



ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO Y FLUÓR DE AGUAS SUBTERRÁNEAS USANDO EL PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN

Miguel A. Sandoval ^{a,*}

^a Laboratorio de Electroquímica Medio Ambiental, LEQMA, Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, USACH, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile

*miguel.sandoval@usach.cl

Resumen

Dentro del ámbito medioambiental existe un creciente interés en el uso de la tecnología de electrocoagulación (EC) para tratar aguas subterráneas con el fin de obtener una fuente confiable de agua potable. Durante el funcionamiento de este proceso electroquímico, se producen partículas con una gran área superficial que pueden eliminar varios tipos de contaminantes, entre ellos, el arsénico y el ion fluoruro. En esta breve revisión se muestran estudios recientes enfocados en la eliminación de estos dos grandes contaminantes de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) presentes en aguas subterráneas de la región Bajío. Además, se analizan los fundamentos, mecanismos de remoción y la importancia del modelado matemático y el uso de simulaciones computacionales de dinámica de fluidos para su posterior escalamiento.

Palabras clave: Arsénico; Fluór; Electrocoagulación; Aguas subterráneas.

"ARSENIC AND FLUORIDE REMOVAL FROM GROUNDWATER BY ELECTROCOAGULATION"

Abstract

Within the environmental field there is a growing interest in the use of electrocoagulation (EC) technology to treat groundwater to obtain a reliable source of drinking water. This electrochemical process produces particles with a large surface area that can remove various types of pollutants, including arsenic and fluoride. This brief review shows recent studies focused on the removal of these two major contaminants, according to the World Health Organization (WHO), which had been detected in groundwaters in the Bajío region. In addition, fundamentals, removal mechanisms, and the importance of mathematical modeling and simulation by computational fluid dynamics are analyzed.

Keywords: Fluoride; Arsenic; Electrocoagulation; Groundwater.



1. Introducción

Es indudable la escasez de agua en muchas regiones del mundo como consecuencia de varios fenómenos como la disminución de la precipitación pluvial y el aumento de la densidad de población. Se sabe que menos del 1% del agua dulce del planeta está disponible para los seres humanos y, lamentablemente, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), alrededor de 490 millones de personas utilizan agua no tratada de manera adecuada. En este contexto, la mejora de las tecnologías de tratamiento de aguas tanto subterráneas como residuales es necesaria para proveer agua limpia, segura y de alta calidad.

El arsénico (As) se encuentra de manera natural en el medio ambiente (Singh y col., 2015). Se han propuesto varias rutas de la presencia de este contaminante en aguas subterráneas (Tisserand y col., 2014), siendo la principal fuente la oxidación de arsenopirita y otros minerales que contienen As. Por otro lado, las actividades antropogénicas, como la minería, la fundición de metales y el uso de pesticidas/fertilizantes, agravan la contaminación de cuerpos acuíferos. Las especies de arsénico predominantes y, desafortunadamente,

altamente tóxicas presentes en el medio ambiente se encuentran como arsenito (estado de oxidación As^{3+}) y arseniato (estado de oxidación As^{5+}). La prevalencia de estas especies inorgánicas en medios acuáticos depende del pH y de las propiedades redox. A pH neutro, las especies de As^{5+} se encuentran con mayor frecuencia en aguas superficiales aeróbicas, mientras que las especies de As^{3+} se encuentran en aguas subterráneas anaeróbicas (Camacho y col., 2011). Debido a su alta toxicidad, incluso en pequeñas concentraciones, los organismos internacionales como la OMS, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) y la Directiva de la Agencia Ambiental Europea (EEA), han fijado una concentración máxima permitida de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas potables. Entre los principales problemas asociados del arsenicismo crónico se encuentran las lesiones cutáneas, como hipo e hiperpigmentación y queratosis palmoplantar, afectaciones a la salud como diferentes tipos de cáncer (de piel, riñón, hígado y próstata) y trastornos cardiovasculares (Minatel y col., 2018).

Por otro lado, el fluoruro (F^-) es endémico en más de 25 países a nivel mundial. Este contaminante está presente de forma natural



(fluorita, moscovita, biotita y apatita) en las regiones hidrotermales y volcánicas y las concentraciones más altas de encuentran bajo condiciones anaeróbicas (Bibi y col., 2017). Además, el uso de productos químicos que contienen fluoruro para mejorar el rendimiento global de los cultivos puede aumentar la concentración de F^- . Según la OMS, el flúor es esencial para la salud humana, especialmente para fortalecer el esmalte dental [$0.5 < F^- < 1.5 \text{ mg L}^{-1}$]; sin embargo, su presencia en aguas potables en altas concentraciones conduce a fluorosis dental [$1.5 < F^- < 4.0 \text{ mg L}^{-1}$] y esquelética [$F^- > 4.0 \text{ mg L}^{-1}$], causando un moteado de los dientes y calcificación de los ligamentos (Vithanage y Bhattacharya, 2015). Además, algunos estudios han indicado que, su ingesta (en concentraciones excesivas) a largo plazo, disminuyen el crecimiento físico y el desarrollo cognitivo (Yuan y col., 2019). En este sentido, el nivel máximo permisible se ha fijado en 1.5 mg L^{-1} .

Debido a lo anterior, se recomienda de manera enfática eliminar o al menos reducir estas especies inorgánicas a los límites permisibles mencionados. En este sentido, se han empleado diferentes métodos fisicoquímicos, como la adsorción, la

filtración por membrana y la coagulación química. Sin embargo, debido a sus múltiples ventajas, las técnicas electroquímicas, incluida la electrocoagulación (EC), han sido consideradas como una eficiente opción, en los últimos años, para el tratamiento de aguas subterráneas (Sandoval y col., 2021).

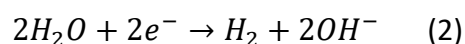
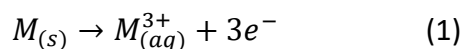
Este artículo de divulgación tiene como finalidad dar a conocer algunas de las investigaciones realizadas en el tratamiento de aguas subterráneas de la región Bajío para la eliminación de arsénico y fluoruro mediante el proceso de electrocoagulación con la intención de suministrar agua potable de alta calidad con un menor consumo de energía.

2. Técnica de electrocoagulación

EC es una tecnología electroquímica que tiene como objetivo eliminar diversos contaminantes de un medio acuoso a través de distintos mecanismos fisicoquímicos utilizando una corriente eléctrica que pasa a través del electrolito. El diseño del reactor EC más simple incluye dos electrodos metálicos que actúan como ánodo y cátodo. Una vez que los electrodos están conectados a una fuente de alimentación externa, se inicia el proceso de oxidación del ánodo y, en



consecuencia, la generación de cationes metálicos. Al mismo tiempo, en la superficie del cátodo, el agua se reduce para formar burbujas de gas hidrógeno y iones hidróxido (Sandoval y col., 2021).



En los procesos de EC tienen lugar tres etapas: i) Formación de coagulantes ($M(OH)_n$), ii) Desestabilización de coloides, partículas en suspensión y rompimiento de emulsiones, y iii) Agregación de la materia desestabilizada en formando flóculos. Los flóculos chocan entre sí, dando como resultado especies adsorbentes más grandes y de rápido crecimiento que inducen la eliminación de contaminantes (Sandoval y col., 2019). Finalmente, los flóculos generados se separan del agua tratada mediante procesos tradicionales de separación física, es decir, flotación, precipitación y filtración.

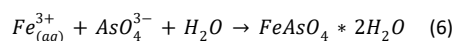
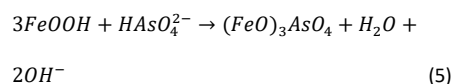
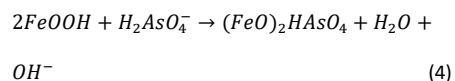
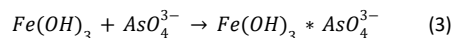
Otro principal mecanismo de eliminación es debido al efecto de la electroforesis (migración de aniones debido a la presencia de un campo eléctrico) donde los contaminantes son atraídos a los electrodos y,

en consecuencia, la capa pegajosa formada en la superficie del ánodo elimina una parte de las especies de As y F^{-} (Zhu y col., 2007).

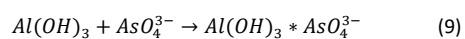
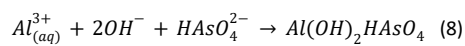
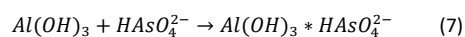
Entre las muchas ventajas, comparando el proceso EC con la coagulación química convencional, se encuentran: el uso de un equipo bastante simple, uso limitado o nulo de productos químicos (solo en algunos casos para aumentar la conductividad eléctrica y estabilizar el valor de pH), costos de proceso más bajos (dependiendo de la electricidad), gastos energéticos) y, principalmente, la cantidad de lodo es mucho menor y no tóxico. Los principales inconvenientes del proceso EC son el reemplazo periódico de electrodos de sacrificio debido a la corrosión y al recubrimiento (efecto de la pasivación).

2.1. Eliminación de As.

El primer paso recomendado es la oxidación de As^{3+} a As^{5+} , el cual puede ser realizado al agregar una mínima cantidad de hipoclorito (1 mg L^{-1}) y que se realiza de manera usual en el proceso de desinfección de aguas subterráneas. El oxihidróxido férrico y la goethita ($FeOOH$) han mostrado una mayor afinidad para capturar especies de As^{5+} mediante las siguientes reacciones (Mohora y col., 2018):



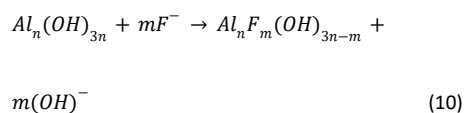
Respecto al uso de electrodos de aluminio, la eliminación de arsénico ocurre a través (Sandoval y col., 2019):



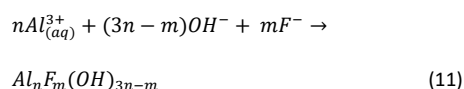
2.2. Eliminación de F⁻.

En el seno de la solución, dependiendo de varios factores, como el pH y la temperatura, se forman diferentes especies monoméricas que resultan en la especie insoluble Al(OH)₃, la cual tiene una gran área superficial, lo que mejora la eliminación de este contaminante.

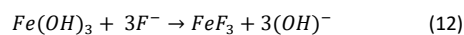
La sustitución química es uno de los mecanismos que consiste en el reemplazo de grupos hidroxilo por iones fluoruro (Sandoval y col., 2019):



Otro mecanismo es mediante adsorción química es el otro mecanismo de eliminación:



Usando electrodos de hierro, el principal mecanismo de remoción es a través de la generación de fluoruro férrico (Sandoval y col., 2021):



El emplear electrodos de aluminio es más eficiente para eliminar el fluoruro comparado con el uso de electrodos de hierro.

3. Aplicación de EC en la Región Bajío

En los últimos 10-15 años, se ha informado sobre la presencia de As en distintos países de América Latina, entre los cuales se encuentran Argentina, Bolivia, Costa Rica, Brasil, Chile, Colombia, Ecuador, El Salvador, Guatemala, México, Nicaragua y Perú. Alrededor de 14 millones de personas en Latinoamérica depende de agua potable con concentraciones superiores al límite permisible y, desafortunadamente, aproximadamente 4.5 millones de



latinoamericanos están expuestos a concentraciones extremas ($\sim 50 \mu\text{g L}^{-1}$) (Kumar y col., 2019).

En México, el agua subterránea es la fuente de agua potable de aproximadamente el 39% de la población (Alarcón-Herrera y col., 2020).

Desafortunadamente, la presencia de As y F⁻ ha sido reportadas en altas concentraciones en varios acuíferos mexicanos, principalmente en el centro y norte del país en la zona identificada como “Faja Estannífera”. Esta área se compone principalmente de rocas de origen volcánico que relaciona la presencia de estos contaminantes. Se estima que al menos 1.5 millones de personas en México consumen agua con As ($\sim 25 \mu\text{g L}^{-1}$) mientras que alrededor de 20 millones de personas en el país beben agua con concentraciones de F superiores al límite recomendado.

Uno de los primeros trabajos fue publicado en por Guzmán y col. (2016). Ellos investigaron la eliminación simultánea de arsénico y fluoruro de agua subterránea mediante EC utilizando aluminio como ánodo de sacrificio en un reactor de filtro-prensa continuo. El agua subterránea fue recolectada de un pozo con profundidad de 320 m en la región del

Bajío (Guanajuato) con concentraciones de As y F⁻ de $43 \mu\text{g L}^{-1}$ y 2.5 mg L^{-1} , respectivamente.

El proceso de EC se realizó después de oxidar el arsenito a arseniato mediante la adición de 1 mg L^{-1} de hipoclorito. El diseño experimental incluyó la evaluación de distintas densidades de corriente y velocidades de flujo. La disminución de las concentraciones de estos contaminantes se alcanzó el estándar permitido por los organismos nacionales e internacionales en varias combinaciones de las variables evaluadas. Teniendo en cuenta el consumo energético la mejor prueba fue a 4 mA cm^{-2} y 1.82 cm s^{-1} . En los siguientes años, se estudió este proceso electroquímico usando varios tipos de reactores de tipo filtro-prensa (tipo serpiente (cerrado y abierto a la atmosfera), flujo ascendente, cascada, entre otros), teniendo resultados satisfactorios. Del mismo modo, los estudios ahondaron más en el análisis de los iones coexistentes presentes en las aguas subterráneas, principalmente, sulfato y fosfato. Por ejemplo, las actividades agrícolas aumentan los niveles de nitrato y concentraciones de fosfato en aguas subterráneas. En el estudio realizado por Sandoval y col. (2019), se observó que los



iones NO_3^- fueron completamente abatidos, lo que se atribuye a la reducción electroquímica de estos iones en las proximidades del contraelectrodo (cátodo). Por lo tanto, los iones de nitrato se transformaron en nitritos, amonio y gas nitrógeno. Los iones fosfato y arseniato exhiben similitudes químicas más fuertes que puede causar una “batalla” por los sitios de adsorción en la superficie de los agentes coagulantes y, por tanto, afectar negativamente la adsorción de arsénico. Análogamente, pero a concentraciones muy altas ($\gg 100 \text{ mg L}^{-1}$), los iones de sulfato y bicarbonato pueden competir con las especies de arsénico.

Por otro lado, los cationes como Ca^{2+} y Mg^{2+} , pueden aumentar la eficiencia de eliminación de As y F^- , sin embargo, a concentraciones superiores a 100 mg L^{-1} se puede disminuir la eficiencia de remoción de arsénico debido al aumento del potencial zeta (inhibición de la formación de coagulantes). En el caso de ion fluoruro, la formación de sales como sellaíta y fluorita contribuyen a la mejora en la eficiencia de eliminación. Si se encuentran presentes iones fosfatos en la matriz acuosa, la formación de fluorapatita disminuirá la concentración residual de ion fluoruro.

Finalmente, altas concentraciones de sodio pueden mejorar la eliminación de fluoruro formando criolita.

Uno de los componentes que usualmente se observan en las aguas subterráneas es la sílice, la cual interactúa con los hidróxidos de aluminio para producir complejos de aluminosilicatos, que tienen alta afinidad hacia la adsorción de arseniatos y fluoruro. Por el contrario, se ha reportado que el uso de electrodos de Fe aumenta significativamente la eliminación de sílice y arseniatos. Este efecto es más pronunciado con el aumento del pH debido a que la sílice puede prevenir la formación de lepidocrocita, reduciendo así los sitios superficiales disponibles para los contaminantes (Rosales y col., 2018).

Los análisis de las micrografías SEM de los flóculos obtenidos, tras el proceso de EC, mostró agregados de forma irregular de tamaño micrométrico que están a su vez formados por partículas nanométricas. Otra de las técnicas analíticas comúnmente usadas es DRX, donde se han observado diferentes compuestos como bitownita, anortita, wallastonita-2M y albita. Finalmente, los espectros FTIR confirma los enlaces químicos de los flóculos entre los que se



observan O-H, Na-F, Al-F, As-O, Fe-O, Al-O, Al-O-Si, y Si-O (Sandoval y col., 2021).

Los costos operativos, tanto los gastos asociados con la puesta en marcha como los asociados al mantenimiento son cruciales para evaluar la viabilidad del proceso EC.

El costo total del proceso se puede expresar mediante la siguiente ecuación (García-Segura y col., 2017):

$$\begin{aligned} CT_{EC} = & (\text{Precio de la electricidad} \times \\ & \text{Consumo energético}) + \\ & (\text{Precio de los electrodo} \times \\ & \text{Consumo del electrodo}) + \\ & (\text{Costo del manejo de residuos} \times \\ & \text{Residuos producidos}) + \\ & (\text{Precio de químicos})(\text{Químicos utilizados}) + \\ & \text{Costo del mantenimiento} + \\ & \text{Costo de personal} + \text{Depreciación} - \\ & \text{Amortización} \end{aligned} \quad (13)$$

Los costos operativos difieren principalmente según el área geográfica, si el lodo producido se considera como materia prima, puede ser importante para el balance económico.

Los resultados de los trabajos realizados para aguas subterráneas en la Región Bajío mostraron un consumo de energía entre 0.34 – 160.83 kW h m⁻³, dependiendo de la configuración de los reactores

electroquímicos y número de electrodos necesarios.

4. Conclusiones

Proporcionar agua potable segura a las personas en todo el mundo es esencial para prevenir enfermedades y proteger la salud humana. En la actualidad es imperativo considerar nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas subterráneas que sean simples, rentables, altamente eficientes y amigables con el medio ambiente. El proceso EC se considera un procedimiento electroquímico prometedor y competente que ha sido probado para eliminar de manera eficiente el arsénico y el fluoruro de las aguas subterráneas.

Los gastos de puesta en marcha, operación y mantenimiento también son bajos para esta tecnología. Sin embargo, en operaciones a gran escala, el consumo de electricidad y su modo de operación continua que requiere una potencia de bombeo específica significativa pueden ser sus principales desventajas. Para abordar estos inconvenientes, se deben estudiar los procesos de EC a gran escala en conjunto con fuentes de energía renovable.

Al ser un proceso que comprende varios fenómenos, el análisis teórico/experimental



incluyendo la hidrodinámica (flujos multifásicos) y la distribución de corriente y potencial, debe ser tomado en cuenta haciendo uso de la dinámica de fluidos computacional (CFD). En este sentido, el desarrollo de nuevos reactores EC daría como resultado una mejor eficiencia del proceso.

Otra consideración importante es el tratamiento de los lodos generados, sin embargo, estos pueden ser usados como materia prima en la elaboración de ladrillos y materiales cerámicos y de construcción (economía circular).

Referencias bibliográficas

- Alarcón-Herrera, M. T., Martín-Alarcon, D. A., Gutiérrez, M., Reynoso-Cuevas, L., Martín-Domínguez, A., Olmos-Márquez, M. A., & Bundschuh, J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of the Total Environment*. 698, 134168.
- Bibi S., Kamran M.A., Sultana J., Farooqi A. (2017). Occurrence and methods to remove arsenic and fluoride contamination in water. *Environmental Chemistry Letters*. 15, 125–149.
- Camacho L.M., Gutierrez M., Alarcon-Herrera M.T., Villalba M.L., Deng S. (2011). Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere* 83, 211–225.
- García-Segura S., Eiband M.M.S.G., de Melo J.V., Martínez-Huitile C.A. (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.
- Guzmán, A., Nava, J. L., Coreño, O., Rodríguez, I., & Gutiérrez, S. (2016). Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor. *Chemosphere*. 144, 2113–2120.
- Kumar, R., Patel, M., Singh, P., Bundschuh, J., Pittman, C. U., Trakal, L., & Mohan, D. (2019). Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America. *Science of the Total Environment*. 694, 133427.
- Minatel B.C., Sage A.P., Anderson C., Hubaux R., Marshall E.A., Lam W.L.,



- Martinez V.D., 2018. Environmental arsenic exposure: from genetic susceptibility to pathogenesis. *Environment International*. 112, 183–197.
- Mohora E., Rončević S., Agbaba J., Zrnić K., Tubić A., Dalmacija B., 2018. Arsenic removal from groundwater by horizontal-flow continuous electrocoagulation (EC) as a standalone process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6, 512–519.
- Rosales, M., Coreño, O., & Nava, J. L. (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.
- Sandoval M.A., Fuentes R., Nava J.L., Coreño O., Li Y., Hernández J.H. (2019). Simultaneous removal of fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a filter-press flow reactor with a three-cell stack. *Sep. Purif. Technol.* 208, 208–216.
- Sandoval, Miguel A., Fuentes, R., Thiam, A., Salazar, R. (2021). Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review. *Science of the Total Environment*. 753, 142108.
- Singh R., Singh S., Parihar P., Singh V.P., Prasad S.M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 112, 247–270.
- Tisserand D., Pili E., Hellmann R., Boullier A.M., Charlet L. (2014). Geogenic arsenic in groundwaters in the western Alps. *Journal of Hydrology*. 518, 317–325.
- Vithanage M. and Bhattacharya P. (2015). Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation. *Environmental Chemistry Letters*. 13, 131–147.
- Yuan J., Li Q., Niu R., Wang J. (2019). Fluoride exposure decreased learning ability and the expressions of the insulin receptor in male mouse hippocampus and olfactory bulb. *Chemosphere* 224, 71–76.
- Zhu J., Zhao H., Ni J., 2007. Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process. *Separation and Purification Technology*. 56, 184–191.