1 y 0.03 μm), hasta dejar un pulido tipo espejo, sonicando con etanol durante 5 *min* y después sonicando durante 5 *min* con agua desionizada para eliminar restos de alúmina.

Diariamente se realizaba una limpieza electroquímica del electrodo de trabajo de oro, la cual es una voltamperometría cíclica en una solución de H_2SO_4 50 *mM*. Se realizó un barrido de -0.75 a 1.4 *V*, durante 30 ciclos a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y 3 ciclos a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Conservando el electrodo de trabajo de oro sumergido en agua desionizada entre mediciones.

Para estos experimentos utilizamos un potenciostato BASi Epsilon.

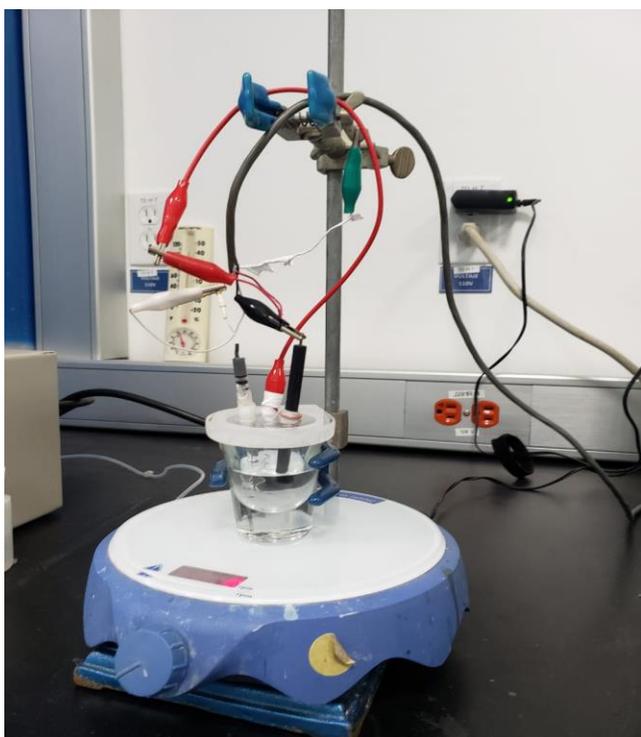


Fig. 7 Celda para ASV.



Fig. 6 Potenciostato BASi Epsilon.

2.7.5.2 Flúor

Para la determinación de fluoruros en nuestra agua antes y después de la EC, se utilizó el método USEPA SPANDS 2 (10225), el cual consiste en la reacción del flúor presente en la muestra a determinar y una solución de colorante rojo de circonio. El flúor se

combina con parte del circonio para formar un complejo incoloro que blanquea el color rojo en una cantidad proporcional a la concentración de fluoruros. Con la ayuda de un espectrofotómetro DR6000 de hach, se construyó una curva de calibración con 5 puntos, para esto, se agregó 10 mL de agua desionizada a una celda y 10 mL de muestra a otra celda, después se le agrego 2 mL del reactivo SPANDS 2 a cada celda, agitamos las dos celdas y esperamos un minuto para que haga reacción, e insertamos una por una las celdas en el espectrofotómetro para leer la concentración. Las muestras se diluyeron debido a que concentraciones por encima de los 2 $mg \cdot L^{-1}$ estaban por arriba del rango del método.

2.7.5.3 Hierro

Se determinó la cantidad de hierro presente en la EC con electrodos de hierro, después de filtrar el agua tratada, para verificar que se cumpliera con el límite máximo permisible de hierro en agua potable (0.30 $mg \cdot L^{-1}$). Para ello utilizamos el método FerroVer (8008).

Para la determinación de hierro, se utiliza el espectrofotómetro DR6000 de HACH, el método consiste en agregar el reactivo FerroVer, el cual convierte todas las formas de hierro soluble e insoluble en hierro ferroso. El hierro ferroso con el indicador formando un color naranja en proporción a la concentración de hierro presente en la muestra.

El procedimiento es el siguiente; se agrega 10 mL de muestra a la celda y se le agrega el reactivo FerroVer, se agita, se espera tres minutos para que reaccione y después se mide la longitud de onda en el espectrofotómetro.

2.7.5.4 Aluminio

Se determinó la cantidad de aluminio presente en la EC con electrodos de aluminio, después de filtrar el agua tratada, para verificar que se cumpliera con el límite máximo permisible de aluminio en agua potable (0.20 $mg \cdot L^{-1}$). Para ello utilizamos el método Aluminon (8012).

Para la determinación de aluminio, se utiliza el espectrofotómetro DR6000 de HACH, el reactivo indicador se mezcla con el aluminio presente en la muestra y forma un color entre naranja y rojo. Se agrega ácido ascórbico para evitar interferencia de hierro. La muestra ya coloreada de naranja se divide en dos, a una parte se le agrega un reactivo blanqueador para eliminar el color. Y se comparan estas dos muestras en el espectrofotómetro.

2.7.6 Caracterización de lodos

Después de realizar la EC nuestra muestra se dejaba sedimentar por una hora, para posteriormente realizar una filtración en bomba de vacío con papel filtro Whatmann 1. Finalmente se realizó un secado a 100 °C durante 8 horas para eliminar el agua presente en los lodos residuales.

Se realizó una microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos -X (EDS) usando un equipo marca JEOL, modelo 6500LV, para poder observar la morfología y el tamaño de los flóculos generados en la EC, igualmente para determinar la composición de nuestros flóculos.



Fig. 8 Lodos residuales de EC con electrodos de Fe.

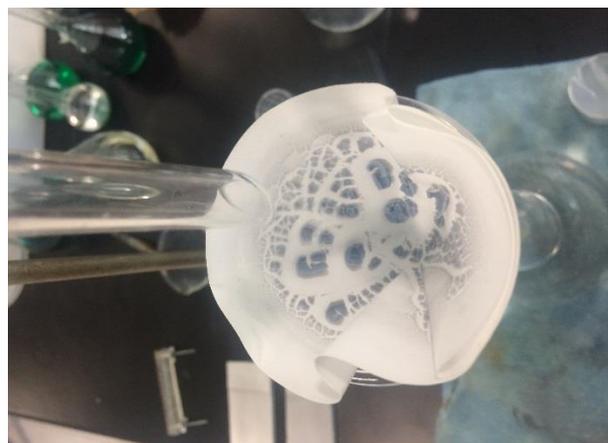


Fig. 9 Lodos residuales de EC con electrodos de Al.

4. CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.8 ANÁLISIS DE FLÚOR Y ARSÉNICO

2.8.1 Análisis de laboratorio químico

Para poder realizar el análisis se realizó un muestreo de acuerdo al MANUAL DE MUESTREO, TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE PARÁMETROS IN SITU, Y ESTRATEGIAS DE MONITOREO PARA LA VIGILANCIA DEL AGUA SUBTERRÁNEA. Las características medidas In situ fueron el pH (7.2) y la temperatura (32°C).

Posteriormente llevando las muestras al laboratorio de análisis químico del CIDETEQ, donde se realizó la determinación de arsénico con la técnica referida en la NOM-117-SSA1-1994 (ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA). Y para los fluoruros la técnica referida en la NOM-201-SSA1-2015 (Método potenciométrico y espectrofotométrico para la determinación de Fluoruros.)

Al igual se realizó la determinación de calcio y magnesio para la muestra de agua subterránea, los cuales eran 10.94 y $2.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivamente, se tiene reportado que el calcio y magnesio presente en nuestra agua a tratar nos puede ayudar en la remoción de fluoruros, debido probablemente a la formación de CaF_2 , y el magnesio es buen coagulante y es utilizado como un co-coagulante con sales de aluminio.

Tabla 4 Informe de resultados en muestra de agua subterránea por parte del laboratorio de análisis químico del CIDETEQ.

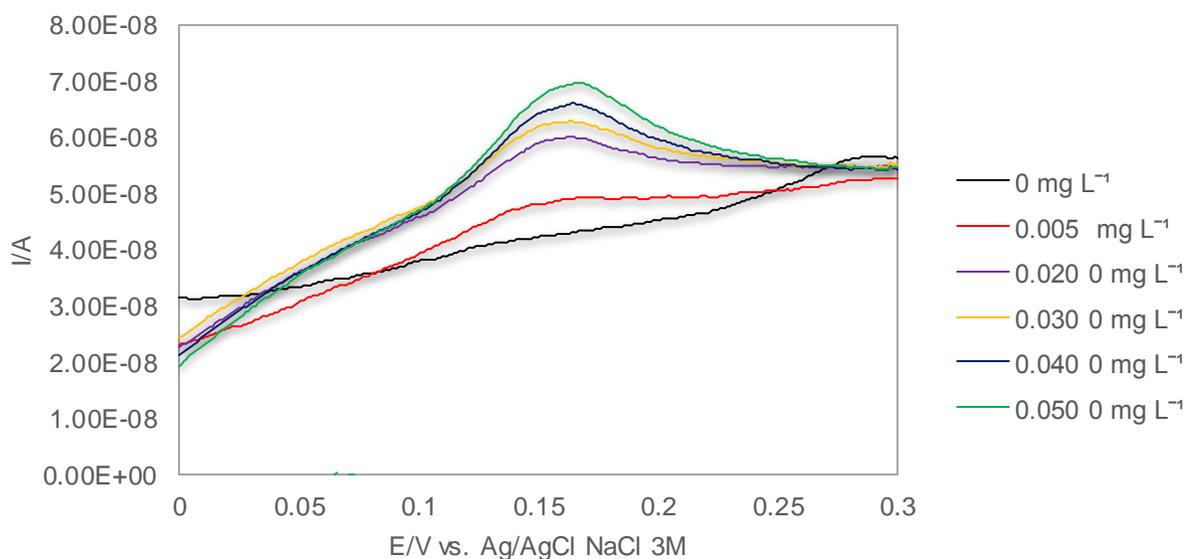
| DENOMINACIÓN | DETERMINACIÓN | TÉCNICA | FECHA | RESULTADOS |
|----------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|------------|
| AGUA DE POZO EXTERNA | DUREZA TOTAL (como CaCO_3)* | AQ-PA-123 | 02/03/2018 | 43.50 mg/L |
| | ARSÉNICO | NOM-117-SSA7-1994 | 20/03/2018 | 0.043 mg/L |
| | SILICE | ICP/ESTEQUIOMETRÍA | 05/04/2018 | 52.61 mg/L |
| | FLUORUROS* | NOM-201-SSA1-2015 A3.13 | 17/03/2018 | 5.587 mg/L |

La determinación se realizó en un laboratorio certificado por la EMA, para poder realizar una comparación confiable con las técnicas que se desarrollaron para la determinación de arsénico y fluoruros.

2.8.2 ASV para determinación de As

Para la determinación de arsénico se realizó un análisis por fluorescencia de rayos X, descartándose debido a que el límite de detección era de 0.05mg/L en adelante y se debería hacer una pre concentración para realizar la determinación. Por lo tanto se optó por realizar una determinación por voltamperometría de redisolución anódica (ASV por sus siglas en inglés), haciendo una adaptación del método 7063 de la EPA.

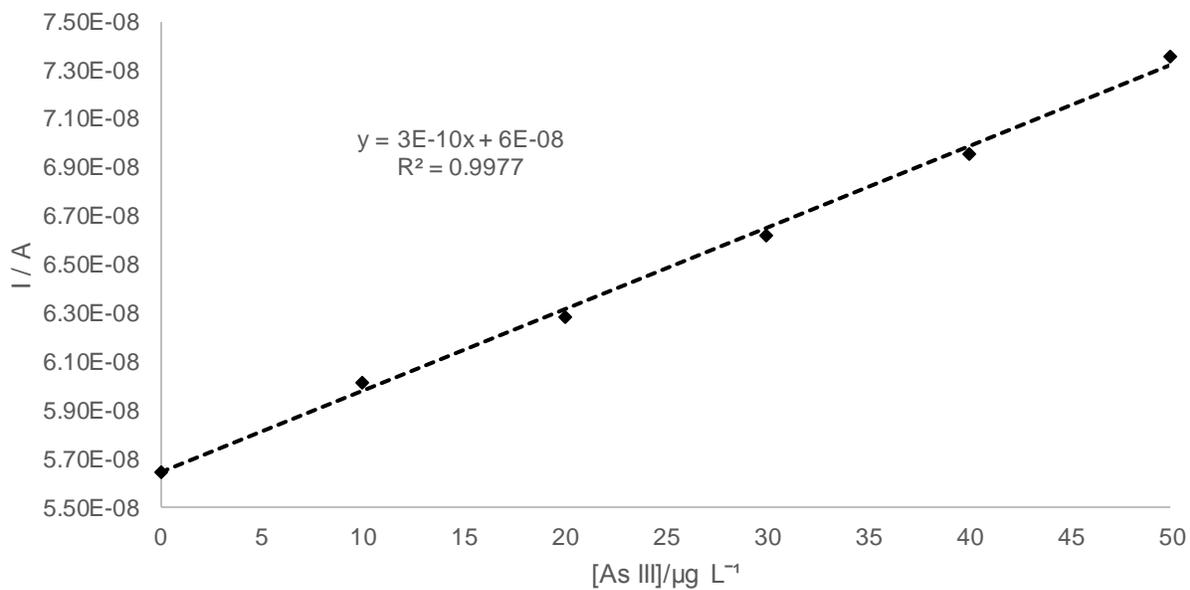
La gráfica 1 nos muestra los voltamperogramas realizados para la determinación de arsénico, con las 6 diferentes concentraciones. Podemos observar respuesta en corriente desde una concentración de $0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, que es la mitad del límite máximo permisible por la OMS, así logrando cuantificar concentraciones de As (III) muy bajas.



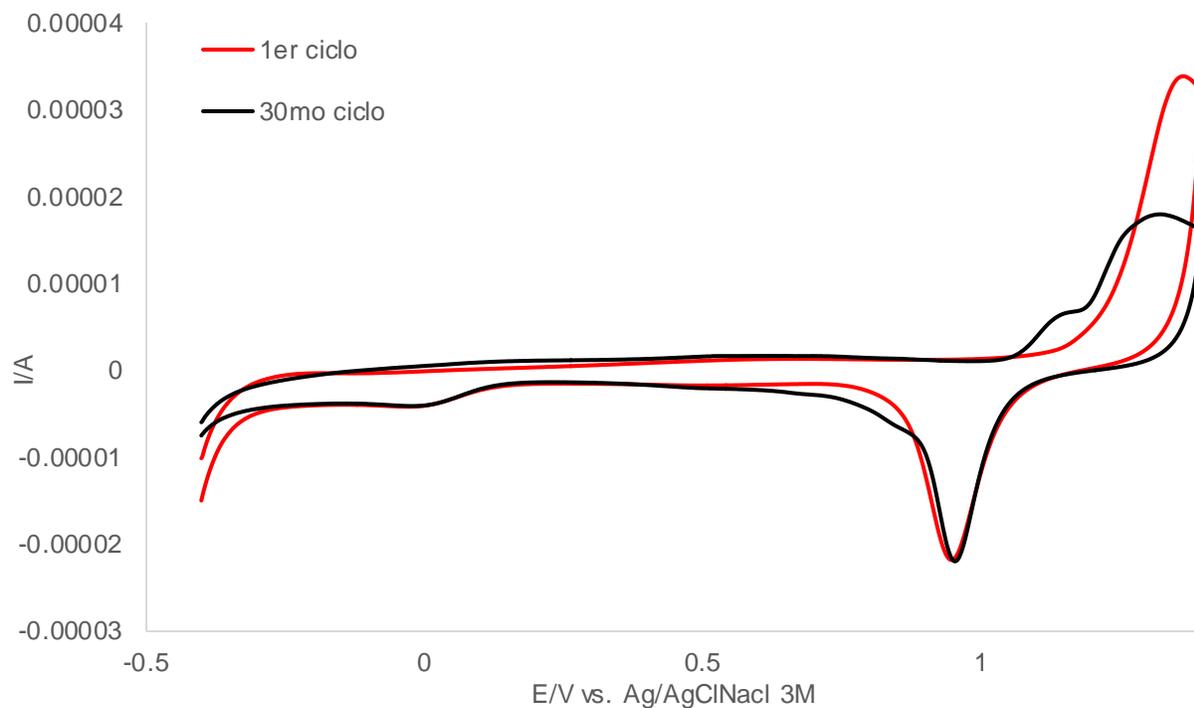
Gráfica 1 Voltamperograma de redisolución anódica As en diferentes concentraciones de As (III).

Obtuvimos cuantificar concentraciones hasta $0.050 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, estando arriba $0.007 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ por arriba de la concentración de As en nuestra muestra de agua subterránea, para concentraciones mayores a esta, se recomienda una dilución, ya que a partir de esta concentración, nuestro pico máximo de corriente se reduce la distancia entre cada voltamperograma, seguramente debido a la saturación del As en el área de nuestro electrodo de trabajo.

En la gráfica 2 se observa la curva de calibración obtenida para la cuantificación de As (III) mediante voltamperometría de redisolución anódica.



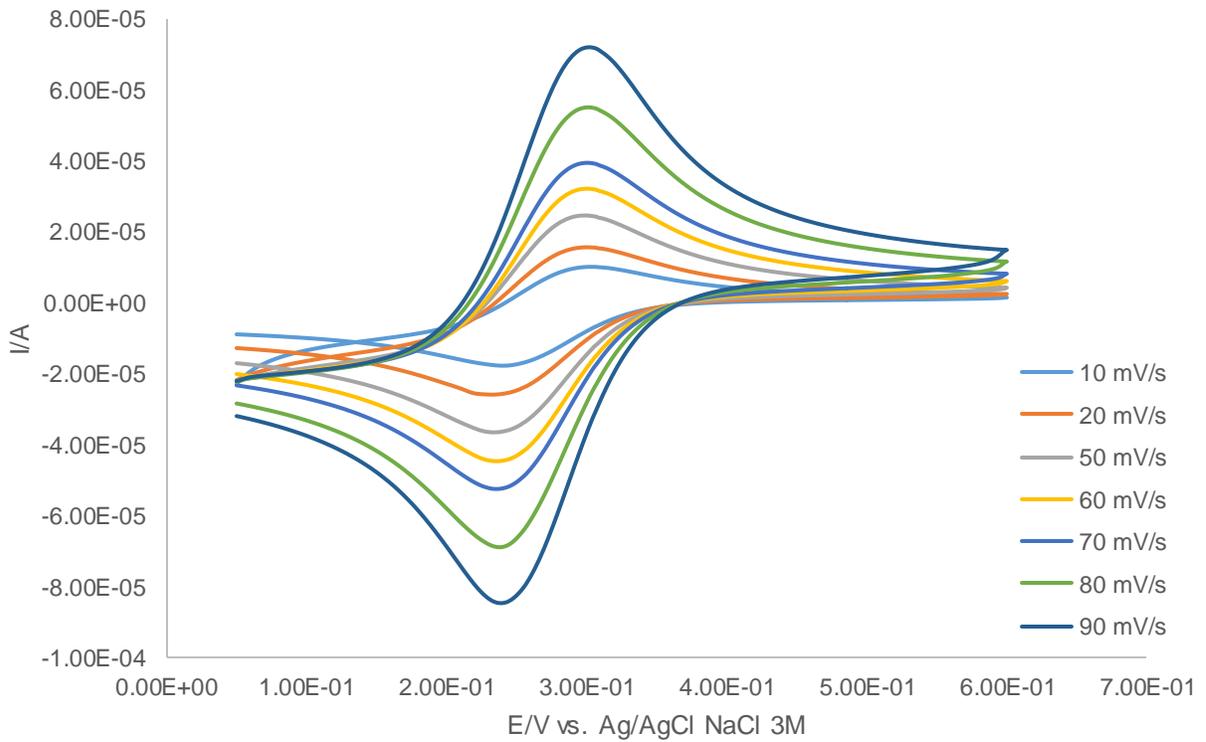
Gráfica 2 Curva de calibración para As (III).



Gráfica 3 Voltamperometría cíclica de limpieza electroquímica

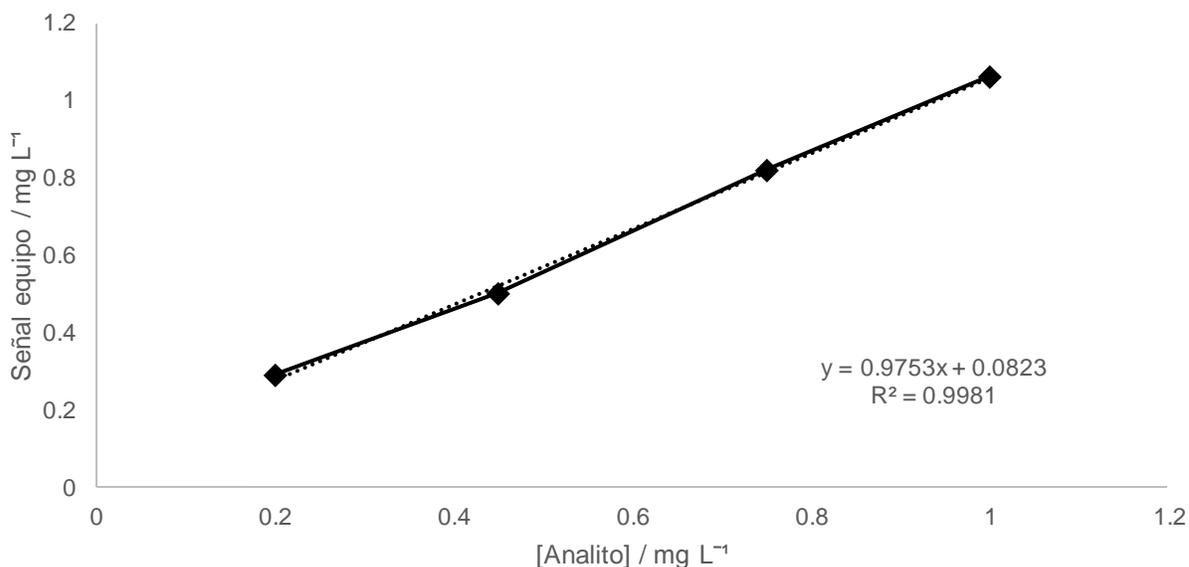
Donde se observó una mejor respuesta a la sensibilidad para detectar Arsénico fue realizando un pulido electroquímico diariamente y un pulido mecánico entre cada medición, esto para evitar la adsorción/absorción de la especie en nuestro electrodo. Los cuales se presentan en la gráfica 3 y grafica 4, pudiendo observar que para el pulimiento o limpieza electroquímica una mejora del primer ciclo (que es un electrodo de trabajo después de realizar 5 determinaciones) al último ciclo.

Los voltamperogramas cíclicos que se ven en la gráfica 4 realizados a distintas velocidades de barrido fueron utilizados para observar la diferencia entre el pico catódico y anódico, la cual es una técnica para medir la limpieza del electrodo. Se utilizó el par $[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$, que en una superficie perfecta de oro, la diferencia de potencial debe ser de 58 mV, y un aumento de este valor se considera que es causada debido a imperfecciones o contaminación en la superficie del electrodo de oro.



Gráfica 4 Voltamperometría cíclica (pulido mecánico).

2.8.3 Método de espectrofotométrico para análisis de fluoruro con el método 10225 propuesto por Hach.



Gráfica 5 Curva de calibración para fluoruros.

Para la determinación de fluoruros se realizó de tres formas la primera fue por fluorescencia de rayos X, la cual se descartó debido a que límite de cuantificación era de 10ppm en adelante, teniendo que concentrar más la muestra. También se utilizó el método potenciométrico en el cual se utilizó un electrodo de ion selectivo flúor, al realizar la curva de calibración por duplicado esta no tenía reproducibilidad, se piensa que esto debido a que el electrodo no se encontraba en solución y la membrana estaba reseca, por lo cual no se utilizó. Se optó por realizar una espectrofotometría con el método 10225 propuesto por Hach, en un equipo Hach DR6000. Tuvimos que realizar diluciones en nuestras muestras, debido a que el límite máximo de detección del equipo era de $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.9 CONDICIONES DE LA EC

A continuación se describen las condiciones iniciales de la EC para la remoción de As (III) y fluoruros con el agua sintética con las características de nuestra agua subterránea. Igualmente las modificaciones realizadas para la mejora en la remoción de los

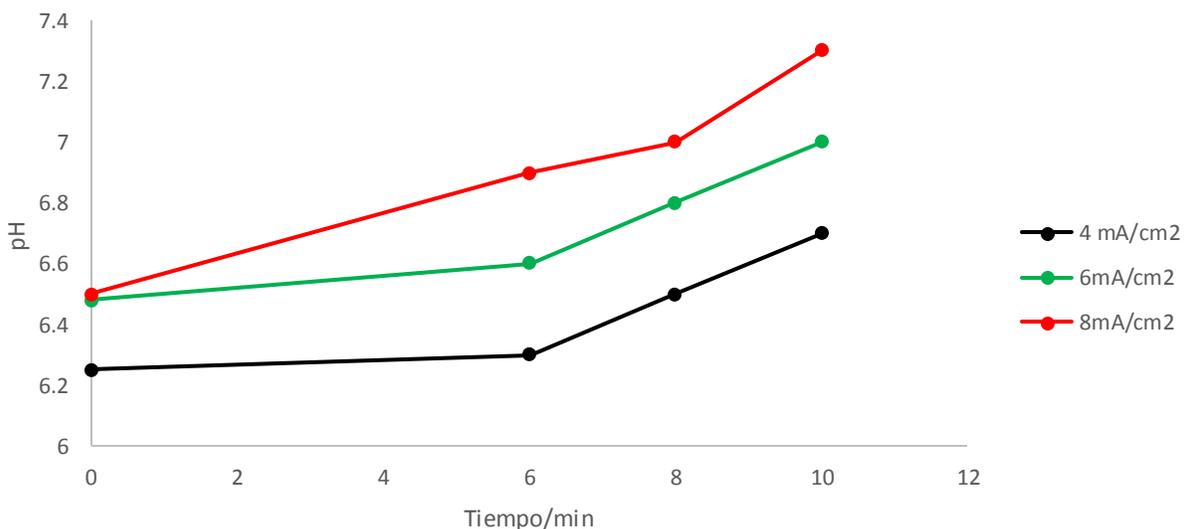
contaminantes, y las características finales que se presentan en nuestras muestras de agua.

Se realizó las siguientes configuraciones de EC; electrodos de hierro para eliminar $0.054 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de As (III), electrodos de hierro para eliminar $5.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de fluoruros, electrodos de aluminio para eliminar $0.054 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de As (III), electrodos de aluminio para eliminar $5.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de fluoruros. Esto debido a que los métodos de eliminación de As, vienen principalmente de hierro, y los métodos de eliminación de fluoruros vienen de sales de aluminio. La idea inicial era tener un electrodo de aluminio y otro de hierro para generar el coagulante in-situ de estos dos, cambiando la polaridad, pero al establecer las condiciones para cada electrodo, se encontró que con los electrodos de aluminio a partir de nuestras concentraciones de fluoruros y arsénico, podíamos estar por debajo del límite máximo permisible, según la OMS, para cada contaminante.

2.9.1 Cambio de pH

El pH inicial que se utilizó para realizar todas las EC, fue el mismo que se obtuvo del muestreo de las aguas subterráneas (6-7.5), debido a que en este rango de pH es el que se encuentra en aguas subterráneas e igualmente en ese rango de pH las especies de aluminio que se encuentran son las que nos ayudan con la electrocoagulación.

En la gráfica 6 se evaluó el comportamiento del pH en distintas densidades de corriente, con electrodos de aluminio y distintos tiempos con respecto a su pH inicial, como



Gráfica 6 Evolución de pH en EC con Al 1100.

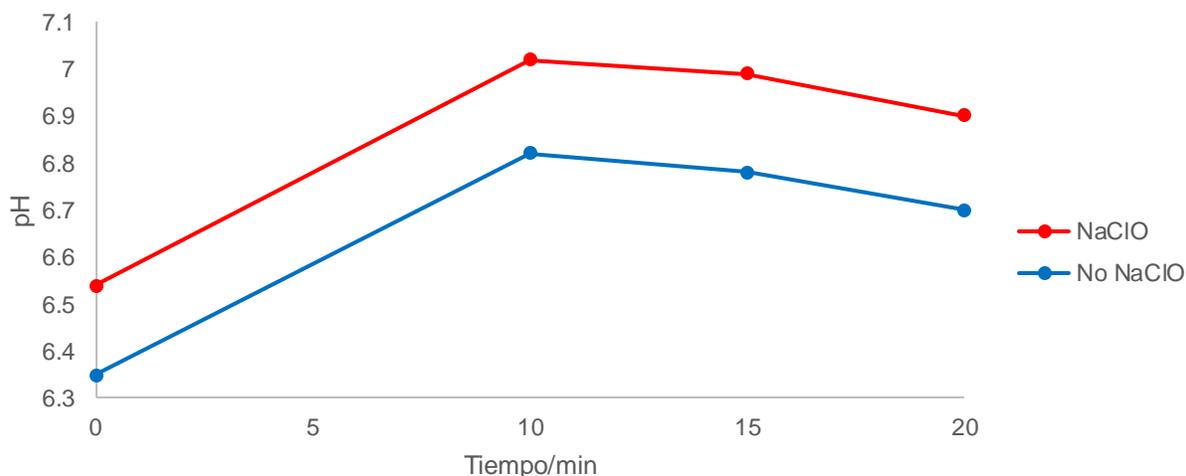
podemos observar al aumentar el tiempo y la densidad de corriente aumenta el pH. Este incremento puede ser atribuido a la evolución del hidrogeno en el cátodo, también es atribuido al intercambio de los F^- con los OH^- presentes en el hidróxido de aluminio.

Posteriormente se realizó la misma prueba para verificar la evolución del pH, con las mismas condiciones, pero con la adición de hipoclorito de sodio ($NaClO$). Se obtuvo un incremento menor del pH en comparación a la EC con Al y sin $NaClO$, siendo casi

Considerando el pH de cada prueba no encontramos diferencia del comportamiento del pH entre la adición de $NaClO$ o la ausencia de este, pero al contrario del comportamiento del pH en la EC con electrodos de aluminio, en la EC con electrodos de hierro, vemos que al pasar el tiempo de la EC, el pH aumenta pero pasado los diez minutos este empieza a disminuir, en 20 min casi igualando el pH inicial. En la literatura no se menciona algún caso en el que disminuya, con este pH inicial (6-8), después de haber aumentado el pH disminuye, aunque se puede decir que sería que se mantiene, porque la disminución está en niveles de décimas, y pudo ser un error de medición o del instrumento. Un no incremento en el pH se podría explicar, que dado que nuestras aguas contienen dureza, se puede formar sarro en nuestro cátodo, así evitando o disminuyendo la generación de hidrogeno, la generación de hidrogeno en el cátodo es la que ayuda que exista un incremento en el pH, pero sería un problema que afectaría al proceso completo. También despreciable la diferencia. El aumento del pH debido a la evolución del hidrógeno está más o menos compensado por las reacciones de liberación de H^+ que se dan cuando hay cloruros.

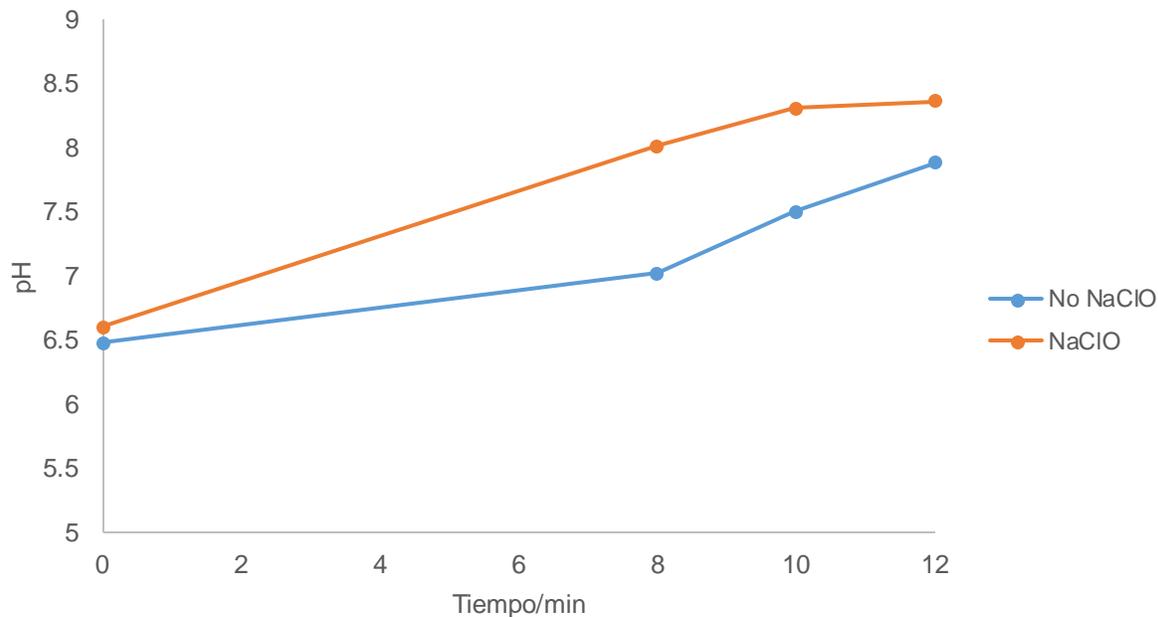
Igualmente en la gráfica 7 analizamos el comportamiento de pH en la EC realizada con electrodos de hierro, esta EC se realizó con una densidad de corriente de $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, a tres tiempos diferentes (10,15 y 20 min), pero se realizó uno con la adición de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $NaClO$.

En las gráficas 6 y 7, la conductividad era muy baja ($\sim 30 \mu S \cdot cm^{-1}$), se realizaron más EC con una mayor conductividad ($\sim 560 \mu S \cdot cm^{-1}$), en la cual se pueda observar un mayor aumento en el pH (gráfica 8), esto se puede explicar porque a mayor conductividad, hay una mejor disolución del ánodo, al igual en el cátodo existe una mayor producción de hidrógeno, por lo cual se incrementa el pH.



Gráfica 7 Evolución de pH en EC con electrodos de hierro, conductividad $\sim 30 \mu S \cdot cm^{-1}$, con y sin adición de NaClO.

En la gráfica 8 podemos observar un aumento de casi dos unidades del pH, a diferencia de la gráfica 6 que solamente se incrementa una unidad del pH. Con una conductividad mayor, la cual es la que se encuentra en la muestra de agua subterránea, se presenta una mayor diferencia en cuanto se añade el hipoclorito de sodio, a diferencia de cuando este no se agrega. Se puede decir que con mayor conductividad hay mayor producción de coagulante pero al igual también se produce una mayor pasivación en el ánodo, igualmente al agregar el hipoclorito se tiene una mayor conductividad la cual nos ayuda según el autor (Mario Rosales, 2018) al agregar el hipoclorito de sodio, los iones cloruros nos ayudan a quitar esta capa de óxido en el ánodo y el sarro que se genera en el cátodo, con corrosión mediante picadura.



Gráfica 8 Evolución de pH en EC con electrodos de Al, conductividad $\sim 550 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con y sin adición de NaClO.

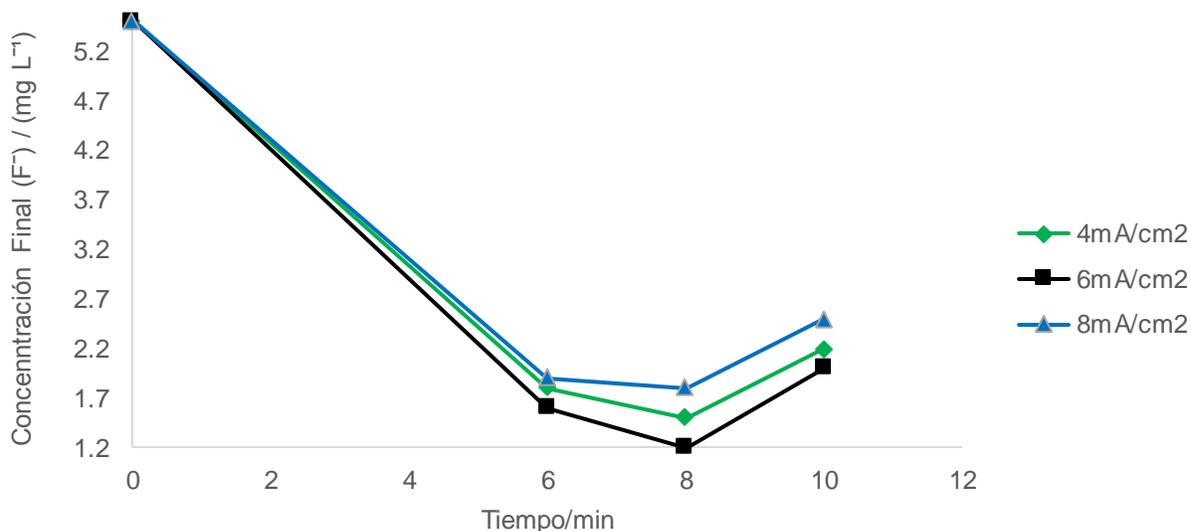
2.9.2 Tiempo de tratamiento

Para los tiempos de EC con los electrodos de aluminio y hierro, se estudiaron bajo los siguientes tiempos, ya que en experimentos previos estas condiciones fueron las que obtuvimos mejores resultados. Tiempos de 4, 6, 8, 10, 12, 15 y 20 min, obteniendo los mejores resultados de eliminación de fluoruros, con electrodos de aluminio, con densidades de corriente de 4, 6 y 8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obteniendo los mejores resultados para los tiempos de 6, 8 y 10 min.

En la gráfica 9 podemos observar que al pasar el tiempo se decremento la concentración de fluoruros pero a los diez minutos la concentración de fluoruros volvió a subir, esto se puede explicar debido al aumento de pH, ya que las especies de hidróxidos de aluminio que adsorben los fluoruros se vuelven solubles.

La distancia muy cerca entre electrodos, genera el rompimiento de los flóculos ya generados y evita su formación. Se observó una eliminación de fluoruros por debajo del

límite máximo permisible propuesto por la OMS en fluoruros, con una separación de 4mm y una densidad de corriente de $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ en un tiempo de ocho minutos, por lo cual estas condiciones fueron utilizadas para las siguientes EC para eliminar arsénico y fluoruros presentes.



Gráfica 9 EC con electrodos de Aluminio para eliminar fluoruros, $\sim 550 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaClO.

2.9.3 Densidad de corriente

Para determinar la densidad de corriente apropiada para la EC necesaria en nuestra muestra de agua subterránea, se probaron densidades de corriente de 4 a $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

En la tabla 5 podemos observar que la variación de concentración final de fluoruros, dependía de su densidad de corriente al igual que el tiempo de EC, al tener una densidad de corriente alta ($10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) no realizaba una diferencia significativa que cuando teníamos una densidad de corriente baja ($4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), y al pasar la barrera de los 8 minutos teníamos una menor remoción de fluoruros.

Al igual observamos que en densidades de corriente de $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ no lográbamos una buena eliminación de fluoruros, en cambio en densidades de corriente de $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ obtuvimos los mejores, pero en densidades de corriente mayor en algunos casos obteníamos un aumento en la concentración de fluoruros en comparación a la eliminación de fluoruros con densidades de corriente menores.

Tabla 5 Comparación de concentración final de fluoruros después de EC en distintas densidades de corriente y diferentes tiempos.

| Densidad de corriente / $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | Tiempo / min | | |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | 6 | 8 | 10 |
| 4 | $1.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $2.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| 6 | $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| 8 | $1.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $1.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| 10 | $1.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $2.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |

Los resultados más eficientes se dan al tiempo de 8 min y a una densidad de $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, los resultados son favorables ya que a menor tiempo y a menor densidad de corriente, tenemos un menor consumo de energía y menor consumo del ánodo de aluminio, también como se estableció antes, se evita el rompimiento de floculos ya generados. Podemos observar que se obtiene una mejor reducción del contaminante a mayor tiempo pero a menor densidad de corriente, lo cual se puede explicar que a menor densidad de corriente evitamos la pasivación de nuestro electrodo de sacrificio, Debido a una menor evolución de oxígeno y por ende una menor generación y precipitación de Al_2O_3 en el ánodo.

Las condiciones óptimas de la EC para la eliminación de los dos contaminantes de manera conjunta, se establecieron a partir de estos resultados, obteniendo igualmente resultados positivos para la eliminación conjunta, obteniendo límites máximos permisibles por debajo de lo sugerido por la OMS de estos dos contaminantes.

Tabla 6 Condiciones ideales EC; Electrodos de Al, tiempo de EC 8 min, 100 rpm, 5 mm de separación entre electrodos.

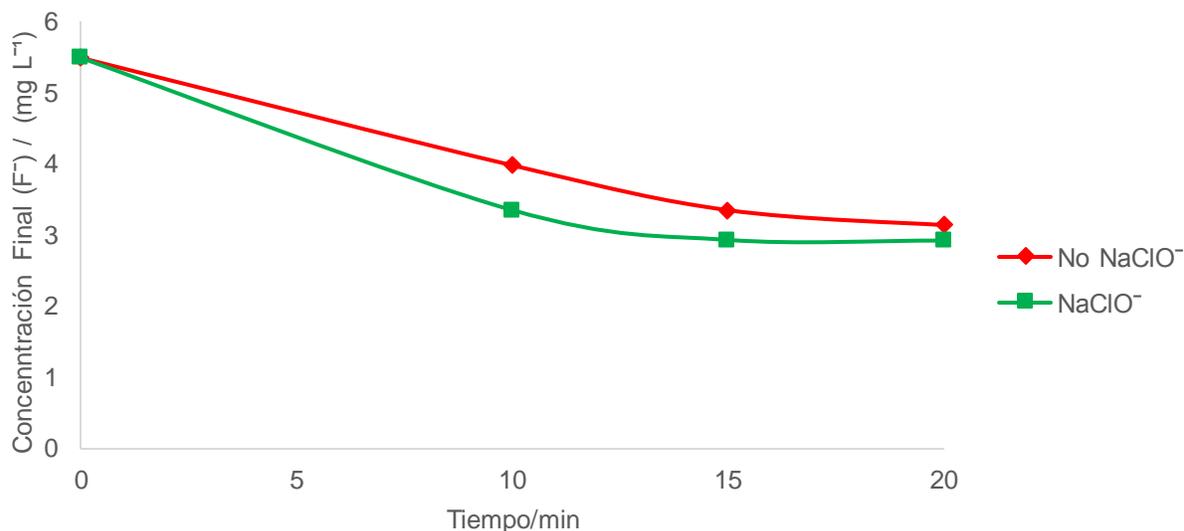
| 6 mA · cm ⁻² con adición de NaClO | | | | | | |
|--|-----------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | pH _i | pH _f | Conductividad _i | Conductividad _f | C _i | C _f |
| As | 7.1 | 7.89 | 655 | 626 | 0.050 mg · L ⁻¹ | <0.010 mg · L ⁻¹ |
| F ⁻ | | | | | 5.5 mg · L ⁻¹ | 1.3 mg · L ⁻¹ |
| 6 mA · cm ⁻² sin adición de NaClO | | | | | | |
| | pH _i | pH _f | Conductividad _i | Conductividad _f | C _i | C _f |
| As | 7.3 | 7.93 | 677 | 662 | 0.050 mg · L ⁻¹ | 0.016 mg · L ⁻¹ |
| F ⁻ | | | | | 5.5 mg · L ⁻¹ | 2.6 mg · L ⁻¹ |

Al tener la eliminación de fluoruros por un nivel por debajo del límite máximo permisible establecido en la norma mexicana, replicamos las condiciones de concentración de arsénico y fluoruros, conductividad, y pH que se obtuvieron del muestro de la agua subterránea de Querétaro, observando una ocasión más que con la adición de NaClO logramos tener una mejor eliminación.

2.9.4 Adición de NaClO

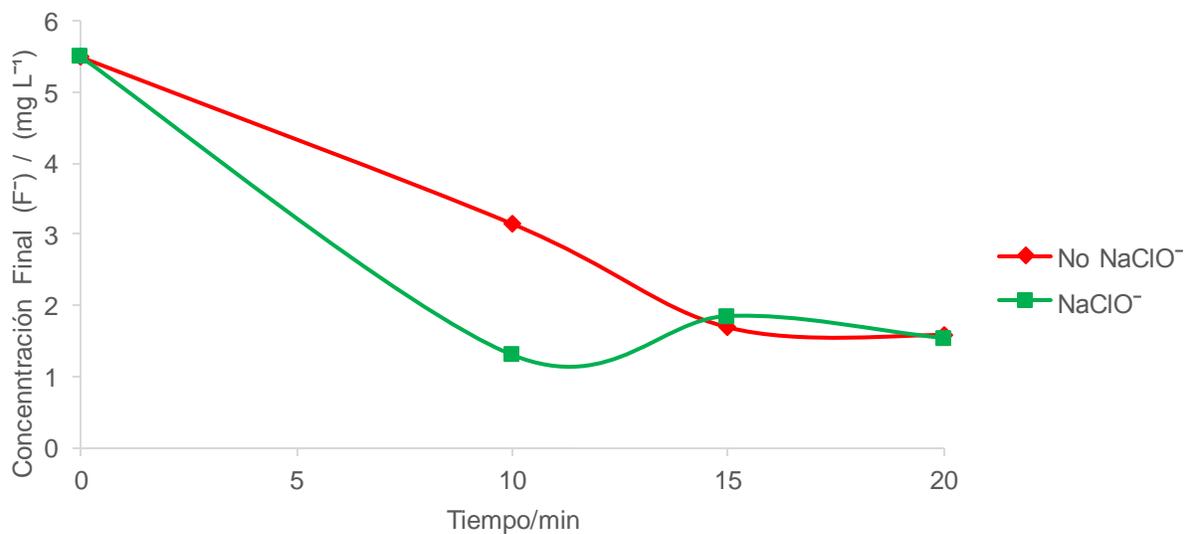
Para emular la conductividad de nuestra muestra de agua subterránea, se añadió cloruro de sodio, ya que la conductividad está relacionada a la densidad de corriente, cuando aumenta una, la otra también, debido a la disminución de la resistencia óhmica. También reduce el tiempo del tratamiento, consecuentemente reduciendo el consumo de energía.

Los aniones de cloro nos ayudan en la oxidación de As (III) a As (V), sabiendo que la eliminación de As (V) es más sencilla, también nos ayudan a evitar la precipitación de carbonato de calcio en aguas duras que puede provocar la formación de una capa aislante en la superficie de los electrodos. Por estos beneficios de los aniones de cloro, agregamos 1 mg · L⁻¹ de NaClO, que también sirve como agente desinfectante en agua potable (Cañizares, 2005).



Gráfica 10 Comparación entre adición de NaClO y no adición de NaClO de EC con electrodos de Fe con densidad de corriente de 6 mA cm⁻².

En la gráfica 10 se observa la EC realizada para la eliminación de fluoruros con electrodos de hierro, observando que la eliminación de la concentración de fluoruros con adición de NaClO no existe una diferencia significativa, en comparación de cuando no se añade NaClO. También observamos que nuestro mayor índice de remoción es de 2.9 mg · L⁻¹ no cumpliendo el límite máximo permisible. Obteniendo unos resultados negativos para la eliminación de fluoruros con electrodos de hierro.



Gráfica 11 Comparación entre adición de NaClO y no adición de NaClO de EC con electrodos de Al con densidad de corriente de 6 mA cm⁻².

En la gráfica 11 se realiza la EC con las mismas condiciones de la gráfica 10 pero utilizando electrodos de aluminio, podemos observar la comparación de la EC cuando se añade NaClO. Encontramos que a los 10 min de EC existe una diferencia significativa en la eliminación de fluoruros, alcanzando estar por debajo del máximo límite permisible sugerido por la OMS ($1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), en comparación de nuestra EC sin adición de NaClO. Pero al pasar del tiempo podemos observar que la concentración de fluoruros aumenta en la EC con la adición de NaClO, esto se puede explicar debido a la saturación de aniones de aluminio, provocando la pasivación del ánodo y al aumento del pH en la solución lo cual provoca la predominancia de otras especies las cuales no ayudan a la eliminación de fluoruros. La adición de NaClO nos ayuda a la eliminación de la concentración de fluoruros por lo ya descrito en párrafos anteriores, también esta EC nos ayudó a ver que con un tiempo de 10 o menos minutos podemos llegar a los objetivos establecido.

2.10 ELECTRODOS

Para la electrocoagulación utilizamos dos tipos de electrodos, de aluminio y de hierro, con las EC generadas pudimos observar que los electrodos de aluminio eran más convenientes, debido a que podían eliminar los dos contaminantes simultáneamente.

Se realizó el cálculo teórico de la disolución del ánodo para ver la cantidad de aluminio que se disuelve en nuestra agua, posteriormente se analizó el agua ya electro coagulada para revisar el hierro y aluminio remanente ya que según la NOM-127-SSA1-1994 el límite máximo permisible para agua de uso y consumo humano es de $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para aluminio y $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para hierro.

Para el análisis se realizó al igual una determinación por espectroscopia UV/VIS para medir el aluminio y hierro residual que tiene nuestra agua después de ser electrocoagulada y filtrada con las condiciones siguientes:

- 6 minutos de EC
- $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
- $521 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
- 250 mL de solución

- 5 mm de separación

Las condiciones anteriores fueron igualmente aplicadas para los electrodos de hierro y de aluminio, dando como resultado una concentración de Fe – 3.13 mg · L⁻¹ y de Al -0.8 mg · L⁻¹. Las dos concentraciones por arriba de la norma. Posteriormente a esto observamos que las muestras obtenidas no habían tenido un tiempo de sedimentación suficiente, al igual tampoco una filtración correcta, además, en la realización de la EC no se había realizado una agitación, por lo cual se repitió la EC con las mismas condiciones, agregando una agitación de 100 rpm, con un tiempo de sedimentación de 1 hora.

Después de realizar la segunda EC obtuvimos valores de Al – 0.15 mg · L⁻¹, pero para los electrodos de hierro obtuvimos aún una concentración residual de 1.5 mg · L⁻¹, aún muy por encima de la norma.

Para poder tener una idea de la disolución del ánodo en nuestra EC, ya que sabemos que ocurren más procesos que ayudan a su disolución, la calculamos con la Ley de Faraday.

Como podemos ver en los siguientes cálculos, el hierro disuelto cuando utilizamos hierro como electrodos en la EC es muy alto, por lo cual el hierro residual es alto.

Se pesaron los electrodos antes y después de realizar la EC, se esperaba una disminución de peso en el ánodo, debido a que este es el que se disuelve electroquímicamente, y que el peso en el cátodo aumentara ya que nuestra agua es muy dura y podría generar sarro en este, y para los electrodos de hierro el resultado fue el esperado. Pero para los electrodos de aluminio, se observó una disminución en el peso del cátodo, lo cual genera una mayor cantidad de coagulante in situ, esto se puede explicar por el ataque de los iones hidroxilos al cátodo, que se generan en la reducción del agua.

2.10.1 Aluminio

La disociación del ánodo sigue la ley de Faraday

$$m = ItM \cdot zF^{-1}$$

m -masa de ánodo disuelta

I -corriente, nuestra corriente inicial debido a la densidad de corriente fue de .240 A

t -tiempo de operación, fue el tiempo de operación de EC, el cual para el estudio de caída de potencial fue de 480s.

M -peso molecular el peso molecular es de 26.9815 g/mol.

z -no. Electrones en nuestro caso es de 3.

F -es la constante de Faraday, 96485 C/mol.

Realizando las sustituciones obtenemos una masa de ánodo de aluminio disuelta teórica obtenemos 8.1 mg.

2.10.2 Hierro

La disociación del ánodo sigue la ley de Faraday

$$m = ItM \cdot zF^{-1}$$

m -masa de ánodo disuelta

I -corriente, nuestra corriente inicial debido a la densidad de corriente fue de .216 A.

t -tiempo de operación, fue el tiempo de operación de EC, el cual para el estudio de caída de potencial fue de 360s.

M -peso molecular el peso molecular es de 55.847 g/mol.

z -no. Electrones en nuestro caso es de 2.

F -es la constante de Faraday, 96485 C/mol.

Realizando las sustituciones obtenemos una masa de ánodo de hierro disuelta teórica obtenemos 0.022 g.

2.11 ANÁLISIS DE LODOS RESIDUALES

Igualmente realizamos el análisis de los lodos residuales por SEM/EDAX para observar su morfología, tamaño y comprobar la remoción de los contaminantes. La figura 12a nos muestra los flóculos obtenidos de una EC con una densidad de corriente de $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, con electrodos de aluminio con adición de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaClO , y la figura 12b con las mismas condiciones pero sin añadir NaClO . Las micrografías nos dejan observar la irregularidad del tamaño y forma de los flóculos. También se conoce que a mayor densidad de corriente, mayor tamaño de los flóculos generados, aunque no existe una diferencia significativa, podemos observar mayor tamaño en los flóculos generados en la figura 12a, esto puede ser debido a la mejora de la densidad de corriente que se tiene al agregar NaClO , y mientras los flóculos sean de mayor tamaño más rápido será su sedimentación. En cuanto a la diferencia de mayor superficie para adsorción, no se notó una diferencia significativa en cuanto a remoción de arsénico y/o fluoruros (Emamjomeh, 2009).

Se sabe que la remoción de As en EC se lleva a cabo por adsorción y sedimentación, y también es bien sabido que el flúor reemplaza el ion hidróxido de los flóculos de aluminio e igualmente se remueve por adsorción y sedimentación, esto se comprobó al tener contenido de estos en los análisis (Dina T. Moussa, 2017).

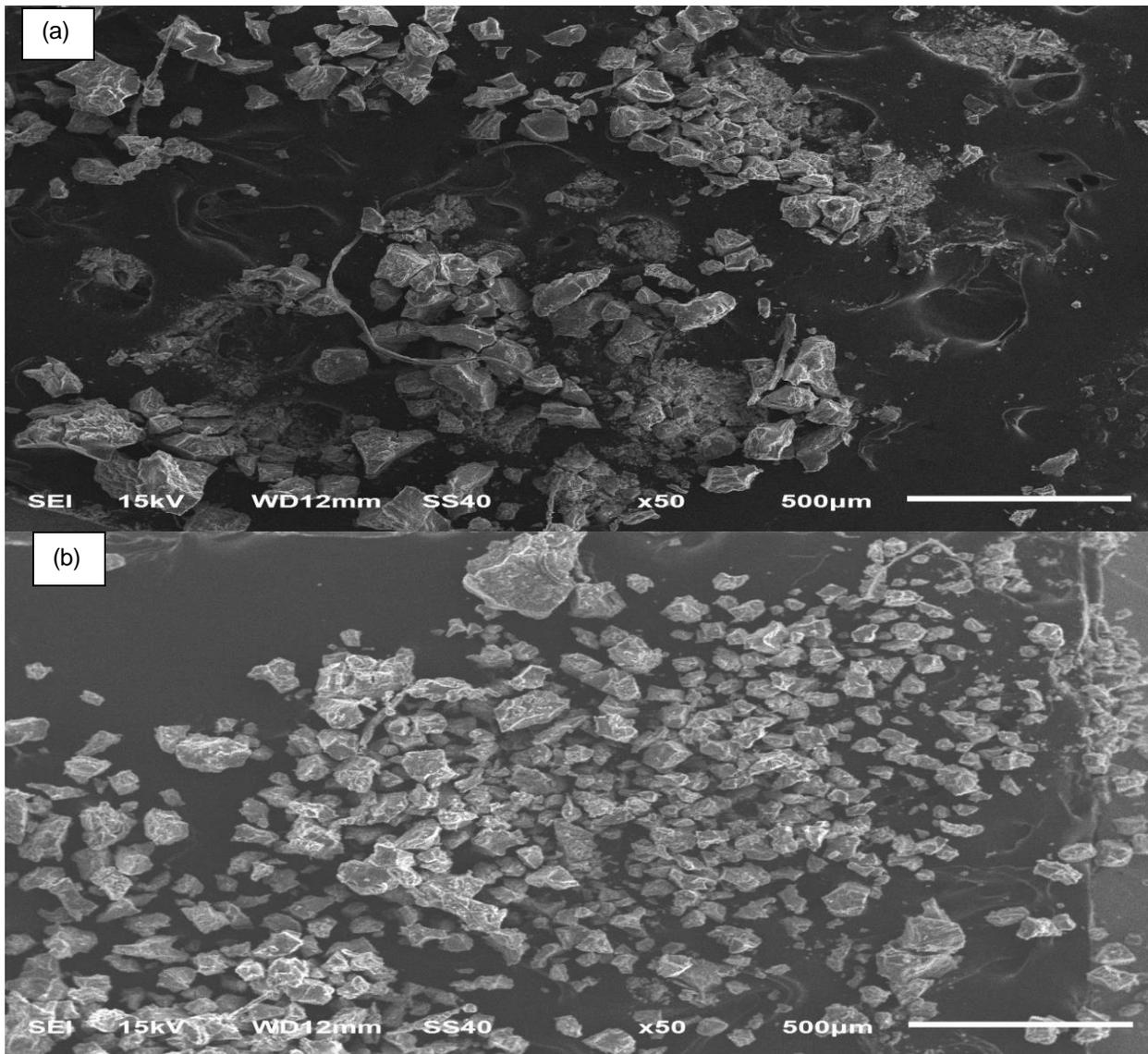


Fig. 10 Imágenes SEM de los floculos de aluminio obtenidos de (a) 6 mA cm⁻² a 100rpm, y (b) 8 mA cm⁻² a 100rpm.

En la tabla 7 se muestra la composición de los flóculos, tres áreas fueron analizadas, debido a la poca generación de lodos se tenía muy poca muestra para poder analizar, y la muestra fue colocada en cinta de carbono, por ello el carbono aparece en la determinación. La desviación estándar alta se debe a la poca cantidad de muestra analizada pero la desviación estándar es baja para el arsénico y fluoruros presentando una mayor homogeneidad en cuanto a la remoción.

Tabla 7 Composición de los flóculos de la EC determinados por EDS.

| Elemento | CON NACIO | | SIN NACIO | |
|-----------|----------------|----------|----------------|----------|
| | Promedio % at. | σ | Promedio % at. | σ |
| O | 63.67 | 0.54 | 59.72 | 4.01 |
| Al | 18.87 | 1.39 | 24.43 | 5.19 |
| C | 12.96 | 1.09 | 11.61 | 0.50 |
| F | 3.26 | 0.17 | 3.16 | 1.04 |
| As | 0.15 | 0.01 | 0.11 | 0.04 |
| Si | 0.54 | 0.16 | 0.94 | 0.09 |
| Na | 0.37 | 0.06 | - | - |
| Cl | 0.16 | 0.03 | - | - |
| Ca | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 |
| Fe | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.00 |

CONCLUSIONES

El presente trabajo fue realizado con los objetivos de la remoción de fluoruros y arsénico de una manera conjunta, de una muestra de agua subterránea, realizando una EC con electrodos de aluminio y hierro, ya que por literatura sabemos que la mayoría de técnicas con alto grado de remoción de arsénico implican el hierro y para fluoruros implican el aluminio. Para esto realizamos pruebas individuales, con electrodos de hierro y electrodos de aluminio, de remoción de estos dos contaminantes. Al realizar una EC con electrodos de hierro obtuvimos una eliminación de fluoruros muy baja y un contenido muy alto de hierro residual, con niveles por encima de la norma mexicana aplicable para agua de consumo humano (NOM-127-SSA1-1994), ya que el objetivo es la eliminación de arsénico y fluoruros de esta agua subterránea, para su posterior distribución como agua potable, pero al hacer la EC con electrodos de hierro no eliminábamos los contaminantes por debajo de la norma y aunado agregábamos un contaminante nuevo.

Por el contrario realizando la EC con electrodos de aluminio teníamos remociones por debajo del límite máximo permisible de la norma mexicana y aún por debajo de las sugerencias de la OMS, para arsénico y fluoruros, pero teníamos concentraciones altas de aluminio residual, esto se resolvió sencillamente agregando una agitación de 100rpm a nuestra EC, lo cual hacía la dispersión de todo el coagulante en toda la solución, creando floculos de mayor tamaño, lo cual facilitaba su sedimentación.

Agregando hipoclorito de sodio con una concentración de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, que se utiliza típicamente para la desinfección de agua, logramos una mejor remoción de arsénico y fluoruros, evitando la generación de la pasivación del electrodo y ayudando a la oxidación del Arsénico (III) a (V).

La pre-oxidación es típica en los procesos como el intercambio iónico, por ejemplo para cambiar de As (III) a As (V), por lo que efectivamente coincide con lo esperado al añadir el hipoclorito de sodio en la experimentación.

Se logró realizar determinaciones de arsénico reproducibles mediante una voltamperometría de redisolución anódica, adaptando el método 7063 de la EPA, pudiendo hacer mediciones de As de una manera relativamente sencilla y con bajos costos. En concentraciones de $0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ hasta $0.050 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Al igual se realizaron determinaciones de fluoruros reproducibles mediante el método 10225 de Hach con un espectrofotómetro DR6000, el cual tenía una interferencia con el

aluminio pero igualmente la solución era sencilla y se menciona en el método, en una concentración de $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ causa un error de $-0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, solamente en concentraciones arriba de $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ era necesario la destilación, pero nuestros valores nunca rebasaron $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de aluminio residual.

Los resultados presentan la remoción de los contaminantes de una manera conjunta con electrodos de aluminio, como perspectivas podríamos realizar un prototipo para problemas puntuales, tomando en cuenta las características del agua a tratar, igualmente realizar estudios con los lodos generados para su utilización.

Aumentar las concentraciones iniciales, en México la ocurrencia en aguas subterráneas de estos contaminantes (arsénico y fluoruros), generalmente ronda las concentraciones utilizadas en la experimentación ($5.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para fluoruros y $0.043 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para arsénico), para poder resolver problemas en efluentes industriales o en aguas subterráneas con mayor concentración de estos contaminantes.

La agitación que se utilizó (100rpm) fue suficiente, pero no se trabajaron distintas agitaciones para poder comprobar cuál sería una óptima para agilizar la sedimentación sin llegar a romper los flóculos.

REFERENCIAS

- AdEdge Water Technologies. (2010). *Solving For Arsenic contamination*. Obtenido de Vertassets.blob.core.windows.net:
https://vertassets.blob.core.windows.net/download/16fcf46d/16fcf46d-76cd-44c8-8371-71493a28053c/adedge_cs_solving_for_arsenic_contamination.pdf
- Aliota, P., Celis, M., Juarez, D., Merli, G., Ricciuti, N., Salinas, N., . . . Suquele, C. (2008). POTABILIZACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS: "REMOCIÓN DE FLÚOR". *Seminario AGUA*, 15. Argentina: Universidad Tecnológica Nacional-U.T.N. Obtenido de <http://www.edutecne.utn.edu.ar>
- Ankita Basu, D. S. (Febrero de 2014). A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water. *Research on Chemical Intermediates*, 40, 2, 447-485.
- Athziri Guzmán, J. O. (2016). Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor. *Chemosphere*, 144, 2113-2120.
doi:10.1016/j.chemosphere.2015.10.108
- BAYRAMOGLU, M. (2004). Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. In: Separation and Purification Technology. *Separation and Purification Technology*, 37, 2, 117-125.
doi:10.1016/j.seppur.2003.09.002
- Brookins, D. (1989). Eh-pH Diagrams for Geochemistry. *Choice Reviews Online*, 26, 06, 26-3278-26-3278. Berlin: Springer-Verlag. doi:10.5860/choice.26-3278
- Cañizares, P. C. (2005). Electro-dissolution of aluminium electrodes in electrocoagulation processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 12, 4178-4185. Chem.Res.
doi:10.1021/ie048858a
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38, 1, 11-41. Sep. Purif.Technol. Obtenido de 10.1016/j.seppur.2003.10.006
- Ching-Yao Hu, S.-L. L.-H. (2007). Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 1-2, 180-185. Journal of Hazardous Materials 145. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.010
- Cohen, S. (20 de Enero de 2001). EPA Flip-Flops on Final Arsenic Rule. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 21, 2, 55-57. doi:10.1111/j.1745-6592.2001.tb00300.x
- CONACYT. (2019). Contaminación de los acuíferos mexicanos por fluoruro. México : Ciencia y Desarrollo. Obtenido de <http://www.cyd.conacyt.gob.mx/?p=articulo&id=495#>
- CONAGUA. (2011). Agua en el mundo. *Estadísticas del agua en México*. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- CONAGUA. (Noviembre de 2017). Estadísticas del agua en México. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- D'Alessandro, W. (2006). Human Fluorosis Related to Volcanic Activity: a Review. *Environmental Toxicology, Enviromental Toxicology*. Great Britain: WIT Press. doi:10.2495/etox060031
- Dina T. Moussa, M. H.-N.-M. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journnal of Enviromental Management*, 186, 24-41.

- Emamjomeh, M. M. (2009). Review of Pollutants Removed by Electrocoagulation and Electrocoagulation/Flotation processes. *Journal of Environmental Management*, 90, 5, 1663-1679. doi:10.1016/j.jenvman.2008.12.011
- F.I. Arreguín Cortés, R. C. (2004). Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México. Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT).
- Feng Shen, X. C. (2003). Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chemical Engineering Science*, 58, 3-6, 98-993. doi:10.1016/s0009-2509(02)00639-5
- Gheraout D., N. M. (2011). A review of electrocoagulation as a promising coagulation process for improved organic and inorganic matters removal by electrophoresis and electroflotation. *Desalination water Treat.*, 28, 1-3, 287-320.
- Graham, N. (1999). Guidelines for Drinking-Water Quality, 2nd edition, Addendum to Volume 1 – Recommendations, World Health Organisation, Geneva, 1998, 36 pages. *Urban Water*, 1, 2, 183. Suiza. doi:10.1016/s1462-0758(00)00006-6
- Henrik K. Hansen, P. N. (2006). Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. *Minerals Engineering*, 19, 5, 521-524.
- Hrushikesh Joshi and Amanda Yoshino, M. I. (Agosto de 2019). The Devastating Effect Of Arsenic Poisoning And How To Remove The Threat. *Global Water Intelligence*. WATER ONLINE. Obtenido de <https://www.globalwaterintel.com/sponsored-content/the-devastating-effects-of-arsenic-poisoning-and-how-to-remove-the-threat-magna-imperio-systems>
- IPCS, The International Programme on Chemical Safety. (2002). *Choice Reviews Online*, 39, 07, 39-3977-39-3977. (W. H. WHO, Recopilador) Ginebra: Environmental Health Criteria. doi:10.5860/choice.39-3977
- Jean Nepo Hakizimana, B. G. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation approaches. *International Journal of ChemTech Research*. doi:10.20902/ijctr.2018.110333
- Jose R. Parga, D. L. (2005). Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials*, 124, 1-3, 247-254. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.017
- Kim, M. N. (2002). Arsenic Species and Chemistry in Groundwater of Southeast Michigan. *Environmental Pollution*, 120, 2, 379-390. doi:10.1016/s0269-7491(02)00114-8
- Koby, M. H. (2006). Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 190, 1-3, 201-211. Desalinationn. doi:10.1016/j.desal.2005.10.006
- López-Guzmán D., T. C.-S.-A.-J.-A. (2007). Neurotoxicidad en niños expuestos a flúor y arsénico. *Flúor y arsénico en agua de consumo humano, retos y perspectivas.*, 29, 4, 190-192. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
- Mario Rosales, O. C. (2018). Removal of hydrated silica, fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a continuous reactor with a twelve-cell stack. *Chemosphere*, 211, 149-155. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.07.113

- Mohammad M. Emamjomeh, M. S. (2006). An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 1-3, 118-125. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.09.030
- Mollah, M. M. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 114, 1-3, 199-210. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.009
- MOLLAH, M. Y. (2001). Electrocoagulation (EC)--Science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84, 1, 29-41.
- Mouedhen, G. F. (2008). Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 1, 124-135. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.090
- N. Drouiche, S. A. (2009). Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: fluoride removal with aluminium electrodes-characteristics of products. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1-3, 65-69. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.073
- Naila Ben Grich, A. A. (2019). Fluoride removal from water by electrocoagulation: Effect of the type of water and the experimental parameters. *Electrochimica Acta*, 316, 257-265. doi:10.1016/j.electacta.2019.05.130
- National Academy of Sciences. (1985). Drinking Water and Health. *Water Research*, 19, 3, 401. Washington, D.C.: National Academy Press.
- Omar J. Flores, J. L. (2013). Arsenic removal from groundwater by electrocoagulation in apre-pilot-scale continuous filter press reactor. *Chemical Engineering Science*, 97, 1-6. doi:10.1016/j.ces.2013.04.029
- ONU. (2020). *AGUA PARA UN MUNDO SOSTENIBLE*. Obtenido de United Nations: <https://www.un.org/es/chronicle/article/agua-para-el-desarrollo-sostenible>
- P Senthil Kumar, S. S. (2019). Treatment of fluoride-contaminated water. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 4, 1707-1726. doi:10.1007/s10311-019-00906-9
- P. Ratna Kumar, S. C. (2004). Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55, 9, 1245-1252. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.12.025
- P.L Smedley, D. K. (Mayo de 2002). Una revisión de la fuente, comportamiento y distribución del arsénico en aguas naturales. *Geoquímica aplicada*. ELSEVIER.
- PALLIER, V. (2008). Elimination de l' Arsenic par Coagulation Flocculation et Electrocoagulation d' Eaux Faiblement Minéralisées. UNIVERSITE DE LIMOGES.
- Parga, J., Cocke, D., Valenzuela, J., Kesmez, M., Gomes, J., Moreno, H., & Valverde, V. (2005). Arsenic Metallurgy. Warrendale, Pa: The minerals, Metals & Materials Society.
- Sergi Garcia-Segura, M. M.-H. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267-299. doi:10.1016/j.jelechem.2017.07.047
- Subramanyan Vasudevan, J. L. (2009). Studies on a Mg-Al-Zn Alloy as an Anode for the Removal of Fluoride from Drinking Water in an Electrocoagulation Process. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 37, 4-5,

372-378. Karaikudi, India: Central Electrochemical Research Institute (CSIR).
doi:10.1002/clen.200900031

Subramanyan Vasudevan, J. L. (2011). Studies on the Al–Zn–In-alloy as anode material for the removal of chromium from drinking water in electrocoagulation process. *Desalination* .

Valeria K. Kovatcheva a, M. D. (1999). Sono-electrocoagulation of iron hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 149, 1-3, 603-608. doi:10.1016/s0927-7757(98)00414-2

Varela Gonzalez, G. G. (2013). Fluorosis and dental caries in the Hydrogeological Environment of Sothastern Communities in the State of Morelos Mexico. *Journal, Environmental Protection*, 04, 09, 994-1001. doi:10.4236/jep.2013.49115

Vepsäläinen, M. (2012). Electrocoagulation in the Treatment of Industrial Waters and Wastewaters. *Advanced Water Treatment*, 1-78. Mikkeli, Finland: Lappeenranta University of Technology. doi:10.1016/b978-0-12-819227-6.00001-2

Verena Romero, F. J. (2017). Consecuencias de la fluoración del agua potable en la salud humana. *Revista médica de Chile*, 145, 2, 240-249. Chile. doi:10.4067/s0034-98872017000200012

WHO, W. H. (2003). Diet nutrition and the prevention of chronic diseases. 916. Geneva,. Obtenido de http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_trs_916.pdf

WHO, W. H. (2004). WHO' issues revised drinking water guidelines. *Filtration & Separation*, 41, 10, 7. Ginebra. doi:10.1016/s0015-1882(04)00362-3

Yan, X.-P. K. (2000). Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in pore-waters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 15, 2637-2648. doi:10.1016/s0016-7037(00)00380-x

ANEXOS

Al igual se realizaron EC con dos tipos de aleaciones de Al a las cuales se les realizo un barrido en XPS, para determinar el porcentaje de aleación, las electrocoagulaciones mostraron una ligera mejoría en la eliminación de arsénico y fluoruros en nuestra agua subterránea en comparación con los electrodos de aluminio comercial, se necesita realizar más experimentos con estos electrodos para determinar su reproducibilidad y su costo- benéfico, ya que estas aleaciones de aluminio son más caras que el aluminio comercial utilizado.

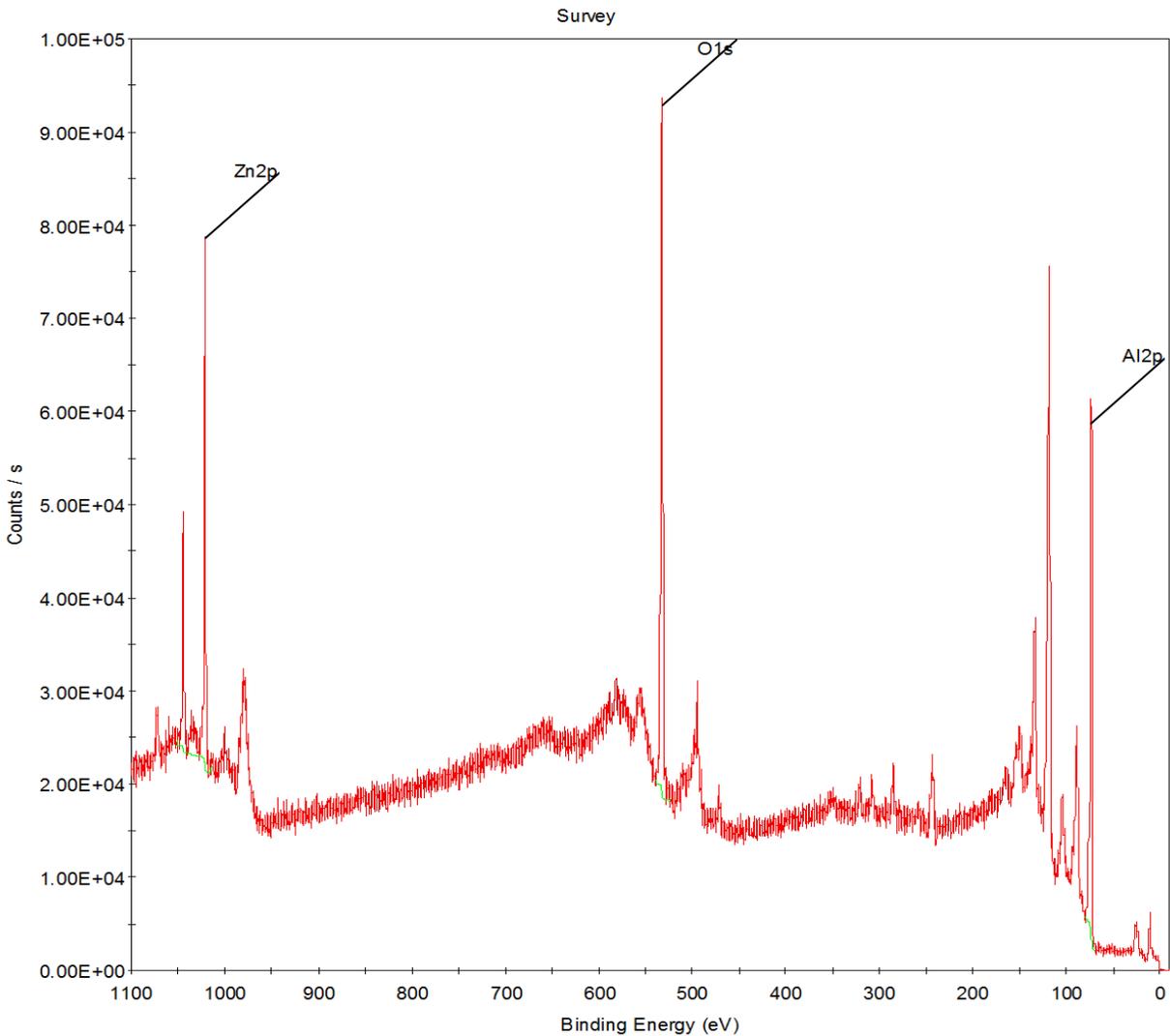


Fig. 11 Barrido XPS de aleación de aluminio 1.

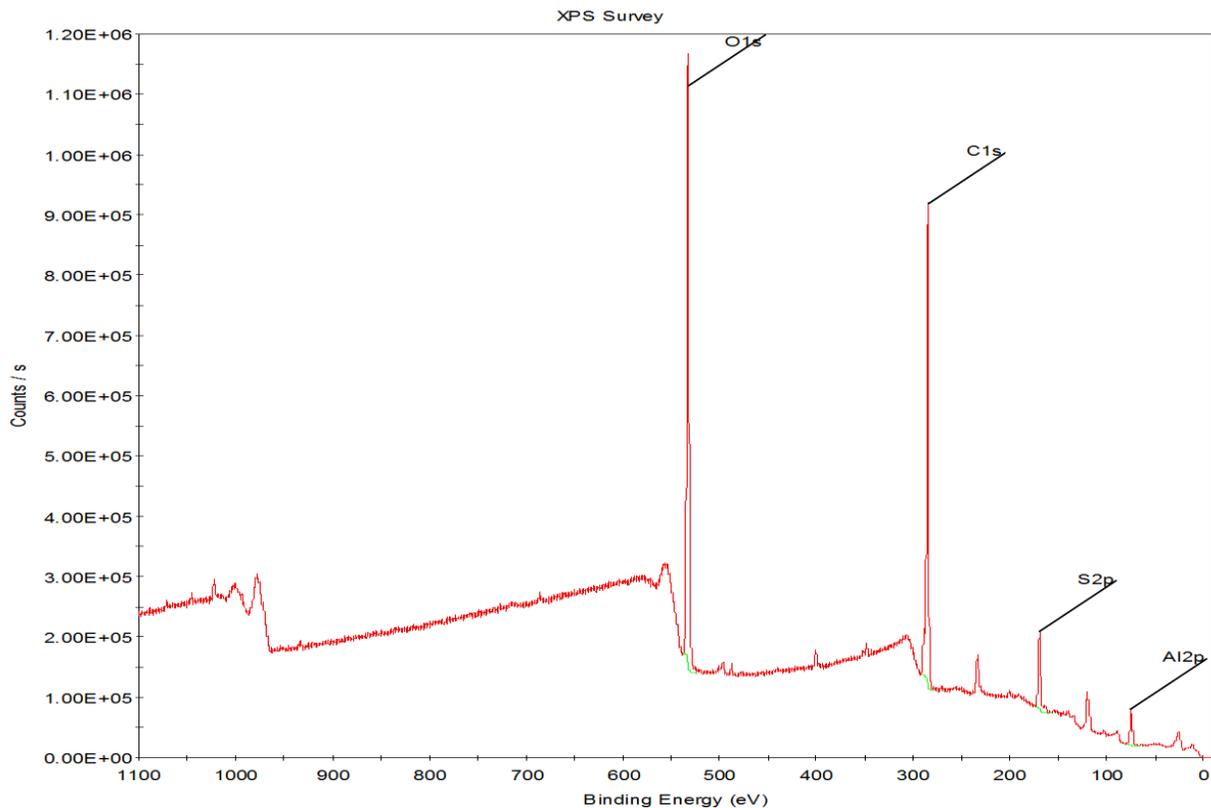


Fig. 12 Barrido XPS de aleación de aluminio 2.

Para la determinación de arsénico se utilizó un electrodo de oro, como la determinación de este era en condiciones muy acidas el ácido clorhídrico generaba corrosión por picadura en nuestro electrodo de oro, cambiando continuamente el área electroactiva. Se modificaron las concentraciones de ácido clorhídrico y el tiempo de residencia del electrodo en la solución para evitar la corrosión del electrodo. Pero aun así no se obtenían resultados reproducibles, a simple vista el electrodo se veía en un buen estado pero al utilizar el microscopio electrónico pudimos observar su muy mal estado, se observó hoyos en este, los cuales eran difíciles de limpiar y probablemente se almacenaban especies en ellas que cambiaban el área electroactiva, por lo cual se procedió a lijar el electrodo hasta tener una superficie homogénea y posteriormente se pulió hasta llegar a un pulido espejo. Y se fijó el pulido mecánico entre cada medición y la limpieza electroquímica cada día.



Fig. 13 Electrodo de oro (a) antes y (b) después de ser lijado para eliminar huecos generados por corrosión.

También se exploró la posibilidad de realizar la remoción de arsénico y fluoruros mediante zeolita natural sintetizada en CIDETEQ por el grupo de investigación a cargo del Dr. Fabricio Espejel Ayala e hidróxido de hierro comercial, esto para poder tener una alternativa o un pre-tratamiento para aguas con una concentración mayor a el agua subterránea utilizada para la realización de esta tesis.

Tabla 8 Eliminación de As y F- con métodos diferentes.

| Zeolita tipo A , 100 rpm , 2 hrs , 10 g · L ⁻¹ | | | | | | |
|---|--------|--------|-------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| | pH_i | pH_f | $Conductividad_i$ | $Conductividad_f$ | C_i | C_f |
| As | 7.66 | 9.46 | 780 | 655 | 0.050 mg · L ⁻¹ | 0.032 mg · L ⁻¹ |
| F ⁻ | | | | | 5.5 mg · L ⁻¹ | 5 mg · L ⁻¹ |
| Oxido de hierro , 100 rpm , 160 min , 4 g · L ⁻¹ | | | | | | |
| | pH_i | pH_f | $Conductividad_i$ | $Conductividad_f$ | C_i | C_f |
| As | 7.58 | 7.64 | 720 | 644 | 0.050 mg · L ⁻¹ | 0.018 mg · L ⁻¹ |
| F ⁻ | | | | | 5.5 mg · L ⁻¹ | 5.15 mg · L ⁻¹ |

Con la zeolita se puede observar una casi nula eliminación de fluoruros mientras que para el arsénico queda un poco por encima del límite máximo permisible de la norma mexicana. Y con el óxido podemos eliminar el arsénico por debajo de la norma mexicana pero por encima de la recomendación de la OMS. Y al igual la eliminación de fluoruros es casi nula.

Al igual se utilizó una caracterización por SEM/EDS para ver la morfología de los lodos residuales obtenidos en la eliminación de arsénico y fluoruros por zeolita y óxido de hierro, también para ver la composición de flóculos mediante el análisis de 3 áreas.

Tabla 9 Composición de los lodos residuales determinados por EDS

| Elemento | CON NACIO | | SIN NACIO | |
|-----------|----------------|----------|----------------|----------|
| | Promedio % at. | σ | Promedio % at. | σ |
| O | 63.67 | 0.54 | 59.72 | 4.01 |
| Al | 18.87 | 1.39 | 24.43 | 5.19 |
| C | 12.96 | 1.09 | 11.61 | 0.50 |
| F | 3.26 | 0.17 | 3.16 | 1.04 |
| As | 0.15 | 0.01 | 0.11 | 0.04 |
| Si | 0.54 | 0.16 | 0.94 | 0.09 |
| Na | 0.37 | 0.06 | - | - |
| Cl | 0.16 | 0.03 | - | - |
| Ca | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 |
| Fe | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.00 |

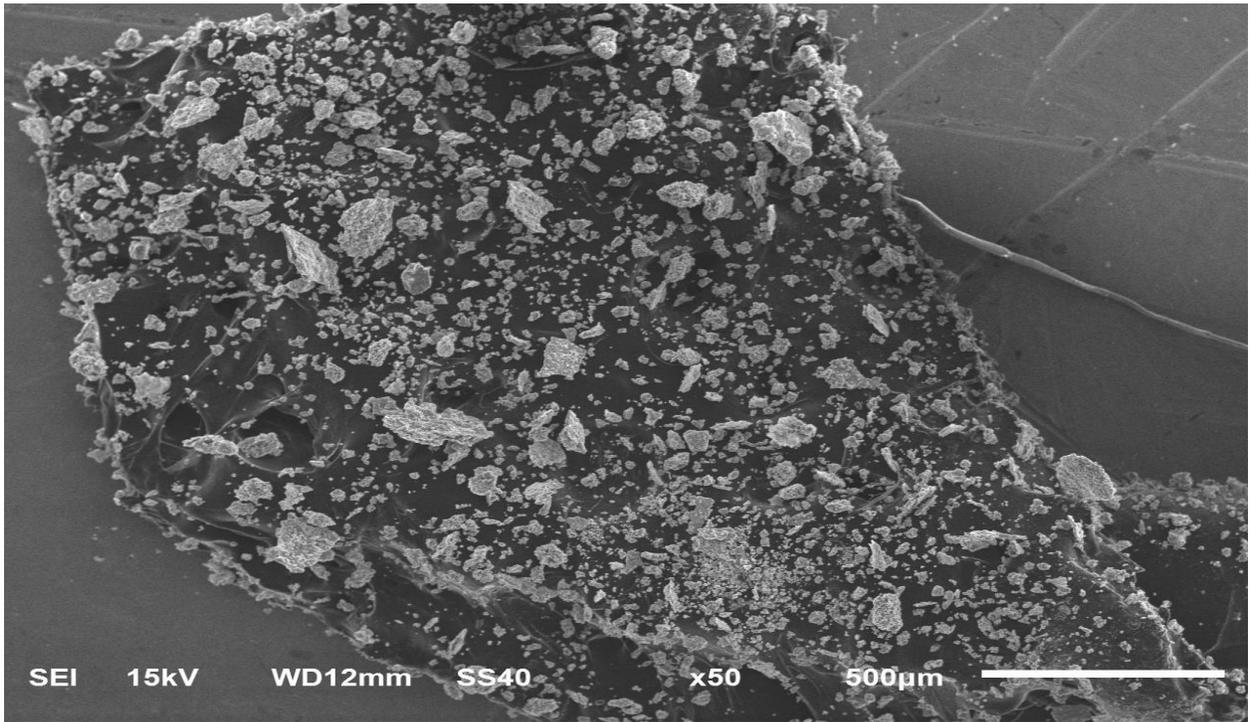


Fig. 14 Micrografía de lodos residuales de Zeolita.

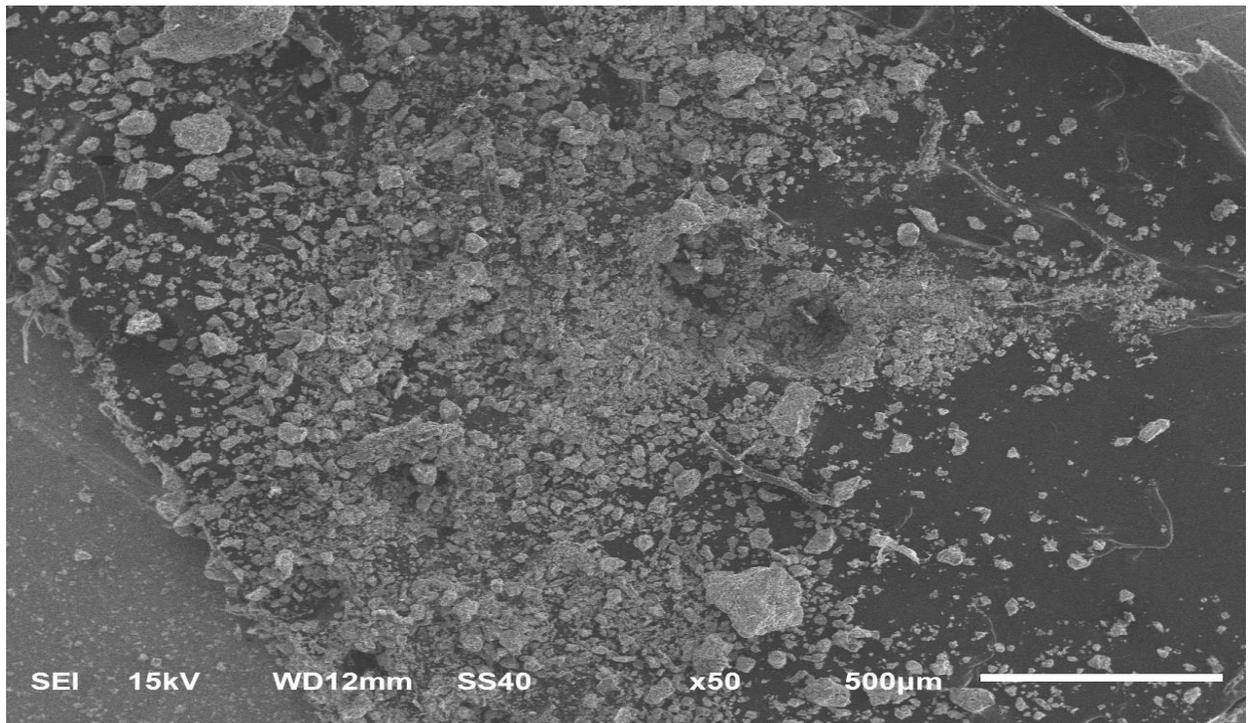


Fig. 15 Micrografía de lodos residuales de óxido de hierro.