



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS

MAESTRÍA EN CIENCIAS DEL AGUA

CARACTERIZACIÓN DE UN REACTOR DE ELECTROCOAGULACIÓN PARA LA
REMOCIÓN DE SILICA HIDRATADA, ARSÉNICO TOTAL Y FLUORURO CONTENIDOS
EN AGUA DE POZO PROFUNDO DE LA ZONA BAJIO EMPLEANDO ALUMINIO COMO
ELECTRODOS DE SACRIFICIO

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DEL AGUA

PRESENTA:

I.Q. Rosa Luz López Carbajal

DR. JOSÉ LUIS NAVA MONTES DE OCA

Director tesis

Guanajuato, Gto. 17 de Agosto 2018

A la memoria de mi madre.

AGRADECIMIENTOS

Lo que somos es el regalo de Dios para nosotros, en los que nos convertimos es el regalo de nosotros para Dios.

DECLARATORIA.

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de tesis titulado:

“CARACTERIZACIÓN DE UN REACTOR DE ELECTROCOAGULACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE SILICA HIDRATADA, ARSÉNICO TOTAL Y FLUORURO CONTENIDOS EN AGUA DE POZO PROFUNDO DE LA ZONA BAJIO EMPLEANDO ALUMINIO COMO ELECTRODOS DE SACRIFICIO”.

Este trabajo de tesis de licenciatura se lleva a cabo en el conjunto de laboratorios sede “La Perlita” de la universidad de Guanajuato bajo la dirección del Dr. José Luis nava M. De Oca, profesor titular B del Depto. de Ing. Geomática e Hidráulica.

I.Q. Rosa Luz López Carbajal

Autor de la tesis

Dr. José Luis Nava Montes de Oca

Director de tesis

Guanajuato, Gto. Agosto del 2018

Miembros del honorable jurado asignado para evaluar el trabajo titulado:

“CARACTERIZACIÓN DE UN REACTOR DE ELECTROCOAGULACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE SILICA HIDRATADA, ARSÉNICO TOTAL Y FLUORURO CONTENIDOS EN AGUA DE POZO PROFUNDO DE LA ZONA BAJIO EMPLEANDO ALUMINIO COMO ELECTRODOS DE SACRIFICIO”.

Presidente

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

Secretario

Dra. Lucia Guadalupe Alvarado Montalvo

Vocal

Dr. Locksley Fabian Castañeda Ulloa

Sinodal Suplente

Dr. Tzayam Pérez Segura

Guanajuato, Gto., Agosto 2018

RESUMEN

La contaminación de agua subterránea por elementos como la sílica hidratada (SiO_2), arsénico (As) y fluoruro (F^-) se ha convertido en un problema de interés mundial, debido a las afecciones a millones de personas a nivel mundial causando enfermedades, así como daños a las redes de tuberías de los sistemas de agua y equipos de proceso en diversas industrias.

La electrocoagulación (EC) ha demostrado ser un proceso eficaz y específico en la remoción de metales al desestabilizar fácilmente partículas finas dispersas, aniones y cationes contenidos en el agua. Además, los productos de desecho son menores, a comparación de otros métodos en los que se generan grandes cantidades de lodo residual. Por lo anterior, y mediante estudios recientes se ha comprobado la remoción simultánea de As y F^- por electrocoagulación empleando electrodos de aluminio, sin embargo, haciendo referencia a la SiO_2 como contaminante del agua, no se han reportado investigaciones que aseveren la remoción de dicho contaminante mediante electrocoagulación.

En este trabajo de investigación se identificó el mecanismo de remoción de SiO_2 , As y F^- contenido en agua de pozo profundo (sílica hidratada 42 mg L^{-1} , arsénico $40 \mu\text{g L}^{-1}$, fluoruro 7.3 mg L^{-1} , sulfatos 57 mg L^{-1} , fosfatos 0.26 mg L^{-1} , dureza 9.8 mg L^{-1} , alcalinidad 31.3 mg L^{-1} , pH 8.02 y conductividad $605 \mu\text{S cm}^{-1}$) por electrocoagulación empleando electrodos de aluminio a condiciones de densidad de corriente comprendidas entre $10 \leq j \leq 20 \text{ mA cm}^{-2}$ y velocidades lineales de entre $0.91 \leq u \leq 3.64 \text{ cm s}^{-1}$. Se obtuvieron remociones eficientes que permitieron satisfacer con lo requerido por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, para agua de uso y consumo humano en términos de As ($<25 \text{ mg L}^{-1}$) y F ($<1.5 \text{ mg L}^{-1}$), mientras que la sílica hidratada se removió hasta 1.25 mg L^{-1} . Por otro lado, en términos de consumos energéticos y dosis de coagulante electrogenerado, la mayor remoción se obtuvo a una densidad de corriente de 14 mA cm^{-2} y una velocidad de 1.82 cm s^{-1} , siendo la concentración residual de sílica hidratada de 4 mg L^{-1} y logrando un abatimiento en la concentración de arsénico total y fluoruro, generando un costo de $4.81 \text{ \$ MXN KWh m}^{-3}$ de agua tratada, lo que pone en evidencia que el proceso de EC es una alternativa viable.

Así mismo se caracterizaron los flocs por espectroscopía de infrarrojo con transformada rápida de Fourier (FTIR), microscopía de barrido electrónico (SEM), difracción de rayos (XRD), las cuales permitieron identificar que la sílica hidratada reacciona con el aluminio formando aluminosilicatos, mientras que el fluoruro reemplaza a un grupo hidroxilo de los flocs de aluminio, y finalmente que

el arsenato y otros iones coexistentes como el sulfato y fosfato se adsorben sobre los agregados de aluminio.

ABSTRACT

The contamination of groundwater by elements such as hydrated silica (SiO_2), arsenic (As) and fluoride (F) has become a problem of global interest, due to the afflictions to millions of people worldwide causing diseases, as well as damage to pipe networks of water systems and process equipment in various industries.

Electrocoagulation (EC) has proven to be an effective and specific process in the removal of metals by easily destabilizing dispersed fine particles, anions and cations contained in water. In addition, the waste products are smaller, compared to other methods in which large amounts of waste sludge are generated. Due to the above, recent studies have verified the simultaneous removal of As and F^- by electrocoagulation using aluminum electrodes, however, referring to SiO_2 as a water pollutant, no investigations have been reported that claim the removal of said contaminant through electrocoagulation

In this work was identified the mechanism of removal of SiO_2 , As and F^- content in deep well water (silica hydrated 42 mg L^{-1} , arsenic 40 g L^{-1} , fluoride 7.3 mg L^{-1} , sulfates 57 mg L^{-1} , phosphates 0.26 mg L^{-1} , hardness 9.8 mg L^{-1} , alkalinity 31.3 mg L^{-1} , pH 8.02 and conductivity $605 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$) by electrocoagulation using aluminum electrodes at current density conditions between $10 \leq j \leq 20 \text{ mA cm}^{-2}$ and linear speeds between $0.91 \leq u \leq 3.64 \text{ cm s}^{-1}$, obtaining removals with high efficiencies that allowed to satisfy with the requirements of the Official Mexican Standard NOM-127-SSA1-1994, for water for human use and consumption in terms of As ($<25 \text{ mg L}^{-1}$) and F^- (1.5 mg L^{-1}), while the hydrated silica was removed up to 1.25 mg L^{-1} . On the other hand, in terms of energy consumption and electrogenerated coagulant dose, the greatest removal was obtained at a current density of 14 mA cm^{-2} and an average linear flow velocity of 1.82 cm s^{-1} , with the residual concentration of hydrated silica of 4 mg L^{-1} and achieving a reduction in the residual concentration of total arsenic and fluoride, generating a cost of $4.81 \text{ } \$ \text{ MXN KWh for m}^3$ of treated water, which shows that the EC process is a viable alternative.

As well, the flocs were characterized by infrared spectroscopy with fast Fourier transform (FTIR), electronic scanning microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD), which allowed identifying that hydrated silica reacts with aluminum forming aluminosilicates, while that fluoride replaces a hydroxyl group of aluminum flocs, and finally that arsenate and other coexisting ions such as sulfate and phosphate adsorb onto aluminum aggregates.

CONTENIDO

INTRODUCCION.....	1
JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO.....	3
HIPOTESIS.....	5
OBJETIVO.....	5
OBJETIVOS PARTICULARES.....	5
CAPITULO 1	
1. ANTECEDENTES	6
1.1 Contaminación del agua subterránea	6
1.2 Problemática en el estado de Guanajuato originada por sílice, arsénico y flúor en agua potable	7
1.3 Problemática originada por sílice en el agua.....	8
1.4 Problemática originada por arsénico y flúor en el agua.....	9
1.5 Tecnologías para la remoción de sílica hidratada, arsénico y fluoruro.....	10
1.6 Proceso de electrocoagulación.....	11
1.6.1 Mecanismos y reacciones principales de la EC	12
1.6.2 Teoría de la remoción de arsénico por EC.....	13
1.6.3 Teoría de la remoción del ion fluoruro por EC	14
1.7 Reactores empleados en la electrocoagulación.....	14
1.8 Parámetros que afectan al proceso de electrocoagulación	16
1.8.1 Efecto del material del electrodo	16
1.8.2 Efecto del pH	16
1.8.3 Efecto de la densidad de corriente	19
1.8.4 Efecto del flujo.....	19

1.8.5 Efecto del tiempo de residencia	19
1.9 La ley de Faraday	20
1.10 Caracterización espectroscópica de los flóculos de aluminio.	20
1.11 Estimación de costos y eficiencias	22
CAPITULO 2	
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.1 Soluciones.....	23
2.2 Metodología.....	24
2.2.1 Análisis Físicoquímico de la muestra problema.	24
2.2.2 Estudios de electrólisis.	24
2.2.3 Proceso de Coagulación-Floculación	26
2.2.4 Caracterización de los flóculos por técnicas espectroscópicas	27
CAPITULO 3	
3. DISCUSION Y RESULTADOS.....	Error! Bookmark not defined.
3.1 Remoción de contaminantes por EC	29
3.2 Consumos de energía, eficiencias y costos de la EC	34
3.3 Caracterización espectroscópica de los flóculos de aluminio.....	36
4. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	42
5. REFERENCIAS	43

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Contaminación de los acuíferos de México (INEGI;SEMARNAT 2010).....	7
Figura 1.2 Modelos de sílice a) monomérico y b) amorfo.....	9
Figura 1.3 Esquema de reacciones típicas durante el tratamiento de electrocoagulación (Holt <i>et al.</i> , 2005).....	12
Figura 1.4 Reactores electroquímicos empleados en la electrocoagulación (García et al., 2017).....	15
Figura 1.5 Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema agua-aluminio a 25°C, 1 bar y 10 ⁻⁶ M.....	17
Figura 1.6 Diagrama de equilibrio potencial pH para el sistema agua-aluminio a 25°C (Pourbaix, 1974).....	18
Figura 2.1 Reactor electroquímico multietapas.....	25
Figura 2.2 Sistema hidráulico empleado para el estudio de Electrocoagulación.....	26
Figura 2.3 Sistema empleado para la prueba de jarras.....	26
Figura 2.4 Maduración de los flóculos en vasos de precipitado con capacidad de 1L para análisis fisicoquímicos.....	27
Figura 3.1 Influencia de la hidrodinámica sobre la concentración residual de SiO ₂ y la dosis de aluminio teórica y experimental en el agua subterránea a diferentes densidades de corriente mostradas en la figura.....	29
Figura 3.2 Influencia de la hidrodinámica sobre la concentración residual de As, F ⁻ , SO ₄ ²⁻ y PO ₄ ³⁻ y la dosis de aluminio en el agua subterránea a diferentes densidades de corriente mostradas en la figura.....	31
Figura 3.3 Micrografías de flóculos de aluminio generado por electrodisolución a diferentes densidades de corriente mostradas en la figura y una velocidad lineal constante de 1.82 cm s ⁻¹	34
Figura 3.4 Difractogramas de los flóculos de aluminio mediante FRX, a diferentes condiciones de densidad de corriente e hidrodinámicas mostradas en la figura.....	37

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Caracterización fisicoquímica del agua de pozo profundo.....	23
Tabla 2.2 Dimensiones de reactor electroquímico multietapas.....	24
Tabla 3.1 Concentraciones residuales de sílice, arsénico, fluoruro, sulfatos, fosfatos, dosis de aluminio teórico, pH, conductividad, potencial de celda y consumo de energía. Composición inicial del agua subterránea: sílice hidratada 42 mg L ⁻¹ , arsénico 40 µg L ⁻¹ , fluoruro 7.3 mg L ⁻¹ , sulfato 57 mg L ⁻¹ , fosfato 0.26 mg L ⁻¹ , dureza 9.8 mg L ⁻¹ , alcalinidad 31.3 mg L ⁻¹ , pH 8.02 y conductividad 605 S cm ⁻¹	31
Tabla 3.2 Costos de aluminio residual y experimental, potencial de celda, consumos de energía, peso del coagulante electrogenerado, potencia de la bomba y costos total de operación obtenidos a las condiciones de densidad corriente y velocidad de flujo lineal media aplicados en el proceso de EC.....	32
Tabla 3.3 Composición másica y atómica de los flóculos de aluminio mediante EDA-X, a diferentes condiciones de densidad de corriente e hidrodinámicas mostradas en la tabla.....	35
Tabla 3.4 Composición elemental de los flóculos de aluminio mediante FRX, a diferentes condiciones de densidad de corriente e hidrodinámicas mostradas en la tabla.....	36

INTRODUCCION

De manera natural el agua subterránea contiene algunos elementos contaminantes debido a que los acuíferos son altamente ricos en sales disueltas o por la erosión natural de ciertas formaciones rocosas. La silica hidratada, el arsénico total y el ion y fluoruro son sustancias que se encuentran presentes en cuerpos de agua, para el caso del arsénico, este se suele encontrar en concentraciones que exceden lo permitido por la norma oficial mexicana ($<0.25 \text{ mg L}^{-1}$), mientras que el fluoruro también suele estar en concentraciones que sobrepasan lo permitido por la misma legislación ($< 1.5 \text{ mgL}^{-1}$). Es importante mencionar, que la Organización Mundial de la Salud establece una recomendación para arsénico ($< 10 \text{ mg L}^{-1}$) diferente a la nacional. Por otro lado, para el caso de la silica hidratada no existe una norma como tal, sin embargo, se cuenta con una recomendación que sugiere un límite $< 12 \text{ mg L}^{-1}$ (NMX-AA-075-1982).

La contaminación de agua subterránea por sustancias como la silica hidratada (SiO_2), arsénico (As) y fluoruro (F^-) se ha convertido en un problema de interés mundial, debido a las afecciones en la salud humana y en el medio ambiente.

El silicio se encuentra en cierto grado en todos los suministros de agua natural, generalmente, como sílice disuelta (SiO_2) o como pequeñas partículas de silicato suspendido (Furnas et al., 1992), y depende en gran medida de ciertas zonas en el país debido al suelo local a través de la erosión generada y actividad volcánica. La sílice como agente contaminante en el agua genera una variedad de afecciones a la salud humana, entre las que destacan fibrosis en el tejido pulmonar, cáncer en los pulmones comúnmente llamado Silicosis ocasionado por silicio cristalino, enfermedades renales. Además, la sílice también presenta daños a las redes de distribución de agua, por el incrustamiento de ésta en las tuberías, originando fracturación y fugas; mientras que en la industria, el SiO_2 también genera incrustaciones en diversas operaciones unitarias, provocando serias afectaciones en intercambiadores de calor.

La exposición a arsénico por contaminación de aguas subterráneas puede traer efectos crónicos a la salud como: Distintos tipos de dermatosis, pérdida de cabello, enfermedades vasculares como la denominada enfermedad de pie negro, cáncer de piel, de pulmón y gastrointestinal. Al igual que el arsénico, la presencia de flúor en aguas subterráneas se atribuye a la disolución de minerales, así como a la influencia de actividades antropogénicas. Las descargas de aguas residuales de industrias manufactureras de vidrio, de fertilizantes, de semiconductores, industrias cerámicas, acereras y galvanoplásticas (Hu, C et al., 2005; Khatibikamal et al., 2010), son efluentes que tienen gran cantidad de ion fluoruro que impactan directamente al medio ambiente. La presencia de flúor como un ion inorgánico es reconocido como constituyente esencial en la dieta humana ya que previene problemas dentales en una concentración menor a 1 mg L^{-1} pero a concentraciones mayores a 1.5 mg L^{-1} puede ocasionar diferentes problemas crónicos a la salud (Ozsvath et al.,

2009): Fluorosis dental, osteoporosis, artritis, huesos quebradizos, cáncer, infertilidad, Alzheimer, desorden tiroideo, entre otras.

Las aguas subterráneas del estado de Guanajuato se caracterizan por poseer altas concentraciones de sílice hidratada. Un análisis efectuado sobre muestras estudiadas en diversas investigaciones, revelan un predominio (un 80%) de aguas con concentraciones de entre 50 y 120 mg L⁻¹ de sílice hidratada. Por otra parte, estudios recientes en aguas subterráneas, han reportado disoluciones de arsénico en un intervalo de concentración del orden de un 1 mg L⁻¹ (Cano-Aguilera et al., 2008) y disoluciones de flúor en una concentración de 5mg L⁻¹ (Sandoval et al., 2014). El arsénico y flúor han presentado una gran movilidad y ha sido identificado en varias superficies cercanas a pozos. Tales concentraciones, sobrepasan el límite permisible de arsénico (0.025 mg L⁻¹) y flúor (1.5 mg L⁻¹), de acuerdo a lo establecido en la modificación de Norma Oficial Mexicana.

La electrocoagulación (EC) ha demostrado ser un proceso eficaz y específico en la remoción de As y F presentes en agua subterránea. En el proceso de electrocoagulación se llevan a cabo los mecanismos de formación de hidróxidos metálicos, a partir de la disolución anódica del aluminio. En dichos mecanismos se presenta la electrólisis del agua debido a la formación de pequeñas burbujas de oxígeno (O₂) e hidrógeno (H₂) en el seno del cátodo (Mameri *et al.*, 1998).

En este trabajo se estudió la eliminación simultánea de sílice hidratada, arsénico y flúor de agua subterránea mediante EC utilizando aluminio como electrodos de sacrificio. Se empleó un reactor electroquímico en modo continuo con un apilamiento de electrodos en cascada, abierto a la atmósfera para favorecer la liberación de gases. En dicho sistema se evaluó el efecto de la densidad de corriente y la hidrodinámica sobre el rendimiento de la remoción de estas sustancias.

JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El problema de sobreexplotación de acuíferos en el estado de Guanajuato se agudiza debido a la baja eficiencia en el uso del recurso y a la contaminación de las fuentes de abastecimiento, ocasionando una disminución en la disponibilidad y un impacto ambiental en la salud. Debido a las zonas volcánicas y a los procesos naturales como la lixiviación y erosión de formaciones rocosas, el agua subterránea contiene algunos elementos contaminantes, tales como: la sílice, arsénico y flúor, sin embargo, su presencia en concentraciones mayores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ y 1.5mg L^{-1} (límites permisibles establecidos por Organización Mundial de la Salud (OMS)) respectivamente, constituyen un riesgo potencial a la salud pública.

El estado de Guanajuato cuenta con 12, 597 pozos activos de los cuales 84% es de uso agrícola, 13% para uso en el abastecimiento público y 3% en el uso industrial, estudios aseveran que hay 2 mil 500 pozos contaminados, de los cuales la mitad es para uso agrícola, mientras que aproximadamente el 75% de las personas hace uso del agua subterránea para beber (CONAGUA, 2010). Estudios recientes en aguas subterráneas, han reportado silica hidratada en concentraciones de entre $40\text{-}120 \text{mg L}^{-1}$, mientras que el arsénico y el fluoruro están presentes en concentraciones entre $40\text{-}134 \mu\text{g L}^{-1}$ y $2.5\text{-}5.5 \text{mg L}^{-1}$, respectivamente (Guzmán et al., 2016; Sandoval et al., 2018).

Una ingesta de agua con concentraciones de As mayores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ produce la enfermedad de Pie Negro, lesiones cerebrales, enfermedades óseas, diabetes, pigmentación, queratosis, náuseas y cáncer en la piel, riñones, pulmones, vejiga y próstata (Sariñana et al., 2017; Sarkar y Paul, 2016), y la presencia de fluoruro en concentraciones que exceden 1.5mg L^{-1} producen fluorosis dental y ósea, y en concentraciones más elevadas pueden ceder a enfermedades en riñones, pulmones, hígado, cerebro, tiroides, etc. (Vasudevan et al., 2011). Pese a que la presencia de sílice en forma cristalina, así como la silica hidratada presente en el agua potable no se encuentra regulada ni controlada es importante señalar sus efectos dañinos a la salud como silicosis, bronquitis crónica, enfermedad pulmonar crónica y cáncer de pulmón), así, también daños en redes de tuberías, incrustaciones y ensuciamientos en equipos de la industrial

Entre todas las tecnologías del agua, los procesos físico-químicos son las tecnologías más utilizadas, debido a que han sido ampliamente estudiadas y aplicadas desde hace siglos para hacer que el agua sea potable y adecuada para el consumo humano, en este contexto, la electrocoagulación (EC) es una tecnología electroquímica con un amplio rango de aplicación que puede reducir de manera efectiva la presencia de varios contaminantes del agua desde metales pesados hasta contaminantes orgánicos persistentes. En el proceso de EC consiste en la generación *in-situ* de un coagulante mediante la disolución anódica de un metal, a partir del cual se llevan a cabo los mecanismos de formación de hidróxidos metálicos, que desestabilizaran las

partículas finas y dispersas, aniones y cationes contenidos en el agua. En dichos mecanismos se presenta la electrólisis del agua debido a la formación de pequeñas burbujas de oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) en el seno del cátodo (Mameri *et al.*, 1998).

A tenor de lo mencionado, la novedad de este trabajo radica en el estudio de la eliminación simultánea de sílice hidratada, arsénico y flúor contenidos en agua subterránea mediante EC, empleando un reactor electroquímico en modo continuo con un apilamiento de electrodos en cascada, abierto a la atmósfera para favorecer la liberación de gases, utilizando aluminio como electrodos de sacrificio. En dicho sistema se evaluó el efecto de la densidad de corriente y la hidrodinámica sobre el rendimiento de la remoción.

HIPOTESIS

La correcta caracterización de las condiciones hidrodinámicas y de densidad de corriente a aplicar en el reactor de electrocoagulación favorecerán la remoción de la silica hidratada, el arsénico total, y el fluoruro contenidos en agua de pozo profundo.

OBJETIVO

Caracterizar un reactor de electrocoagulación para la remoción de silica hidratada, arsénico total, y fluoruro contenido en agua de pozo profundo de la Zona Bajío empleando aluminio como electrodos de sacrificio.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar la hidrodinámica y densidad de corriente a aplicar el reactor de electrocoagulación para la remoción de silica hidratada, arsénico total, y fluoruro contenido en agua de pozo profundo.
- Estudiar la eficiencia de remoción simultanea de silica hidratada, arsénico total, y fluoruro..
- Caracterización de los flóculos por diferentes técnicas espectroscópicas; SEM, XRD, FRX y FTIR.
- Establecer la viabilidad del proceso desde el punto de vista técnico y económico para poder plantearse como una alternativa real de tratamiento.

Capítulo 1. ANTECEDENTES

1.1 Contaminación del agua subterránea

La contaminación es uno de los principales problemas que enfrentan los acuíferos en México. Si bien es cierto que las aguas subterráneas suelen ser más difíciles de contaminar que las superficiales, cuando esta contaminación se produce, es más costosa y difícil de eliminar.

La calidad del agua es un factor determinante de la salud pública y de los ecosistemas, la cual restringe la oferta de agua y su distribución potencial para los diferentes usos. El agua está asociada a la transmisión de enfermedades que afectan la salud humana, ya sea por ingestión directa o mediante la contaminación de los alimentos, por lo que su calidad está absolutamente relacionada con la calidad de vida de la población.

En México los problemas de calidad del agua son severos y tienen un fuerte rezago en su atención comparados con los relativos a la cantidad y a la provisión de servicios a la población. El monitoreo de la calidad del agua es un proceso que debe ser eficaz, regulado y actualizado. De la misma manera, la evaluación de la calidad del agua es indispensable para poder orientar esfuerzos que favorezcan su reutilización. Los recursos hídricos del país están enfrentados a graves problemas de contaminación, la calidad del agua está por debajo de los límites permisibles para la salud humana, tanto las aguas superficiales como las subterráneas.

A finales del año 2000 la CNA informaba se ha detectado que 80% de los acuíferos contienen agua de buena calidad. Se han identificado 40 acuíferos con cierta degradación en su calidad por actividades antropogénicas o por causas de origen natural. Asimismo, es importante destacar que más allá de cuál sea el indicador de la calidad, en México el agua es reutilizada en grandes cantidades y, aunque 94% del agua que se suministra a las poblaciones recibe por lo menos desinfección, sólo 23% de los que se colecta recibe tratamiento para mejorar su calidad antes de ser reutilizada o retornada a un cuerpo de agua.

INEGI y SEMARNAT revelaron mediante un informe que en el país al menos 20 estados enfrentan contaminación del agua (Figura 1.1), misma que es suministrada a la población a pesar de no cumplir con los estándares adecuados para el consumo humano.

De manera natural el agua subterránea puede estar contaminada con el propio subsuelo, ya que elementos inorgánicos como flúor, arsénico y silica hidratada se encuentran presentes en las rocas del subsuelo y como producto de la actividad volcánica, los cuales a altas concentraciones rebasando los límites máximos permitidos en la Norma Oficial Mexicana 127, y los límites máximos permitidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS), no pueden ser eliminados a través de la cloración y procesos caseros.

El problema radica principalmente en que los gobiernos de los estados suministran esta agua para el consumo humano y la están llamando agua potable por el simple hecho de clorarla y entubarla, pero este proceso no es suficiente para eliminar o disminuir los elementos contaminantes que contiene. El estudio revela que los principales estados que enfrentan esta problemática son Guanajuato, Baja California, Durango, Zacatecas, San Luis Potosí, Chiapas, Hidalgo, Jalisco, entre otras entidades federativas.



Figura 1.1. Contaminación de los acuíferos de México (INEGI;SEMARNAT 2010).

1.2 Problemática en el estado de Guanajuato originada por sílice, arsénico y flúor en agua potable

El estado de Guanajuato cuenta con 12, 597 pozos activos de los cuales 84% es destinado para uso agrícola, 13% para uso en el abastecimiento público y 3% en el uso industrial, estudios aseveran que hay 2 mil 500 pozos contaminados, de los cuales la mitad es para uso agrícola. El 60% de la población de la ciudad de Guanajuato es abastecida por agua de pozos, con más de 20 años operando, el abatimiento del nivel piezométrico ha sido considerable, aunado a la actividad minera de la región que favorece la lixiviación ácida de metales pesados y otros minerales contenidos en altas concentraciones en los jales la concentración de elementos tóxicos como el sílica hidratada, arsénico y flúor haya ido en aumento en años recientes. Y no sólo en los pozos que abastecen a la ciudad, sino también en algunos pozos que surten a comunidades rurales.

Las aguas subterráneas del estado de Guanajuato se caracterizan por poseer altas concentraciones de sílica hidratada. Un análisis efectuado sobre muestras estudiadas en diversas investigaciones, revelan un predominio (un 80%) de aguas con concentraciones de entre 50 y 120

mg L⁻¹ de SiO₂. Por otra parte, estudios recientes en aguas subterráneas, han encontrado disoluciones de arsénico en un intervalo de concentración del orden de un 1 mg L⁻¹ (Cano-Aguilera et al., 2008) y disoluciones de flúor en una concentración de 5mg L⁻¹ (Sandoval et al., 2014). El arsénico y flúor han presentado una gran movilidad y ha sido identificado en varias superficies cercanas a pozos. Tales concentraciones, sobrepasan el límite permisible de arsénico (0.025 mg L⁻¹) y flúor (1.5 mg L⁻¹), de acuerdo a lo establecido en la modificación de Norma Oficial Mexicana.

La sílice hidratada (SiO₂) es uno de los principales causantes de la corrosión de las tuberías y sistemas de conducción. Esto se debe, principalmente, a que valores de pH inferiores a 9, la sílice monomérica presenta una solubilidad muy limitada (125-180 mg SiO₂ L⁻¹) y tiende a polimerizarse si se excede de estas concentraciones, dando lugar a formas insolubles que precipitan fácilmente en formas de sílice oligomérica amorfa o sílice coloidal.

1.3 Problemática originada por sílice en el agua.

El óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio (SiO₂) es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Este compuesto ordenado espacialmente en una red tridimensional (cristalizado) forma el cuarzo y todas sus variedades. Es un mineral muy duro que interviene en la formación de casi todas las rocas y es el constituyente principal de arenas, areniscas, cuarzos, etc. El 60% de la corteza terrestre está formada por sílice, encontrándose de manera natural en tres formas:

- Cristalizada: Cuarzo, Tridimita, Cristobalita.
- Criptocristalina: Calcodinia, Tripoli, Pedernal.
- Amorfa: Sílice coloidal, Gel de Sílice, Ópalo.

Se encuentra presente en la mayoría de las fuentes naturales de abastecimiento de agua en un intervalo de 20 a 60 ppm, sin embargo, en algunos lugares (p.ej. México) el contenido de sílice en aguas naturales puede alcanzar los 100 ppm (Koo *et al.*, 2001).

Todas las aguas naturales contienen alguna cantidad de sílice soluble y muchas fuentes de suministro contienen sílice suspendida o coloidal. La forma hidratada del sílice disuelto es el ácido orthosilícico (Si(OH)₄) (también llamado sílice reactivo o monomérico), la solubilidad del sílice en agua es de 150-180 ppm dependiendo de la química del agua. La presencia de ácido orthosilícico se puede deber a la disolución de cuarzo o sílice amorfo (Ecuación 1.1) en agua; la reacción se puede representar mediante la siguiente reacción (Sheikholeslami *et al.*, 2001):



Los depósitos de sílice amorfo y sílice sólido son compuestos que tienen una relación de dos moles de oxígeno por uno de silicio (b), sin embargo cuando está disuelto en agua el modelo $(\text{SiO}_2)_n$ es improbable.

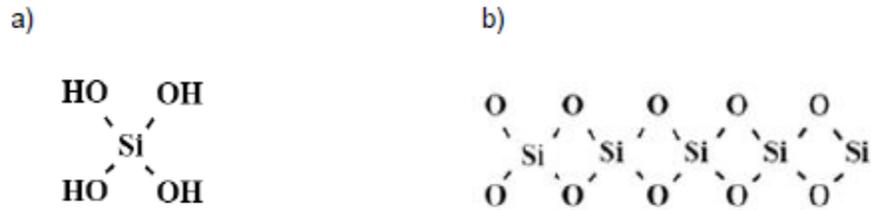


Figura 1.2 Modelos de sílice a) monomérico y b) amorfo.

El silicio se encuentra en cierto grado en todos los suministros de agua natural, generalmente, como sílice disuelta (SiO_2) o como pequeñas partículas de silicato suspendido (Furnas et al., 1992), y depende en gran medida de ciertas zonas en el país debido al suelo local a través de la erosión generada y actividad volcánica. La sílice como agente contaminante en el agua genera una variedad de afecciones a la salud humana, entre las que destacan fibrosis en el tejido pulmonar, cáncer en los pulmones comúnmente llamado Silicosis ocasionado por silicio cristalino, enfermedades renales, afecciones al sistema inmunitario entre otras.

1.4 Problemática originada por arsénico y flúor en el agua.

La exposición a arsénico por contaminación de aguas subterráneas puede traer efectos crónicos a la salud como: Distintos tipos de dermatosis, pérdida de cabello, enfermedades vasculares como la denominada enfermedad de pie negro, cáncer de piel, de pulmón y gastrointestinal.

Al igual que el arsénico, la presencia de flúor en aguas subterráneas se atribuye a la disolución de minerales, así como a la influencia de actividades antropogénicas. Las descargas de aguas residuales de industrias manufactureras de vidrio, de fertilizantes, de semiconductores, industrias cerámicas, acereras y galvanoplásticas (Hu, C et al. 2005; Khatibikamal et al., 2010), son efluentes que tienen gran cantidad de ion fluoruro que impactan directamente al medio ambiente. La presencia de flúor como un ion inorgánico es reconocido como constituyente esencial en la dieta humana ya que previene problemas dentales en una concentración menor a 1 mg L^{-1} pero a concentraciones mayores a 1.5 mg L^{-1} puede ocasionar diferentes problemas crónicos a la salud (Ozsvath et al., 2009): Fluorosis dental, osteoporosis, artritis, huesos quebradizos, cáncer, infertilidad, Alzheimer, desorden toroideo, entre otras.

1.5 Tecnologías para la remoción de sílice hidratada, arsénico y fluoruro.

En la práctica, la remoción de sílice es usualmente parte de un proceso de ablandamiento con cal-bicarbonato sódico, en el proceso de ablandamiento, la concentración de sílice será reducida por la precipitación del hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), obteniendo como producto de la remoción serpentita ($\text{MgO}+2(\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O})$) sin embargo, solo se logra un 50% de la remoción en la concentración de sílice mediante este proceso (Roques et al., 1996; Gabelich et al., 2007). El estudio de la eliminación de la sílice utilizando procesos de coagulación-ultrafiltración en línea óptima ha reportado un 55% de remoción de sílice. Su eliminación también ha sido estudiada por coprecipitación de hidróxido de aluminio, soportado por la turbidez y la concentración de sílice (Chen et al., 2008), al igual que coagulación-precipitación con hidróxidos metálicos (Bremere, et al., 2000; Maheshwari, 2006; Semiat et al., 2003; Sheikholeslami et al., 2001), y coagulación-ultrafiltración de membrana (Cheng et al., 2009; Den y Wang, 2008), intercambio aniónico (Ali et al., 2004).

Del mismo modo, se han desarrollado diferentes tecnologías para disminuir las concentraciones de arsénico y flúor en el agua potable y mejorar su calidad, tales como; precipitación, intercambio iónico, adsorción, proceso de membrana (ósmosis inversa), nanofiltración y tecnología electroquímica, incluyendo electrocoagulación, electroflotación y oxidación electroquímica (Ozsvath et al., 2009). Las principales ventajas y limitaciones de estas técnicas se han revisado en detalle en algunos trabajos de investigación (Chen et al., 2008; Rubio et al., 2008). El método más utilizado para eliminar el flúor y el arsénico se basa en la precipitación-floculación empleando sales de hierro y aluminio, aunque el contraíón consume el 50% de coagulante (Flores et al., 2013). Esta técnica se ha vuelto popular debido a su bajo costo y porque puede llevarse a cabo a escala doméstica. Sin embargo, las cantidades sustanciales de lodo resultan en un problema de gestión de residuos. Estos hechos han hecho que la coagulación química sea menos aceptable en comparación con otros procesos.

Estudios recientes por parte de nuestro grupo de investigación han demostrado que el proceso de electrocoagulación (EC) es conveniente y eficaz en la remoción simultánea de arsénico y fluoruro contenidos en agua subterránea, utilizando ánodos de aluminio como electrodos de sacrificio (Guzmán et al., 2016; Sandoval et al., 2018). En estas investigaciones, la concentración residual de arsénico y fluoruro cumple con los estándares de la OMS, sin embargo dichas investigaciones han presentado una escasa eliminación de sílica hidratada y algunos iones como es el caso de los sulfatos en las muestras de agua, debido a una limitación en la dosis de aluminio electrogenerada, ya que la baja dosis de coagulante estuvo condicionada a las bajas densidades de corriente aplicadas ($5 \leq j \leq 7 \text{ mA cm}^{-2}$), a mayores densidades de corriente mayor producción de hidrógeno (presencia de burbujas dentro de los reactores de filtro cerrado) generando una ruptura en los agregados de aluminio, desfavoreciendo la eliminación de contaminantes. La novedad de esta investigación para la remoción simultánea de sílica hidratada, arsénico total y fluoruro, radica

en el uso de un nuevo reactor de electrocoagulación abierto a la atmósfera, propiciando la rápida liberación de burbujas de hidrógeno desde los electrodos hacia la atmósfera, evitando así, la ruptura de agregados, incluso a mayores densidades de corriente.

1.6 Proceso de electrocoagulación

La electrocoagulación (EC) es una técnica alternativa a la coagulación-floculación química convencional, consiste en la generación *in-situ* del coagulante por una electrodisolución de un ánodo de sacrificio, usualmente puede ser de aluminio o hierro, debido a la oxidación electrolítica del ánodo, que desestabilizan las especies químicas suspendidas o disueltas presentes en un medio acuoso, formando agregados y produciendo partículas sólidas que son menos coloidales y solubles. Este efecto se debe a la formación de componentes hidrofóbicos que se precipitan y/o flotan, los cuales pueden ser removidos fácilmente por algún método de separación de tipo secundario como son la filtración y la sedimentación (Holt et al., 2005; Eckenfelder et al., 1982; Mollah et al., 2001).

Por otra parte, en el cátodo se tiene la presencia de burbujas de hidrógeno gaseoso, las cuales ayudan a la flotación de las partículas floculadas que posteriormente son retiradas por métodos de separación secundarios.

En general, en el proceso de electrocoagulación intervienen tres etapas para la generación del coagulante *in-situ* (Mollah et al., 2004):

- Formación del coagulante por la oxidación electrolítica del ánodo metálico.
- Desestabilización de los contaminantes en forma de partículas en suspensión, emulsión y coloidal.
- Formación de floculos debida a la aglomeración de partículas contaminantes o adsorción

La Figura 1.3 muestra un esquema del proceso de electrocoagulación (Holt et al., 2005), donde el coagulante es producido por la electrodisolución del ánodo y la generación electrolítica de oxígeno e hidrógeno en forma de burbujas que es debida a la reacción de hidrólisis del agua tanto en el ánodo como en el cátodo respectivamente. Lo anterior tiene numerosas interacciones con el contaminante y otras especies iónicas presentes en el electrolito.

En resumen, el sistema combina tres procesos electroquímicos: i) la contribución de la diferencia de potencial eléctrico que causa una migración de iones y la reacción de oxidación y reducción de los electrodos, ii) La aglomeración de floculo de hidróxido de hierro o aluminio en la celda y, iii) la remoción de las impurezas y/o patógenos por la formación de complejos por atracción electrostática (Mill et al., 2000).

De acuerdo a lo anterior, el proceso de electrocoagulación ha llamado la atención por tener resultados positivos en la remoción de contaminantes de agua residual (Joffe et al., 2000; Chuanping et al., 2003), efluentes líquidos de diferentes procesos industriales (Koby et al., 2003;

Ping et al., 2005), una baja producción de lodos, fácil operación y no requerir el uso de agentes químicos (Rajeshwar y Ibanez, 1997).

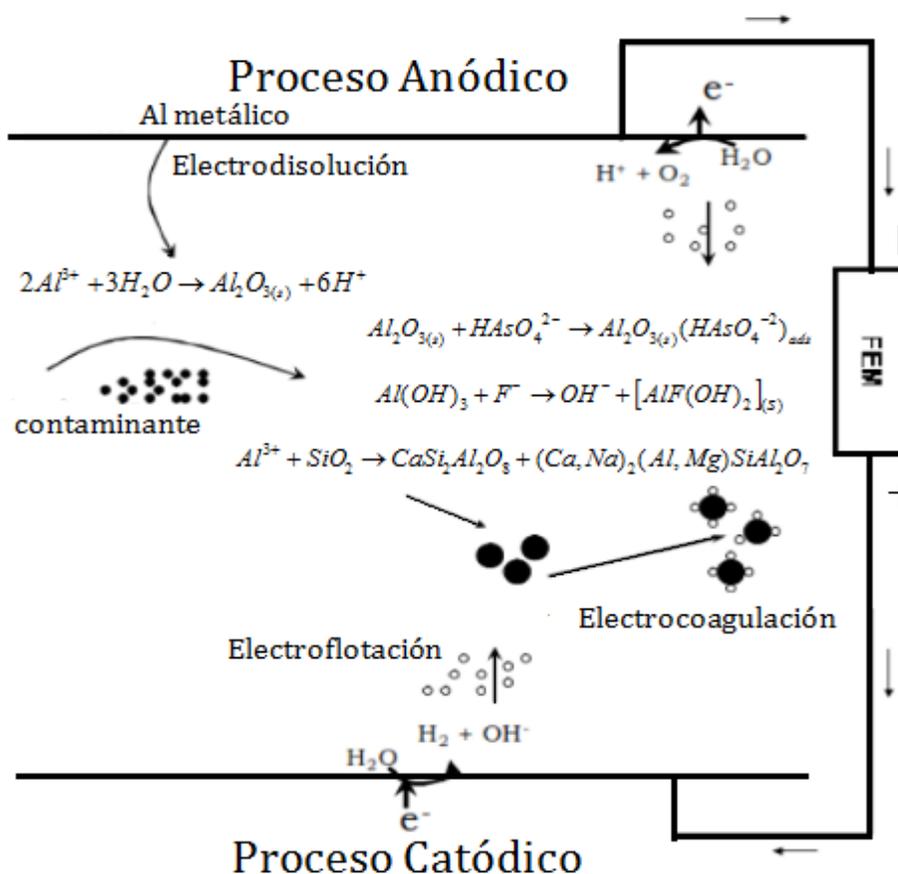


Figura 1.3 Esquema de reacciones típicas durante el tratamiento de electrocoagulación (Holt et al., 2005).

1.6.1 Mecanismos y reacciones principales de la EC

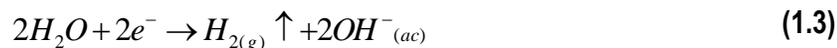
En el proceso de electrocoagulación se llevan a cabo los mecanismos de formación de hidróxidos metálicos, a partir de la disolución anódica del aluminio. En dichos mecanismos se presenta la electrólisis del agua debido a la formación de pequeñas burbujas de oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) en el seno del cátodo (Mameri et al., 1998).

Reacción en el ánodo de aluminio:

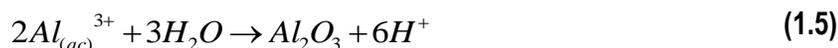
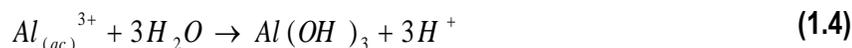


Se ha reportado altas eficiencias de hasta 100% de remoción debido a la disolución del cátodo de aluminio (Picard, et al., 2000).

Reacción en el cátodo de aluminio:



Los cationes de aluminio son transformados a especies poliméricas y forman precipitados de : 3 AlOH.

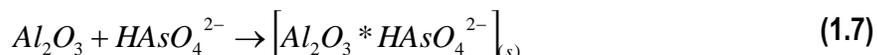


A pH neutro (~7) las especies predominantes de aluminio son: Al(OH)₃ y Al₂O₃ las cuales interactúan con los contaminantes para formar flóculos más grandes (Hering et al., 2002; Pourbaix et al., 1974).

1.6.2 Teoría de la remoción de arsénico por EC

Dos especies de arsénico a pH neutro se encuentran en aguas subterráneas; arsenito, As (III), como H₃AsO₃, y arseniato, As (V), como aniones HAsO₄²⁻ y H₂AsO₄.

El mecanismo de eliminación de arsénico se lleva a cabo mediante una reacción de adsorción, donde los flóculos de aluminio adsorben el ion arseniato de acuerdo con las siguientes ecuaciones.



La eficiencia de eliminación de arsénico, es con frecuencia mucho mejor para el arsenato (As (V)) que para el arsenito (As (III)), esto se debe a que las especies As (V) presentan carga negativa siendo mas propensas a ser adsorbidas por los flóculos de aluminio. Mientras que las especies As (III) predominan en el agua subterránea anaeróbica, por lo que el arsenito necesita oxidarse a arseniato, y esto se puede lograr típicamente mediante la adición de una cantidad de hipoclorito, que se usa con fines de desinfección (1 mg L⁻¹).

1.6.3 Teoría de la remoción del ion fluoruro por EC

El mecanismo de eliminación de fluoruro por EC se lleva a cabo a través de una coprecipitación electroquímica de complejos de fluoroaluminio (véase la ecuación 1.8) y mediante una reacción de sustitución química (ecuación 1.9).



Donde se sugiere que el fluoruro reemplaza un grupo hidroxilo de los agregados de aluminio, dándose así el mecanismo de remoción en la superficie del floculo.

1.7 Reactores empleados en la electrocoagulación.

El diseño del reactor electroquímico es una etapa indispensable para alcanzar la máxima eficiencia en el proceso de electrocoagulación. Actualmente no se cuenta con una metodología definida para el diseño y construcción de un reactor de electrocoagulación. Sin embargo, se cuentan con aspectos de naturaleza física y química que garantizan un buen desempeño y construcción del equipo (Rajeshwar et al., 1997; Mollah et al., 2001; Holt *et al.*, 1999).

Los reactores de electrocoagulación pueden clasificarse, en primera instancia, como reactores por lotes o reactores de flujo continuo. La selección del sistema depende, en gran medida, de las características del contaminante, así como de la cantidad de agua residual a tratar.

Uno de los reactores mas comunes y ampliamente usado en el proceso de EC es el reactor discontinuo con electrodos de placa (Figura 1.4a). Los electrodos se sumergen en la solución, y el efluente se agita convencionalmente para ser homogeneizado. Una variación de la celda discontinua típica se ve presente en el reactor cilíndrico de electrodos internos concéntricos (Figura 1.4b). Estos electrodos (ánodo y cátodo) presentan una forma de cilindro y se colocan uno dentro del otro (Nuñez et al., 2011; Zewail et al., 2014). Otra característica es que el electrodo interno puede ser reemplazado por una varilla metálica (Lakshmanan et al., 2010).

Una variación del reactor cilíndrico fue reportada por Un y colaboradores en el 2017, donde el ánodo es un electrodo cilíndrico pero el cátodo consiste en un impulsor giratorio con dos palas metálicas para homogeneizar mecánicamente la solución y evitar que las partículas se instalen en el reactor durante la EC (Figura 1.4c). Sin embargo, otros reactores electroquímicos también se han aplicado en procesos de EC, como se muestra en la Figura 1.4. Otro reactor electroquímico utilizado considerablemente para EC es el típico celda filtro-prensa (Figura 1.4d). Se han logrado

mayores eficiencias de eliminación usando este tipo de reactor electroquímico para tratar soluciones que contienen metales, contaminantes orgánicos e inorgánicos no metálicos respecto a la celda discontinua abierta convencional con electrodos de placa (Figura 1.4a) (Lacasa et al., 2011; Zhang et al., 2013; Eiband et al., 2014). Otros sistemas novedosos empleados para la EC son los reactores continuos con electrodos de tornillo giratorio (Figura 1.4e). Estos se han utilizado para tratar aguas residuales de suero de queso (Un et al., 2014) y aguas subterráneas (Hamdan et al., 2014). Estas celdas están diseñadas con una sección simétrica para favorecer la distribución de velocidad uniforme del líquido que fluye alrededor de una varilla como ánodo de sacrificio con un cátodo helicoidal, y ambos electrodos se colocan en el centro del reactor electroquímico (con o sin rotación).

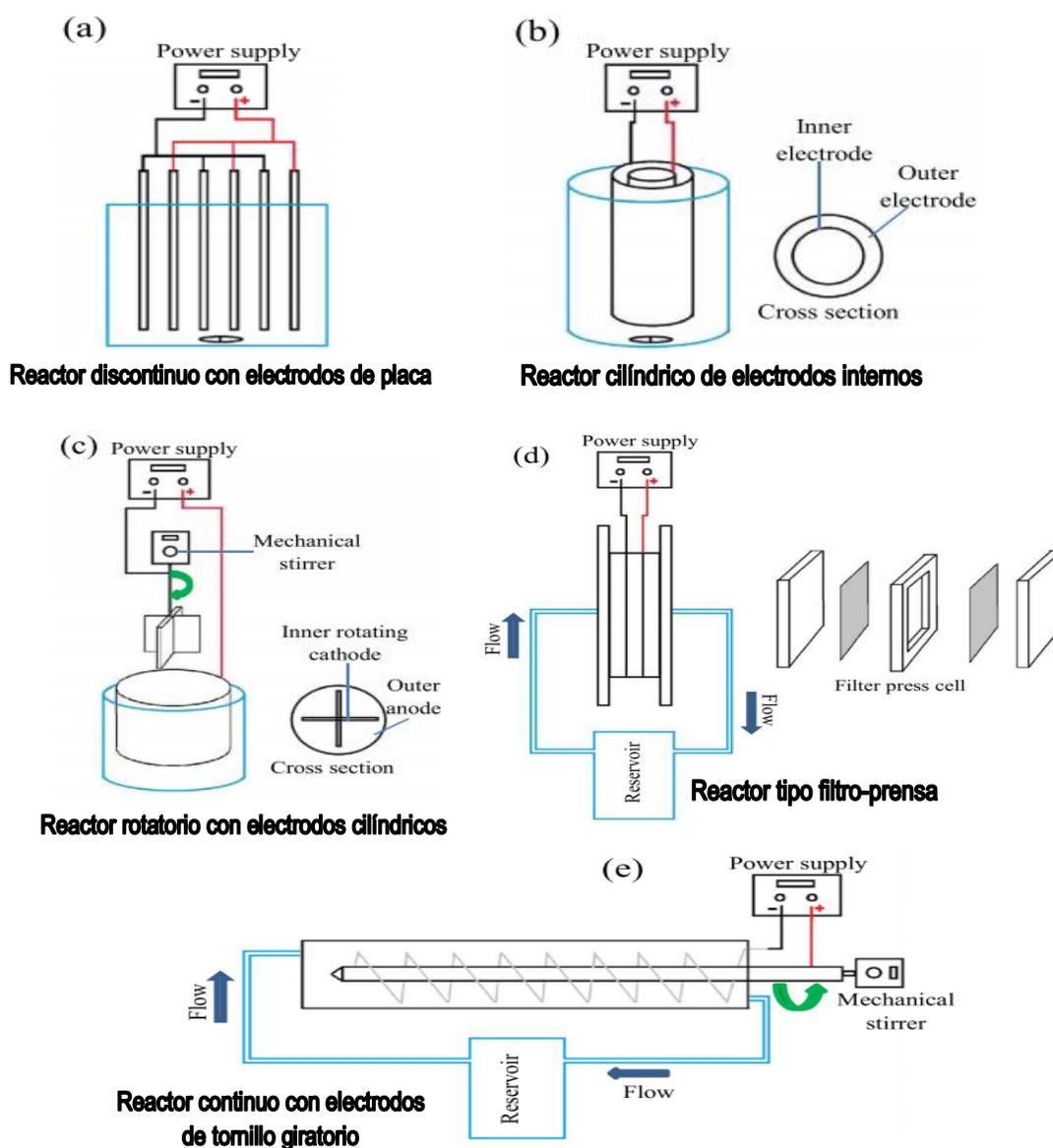


Figura 1.4 Reactores electroquímicos empleados en la electrocoagulación (García et al., 2017).

1.8 Parámetros que afectan al proceso de electrocoagulación

1.8.1 Efecto del material del electrodo

La elección del material del electrodo es uno de los parámetros de control de la EC que no solo afecta el rendimiento y la eficiencia del proceso, sino que también está asociado al costo. En el caso de la eficiencia de la EC, la disolución anódica, el porcentaje de contaminante eliminado y el coagulante requeridos son parámetros que juegan un papel importante. Estos están directamente asociados a las especies metálicas iónicas que se liberan. En este contexto, se prefieren los coagulantes iónicos con valencia de mayor carga debido a su mayor compresión eléctrica de doble capa que mejora la coagulación de los contaminantes. Normalmente, los electrodos de aluminio y hierro se utilizan debido a las propiedades de coagulación de los iones multivalentes (Pearse et al., 2003). Sin embargo, otra característica es que las sales de cloruro de aluminio y hierro son los coagulantes más utilizados y los más aceptados convencionalmente en el tratamiento del agua de coagulación (Verma et al., 2012). Además, estos materiales también son preferidos por su fácil disponibilidad, su bajo costo y sus altas velocidades de electrodisolución.

1.8.2 Efecto del pH

El pH de la solución juega un papel importante en los mecanismos que involucran la coagulación química y EC de los contaminantes (Lee et al., 2014; Chen et al., 2008). Los mecanismos principales que ocurren en la eliminación de los contaminantes son: complejación, neutralización de carga, atrapamiento, adsorción y / o la combinación de ellos (Moreno et al., 2007; Jarvis et al., 2004). El predominio de cada mecanismo depende de la naturaleza contaminante, el tipo de coagulante y su dosis, sin embargo, el pH y otros efectos de la matriz del agua también pueden influenciar de manera representativa en el rendimiento de la CE (Matilainen et al., 2010).

1.8.2.1 Diagramas de Pourbaix del sistema Al-H₂O

El coagulante en solución presenta diferentes especies en equilibrio dependiendo del pH: la especie iónica del metal, los complejos de hidróxido monoméricos y los complejos de hidróxido poliméricos. La distribución de estas especies en función del pH suele presentarse al utilizar la relación entre el valor negativo de la expresión de la concentración del logaritmo en función del pH (Barrera-Díaz et al., 2003; Gregory et al., 2003), lo que proporciona información valiosa sobre la distribución de estas especies en equilibrio (Verma et al., 2012). Por ejemplo, las especies en condiciones altamente alcalinas para ánodos de aluminio y hierro son Al(OH)_4^- y Fe(OH)_4^- , respectivamente. Las condiciones de pH varían significativamente las propiedades fisicoquímicas de los coagulantes, tales como: (i) la solubilidad de los hidróxidos metálicos, (ii) la conductividad eléctrica de los hidróxidos metálicos y (iii) el tamaño de las partículas coloidales de los complejos coagulantes (Vasudevan et al., 2011; Ganesan et al., 2013). Por lo tanto, se prefieren medios neutros y alcalinos para la coagulación.

En el caso exclusivo del uso de ánodos de aluminio, el efecto de los iones de Al^{3+} tiene una influencia significativa sobre el mecanismo del contaminante, de tal forma que el pH es un factor sensible en la formación de flóculos de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cabe recordar que la solubilidad del aluminio depende del pH y por ende, la formación de especies de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s) ocurre a pH entre 6 y 8, mientras que a pH de 9 predomina la especie de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Mameri *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2002). En la Figura 1.5, se muestra un diagrama de potencial en función del pH para la de formación de especies utilizando electrodos de aluminio. Se ha reportado que la eficiencia de remoción de los contaminantes puede decrecer de 90 a 75% cuando el pH final es mayor a 8. Esto es atribuido primeramente a la formación de AlO_2 soluble que se obtiene a pH altos (Emamjomeh y Sivakumar, 2009).

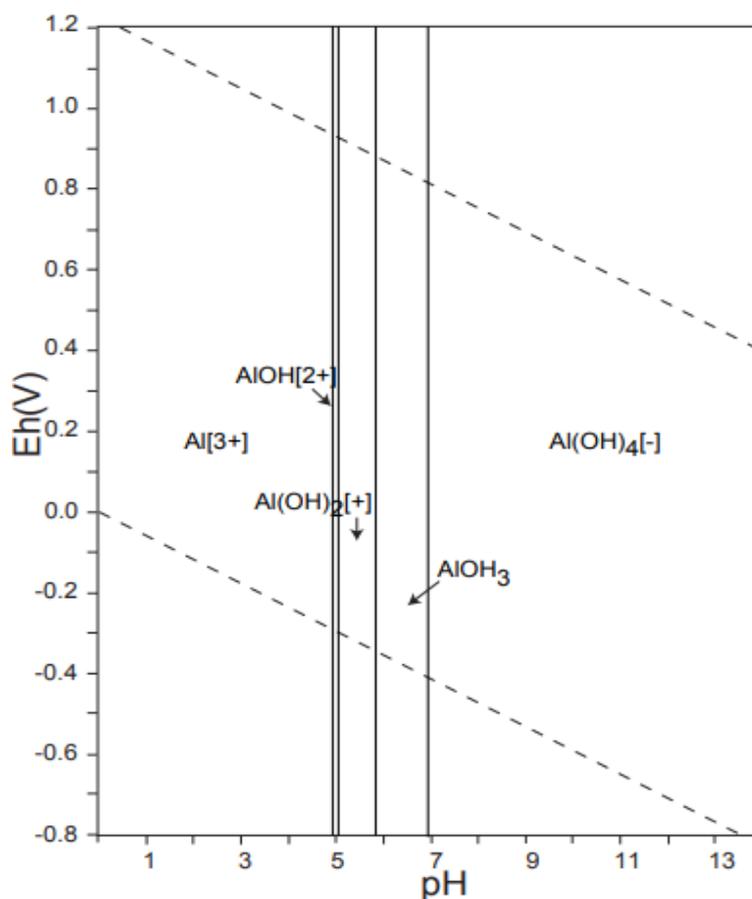


Figura 1.5 Diagrama Eh-pH para el sistema Al-O-H. $\Sigma\text{Al}=10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa.

La Figura 1.6 muestra un diagrama de equilibrio Pourbaix para el sistema agua-aluminio (potencial vs pH), donde el metal se corroe, se pasiva o permanece inmune, seccionando el diagrama en la región de inmunidad, pasivación (formación de óxido) y corrosión (Pourbaix, 1974). Se puede observar un estado conocido como pasivación, este fenómeno ocurre cuando los iones liberados no son solubles, formándose una capa de óxidos de pequeño espesor sobre la superficie del ánodo, o bien, por la formación de capas monoatómicas de O_2 sobre la superficie del cátodo, que influye de manera significativa en la eficiencia del proceso de remoción de contaminantes (U.R. Evans, 1987).

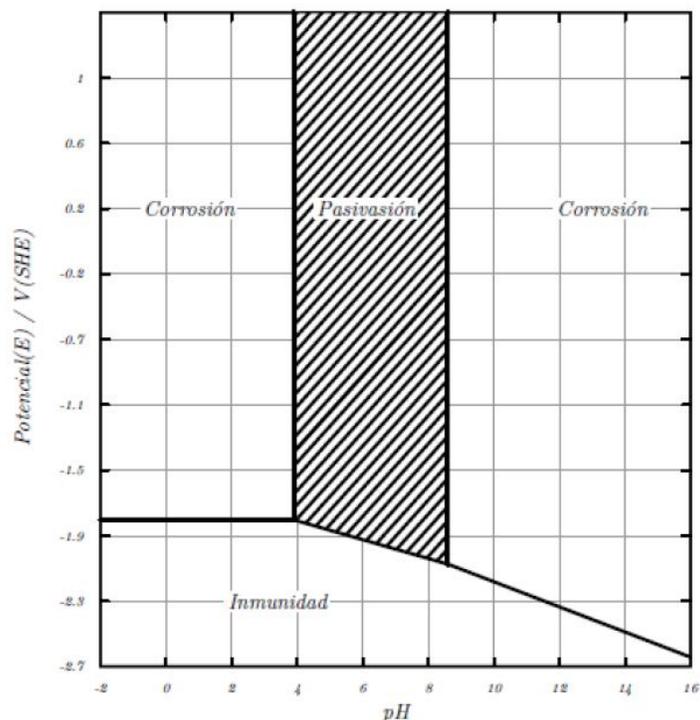


Figura 1.6. Diagrama de equilibrio Eh-pH para el sistema Al-H₂O a 25°C (Pourbaix, 1974) donde se destaca la zona atribuida a la pasivación por hidróxidos de aluminio.

1.8.3 Efecto de la densidad de corriente

La densidad de corriente es el parámetro más importante para controlar la tasa de reacción en el proceso de electrocoagulación, porque determina la dosis de coagulante (iones de Al^{3+} o Fe^{2+}) y la generación de burbujas. La densidad de corriente es directamente proporcional a la velocidad de reacciones electroquímicas que se llevan en la superficie del electrodo y que influyen sobre el potencial del electrodo. La determinación de la densidad de corriente depende de la naturaleza del contaminante y de la escala en la cual se realiza el tratamiento. Por otra parte, la caída de potencial entre los electrodos debe ser minimizada al igual que la acumulación de burbujas de oxígeno e hidrógeno en la superficie de los mismos, ya que producen un incremento en la resistencia eléctrica de la celda lo que conlleva a un mayor consumo energético.

La dosis de coagulantes producido por electrólisis puede ser calculado a partir de la ley de Faraday cuando la densidad de corriente y tiempo de tratamiento dentro de la celda electroquímica son conocidos. De acuerdo a la literatura, se ha reportado que, un aumento en la densidad de corriente incrementa la concentración de aluminio en la solución a flujo constante, es decir, que la densidad de corriente es directamente proporcional a la concentración de aluminio generada por la electrodisolución del ánodo de sacrificio (Emamjomeh y Sivakumar, 2009).

1.8.4 Efecto del flujo

El efecto del flujo sobre la eficiencia de remoción de contaminantes dentro de una celda electroquímica es importante debido a que, cuando el flujo aumenta, la eficiencia de remoción del contaminante decrece al igual que la densidad de corriente, es decir, que cuando el electrolito mantiene una concentración, conductividad y pH inicial constante, al aumentar el flujo, la eficiencia de remoción del contaminante tiende a disminuir al igual que la densidad de corriente.

1.8.5 Efecto del tiempo de residencia

En un reactor de electrocoagulación depende, tanto del flujo como de la densidad de corriente, cuando la concentración inicial de contaminante se mantiene constante. Teóricamente, el tiempo de residencia se basa en la ley de Faraday que relaciona la diferencia de potencial y el tiempo de electrólisis que podrían afectar la cantidad de aluminio para un sistema de electrodos de aluminio. Así, la combinación de la diferencia de potencial y tiempo de residencia conduce a un aumento en la dosificación de aluminio en el sistema. En resumen, diversas investigaciones han reportado que una mayor corriente se tiene una mayor cantidad de coagulante (aluminio) por unidad de tiempo

1.9 La ley de Faraday

Esta ley obedece cuando se aplica el proceso de EC (Guzmán et al., 2016), donde la electrodisolución de aluminio se basa en un modelo de disolución progresiva, en el que las variables principales son: la densidad de corriente (j), la velocidad lineal (u) con la que pasa el efluente por el reactor y la geometría del reactor. La expresión matemática de dicho modelo es la dada en la siguiente ecuación (1.10):

$$C_{Al(III)} = \left(\frac{jLMW}{nFSu} \right) (1 \times 10^6) (N) \quad (1.10)$$

donde $C_{Al(III)}$ es la dosis de aluminio experimental (mg L^{-1}), j es la densidad de corriente aplicada (mA cm^{-2}), MW es el peso molecular del precursor coagulante elemental (es decir, 26.98 g mol^{-1} para Al), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$), S representa el ancho del canal (cm), u la velocidad lineal del flujo (cm s^{-1}) y por último N es el número de canales. El valor 1×10^{-6} es un factor de conversión que permite obtener unidades de mg L^{-1} de Al. La cantidad de aluminio requerida para remover una determinada porción de contaminante, se calcula mediante la relación anteriormente dada.

La ley de Faraday nos permite predecir que las concentraciones de coagulante electrodisuelto aumenta linealmente al aumentar la carga eléctrica aplicada al proceso, como lo predice la ley de Faraday (Cañizares et al., 2007; Gao et al., 2010; Tanneru et al., 2014). La ley de Faraday también sugiere la limpieza del ánodo antes de cada experimento (Cañizares et al., 2007; Dubrawski et al., 2013) de igual manera, permite considerar los efectos de la disolución química, la corrosión por picaduras y la generación de cloro.

En la literatura han sido reportadas investigaciones donde a densidades de corriente de entre $4 \leq j \leq 6 \text{ mA cm}^{-2}$ (Gómez et al., 2007; Pallier et al., 2011) y velocidades lineales de $0.91 \leq u \leq 4 \text{ cm s}^{-1}$, empleando ánodos de aluminio como electrodos de sacrificio (Sandoval et al., 2014), es posible generar dosis de coagulante que permita una remoción de arsénico y fluoruro de hasta un 94-99%.

1.10 Caracterización espectroscópica de los flóculos de aluminio.

La composición química elemental de la superficie de una partícula puede ser determinada por diferentes técnicas. Por ejemplo, por vía seca, utilizando la técnica espectrométrica EDAX (Energy Dispersive Analysis of X Ray) acoplada a SEM, espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y análisis por difracción de rayos X (DRX) entre otros.

Para estas partículas es necesario medir dos aspectos importantes, el tamaño de la partícula individual y el tamaño de partícula en dispersión. Para partículas individuales como un flóculo, el tamaño depende del método de medición y su evaluación. El tamaño siempre es denotado como una característica del diámetro o diámetro equivalente. En la mayoría de los casos los flóculos son medidos por un método de microscopía que puede dar solo patrones en dos dimensiones, útil para observar el floculo de manera independiente. Por otro lado, las mediciones a través de métodos espectrométricos usualmente presentan diámetros equivalentes y permiten conocer el tamaño de partícula en dispersión (Amirtharajah, A., 1991).

La microscopía de barrido electrónico SEM (Scanning Electron Microscopy) es la más utilizada como técnica óptica para determinar el tamaño de partículas. Esta técnica permite ver la forma y tamaño de los flóculos, ocurre cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra. Cuando los electrones chocan con la muestra, una variedad de señales se genera y la detección de señales específicas producen una imagen o la composición elemental de una muestra dependiendo del tipo de señal detectada. Las señales que proporcionan la cantidad de información más importante en SEM son los electrones secundarios y retrodispersos; los primeros son electrones procedentes de los átomos de la muestra a analizar que resultan de interacciones inelásticas, las cuales transfieren parte de energía de los electrones. En el caso de los electrones retrodispersos surgen de interacciones elásticas, las cuales no afectan la energía solo las trayectorias de los electrones. Mediante estas señales se puede determinar la forma, el tamaño de grano, básicamente todo lo correspondiente a la morfología y topografía del material que está analizándose. Por último, las señales de rayos X corresponden a emisiones de interacciones inelásticas, estas señales son características de cada material, ya que los electrones liberan cierta energía al pasar de un nivel de energía a otro, por lo cual cada elemento tiene un patrón o espectro de rayos X característico, lo que permite conocer o identificar el material del que está hecha la muestra. Para este caso la energía dispersiva de rayos (EDS), puede proporcionar una medición cualitativa rápida de la composición elemental de una muestra, con una profundidad de muestreo de 1-2 μ m.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción se describe con la Ley de Bragg, la cual predice la dirección en la que

se da la interferencia constructiva de haces de rayos X dispersados por un cristal. Todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma de rayos X característico que permite la identificación de fases cristalinas; por medio de esta técnica se puede identificar tanto su aspecto cualitativo como cuantitativo, polimorfismo, transiciones de fase y soluciones sólidas, así como determinar el tamaño de partícula (Callister et al., 2000).

A través de la espectroscopia de infrarrojo por la transformada de Fourier (FTIR), es posible identificar y caracterizar grupos funcionales en la superficie de la partícula y en especies adsorbidas. La espectroscopia IR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio.

1.11 Estimación de costos y eficiencias

Los cálculos del costo operacional son indispensables para evaluar la viabilidad del proceso de EC, ya que, no solo las eficiencias de eliminación son de interés sino también el impacto económico de esta aplicación tecnológica. El costo total de operación (TCO) es el resultado de la suma de los diferentes costos asociados a la operación del proceso de EC, obviamente, el TCO final depende de los precios de mercado de los consumibles y los costos de gestión de los lodos. Sin embargo, los parámetros principales de los que depende la viabilidad del tratamiento electroquímico son el Consumo de Energía (E_{cons}) y el Consumo de Electrodo. Convencionalmente, el consumo de energía de electrólisis es evaluada mediante la siguiente expresión (Gúzman et al., 2016):

$$E_{cons} = \frac{E_{celda} * I}{(3.6)SBu} \quad (1.11)$$

Donde E_{celda} es el potencial de celda ($J C^{-1}$), I es la corriente aplicada ($C s^{-1}$), 3.6 es considerado el factor de conversión, S el espesor del canal (cm), B el ancho del canal (cm) y u representa la velocidad lineal del fluido ($cm s^{-1}$). El consumo de energía es expresado en $Wh m^{-3}$ o $kWh m^{-3}$, unidades ampliamente utilizadas para evaluar el consumo de energía por otras tecnologías de agua.

Como se mencionó anteriormente el TCO comprende la suma de costos asociados a la operación del proceso, este se evalúa mediante la siguiente expresión:

$$TOC = \alpha E_{Cons} + \beta E_{Bomba} + \delta M_{Lodo} + \$_{Al} \quad (1.12)$$

Dónde el valor de α y β son valores constantes expresadas mediante las relaciones 1.13 y 1.14 respectivamente, E_{cons} es el consumo de energía evaluado mediante la expresión 1.11 expresado

en $KWh\ m^{-3}$, E_{bomba} hace referencia a la relación entre la energía de flujo proporcionada por la bomba y el tiempo que la misma ha estado en funcionamiento para transferir dicha energía (hp), M_{Lodo} es la masa de flocúlos electrogenerados ($kg\ m^{-3}$); el consumo de electrodos es la masa del ánodo de sacrificio disuelto o la pérdida de masa durante el proceso de EC. La disolución del electrodo depende primordialmente de la corriente aplicada que obedece a la ley de Faraday la cual determina la concentración de aluminio teórico, finalmente $\$Al$ es el costo del aluminio evaluado a través de la ecuación 1.15, dónde; $C_{Al(III)}$ es la dosis experimental de aluminio, la relación de $\$2.008USDKg^{-1}$ hace referencia al costo por Kg de Al establecido por el Sistema Integral sobre la Economía Minera (SINEM) y el valor de 0.001 es un factor de conversión que permite obtener el costo de aluminio en unidades homogéneas ($USD\ kgm^{-3}$).

$$\alpha = \frac{2MXN}{KWhm^3} \quad (1.13)$$

$$\delta = \frac{700MXN}{Ton_{Lodo}} \quad (1.14)$$

$$\$_{Al(III)} = (C_{Al(III)})(\$2.008USDKg^{-1})(0.001) \quad (1.15)$$

Capítulo 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la obtención de las soluciones y equipos empleados para el análisis de caracterización en las muestras de agua antes y después del proceso de electrocoagulación (conductividad, temperatura, pH, dureza total, acidez, alcalinidad, arsénico total, fluoruros, calcio, magnesio, fosfatos, sulfatos y aluminio residual), Posteriormente, se describe la metodología para la obtención y caracterización de los lodos producto de la electrocoagulación.

2.1 Soluciones

El agua subterránea fue recolectada de un pozo profundo (320m) ubicado en la región del Bajío en Guanajuato, México. La recolección, se hizo en recipientes de polietileno de 20 L. La conservación de la muestra se hizo a temperatura ambiente en los mismos recipientes en los que fue recolectada, no se aplicó ningún tipo de acidificación. Las características de la muestra se muestran en la Tabla 2.1.

PARAMETROS	VALORES
------------	---------

Conductividad	605 $\mu\text{s}/\text{cm}$
Temperatura	60 °C
pH	8.02
Dureza total	8.9 mg L^{-1}
Acidez	30.3 mg L^{-1}
Alcalinidad	671 mg L^{-1}
SiO₂	42 mg L^{-1}
As total	40 $\mu\text{g L}^{-1}$
F⁻	7.3 mg L^{-1}
PO₄⁻³	0.28 mg L^{-1}
SO₄⁻²	57 mg L^{-1}

Tabla 2.1 Caracterización fisicoquímica del agua de pozo profundo.

2.2 Metodología

2.2.1 Análisis Fisicoquímico de la muestra problema.

La concentración de arsénico se determinó mediante Absorción Atómica (AA) con un límite de detección de 0.1 mg L^{-1} . Las concentraciones de fluoruro se midieron usando un electrodo selectivo de iones de fluoruro, modelo 27502-19, de HANNA (límite de detección de 0,02 mg L^{-1}). El análisis de silica, fosfatos y sulfatos se llevó a cabo con un espectrofotómetro de HANNA instruments, mediante el uso de reactivos específicos. La dureza se determinó mediante un procedimiento de titulación establecido por la NOM-034 para determinaciones en agua potable, mientras que la concentración de compuestos hidrolizables y la presencia de compuestos disociables se determinó por un método de titulación establecido por la NOM-035 para determinaciones en agua potable. Las medidas de conductividad y pH se llevaron a cabo utilizando un equipo portátil, modelo HI 991300 de Hanna Instruments. Todos los reactivos químicos eran de grado analítico. Cada experimento individual se realizó por duplicado, y se promediaron los resultados. Por último, se realizó la determinación de aluminio residual después del proceso de EC, utilizando un equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer Analyst 200. Los estándares utilizados, se prepararon a partir de una solución comercial 1000 mg L^{-1} . Para la cuantificación de aluminio obtenido por electrodisolución, se hizo una disolución completa de los lodos generados en el proceso de EC acidificando con H₂SO₄ al 10%, hasta un pH 2.

2.2.2 Estudios de electrólisis.

Para la primera etapa del proceso de EC, la generación *in-situ* del electrocoagulante, se utilizó un reactor electroquímico multietapas (REM), con las siguientes dimensiones y características.

Tabla 2.2 Dimensiones de reactor electroquímico multietapas.

Volumen del reactor	88.9 cm ³
Ancho	3.05 cm
Espesor	0.6 cm
Longitud del canal	8.1 cm
Longitud total de canales	48.6 cm
Número de canales	6
Área de ánodo por canal en contacto con la solución	24.7 cm ²
Área de cátodo por canal en contacto con la solución	24.7 cm ²
Área transversal total	1.8 cm ²

El reactor electroquímico está conformado de la siguiente manera: una placa de acero inoxidable y una placa de propileno de alta densidad como base de la celda, en el extremo contrario fueron colocadas de igual manera una placa de acero inoxidable y una placa de propileno de alta densidad con la excepción de no estar solidas en su totalidad, si no abiertas a la atmósfera para favorecer la liberación de gases. El ensamble del reactor se hizo con una configuración monopolar, en la cual, tres electrodos de aluminio son usados como ánodos y cuatro como cátodos. Ambas caras de los ánodos son aprovechadas, de manera que se incrementa el área de trabajo. Se utilizados separadores de polipropileno entre cada par de electrodos para formar un canal con arreglo tipo serpentín que induce a un flujo turbulento en el paso del agua que está siendo tratada, esto para mejorar el transporte de masa del coagulante del ánodo a la solución evitando la pasivación del electrodo. Se realizo una limpieza de los electrodos antes y después de cada electrolisis para retirar los flóculos presentes en la superficie del electrodo. Dicha limpieza se hará con cloro y al invertir la polaridad de los electrodos.

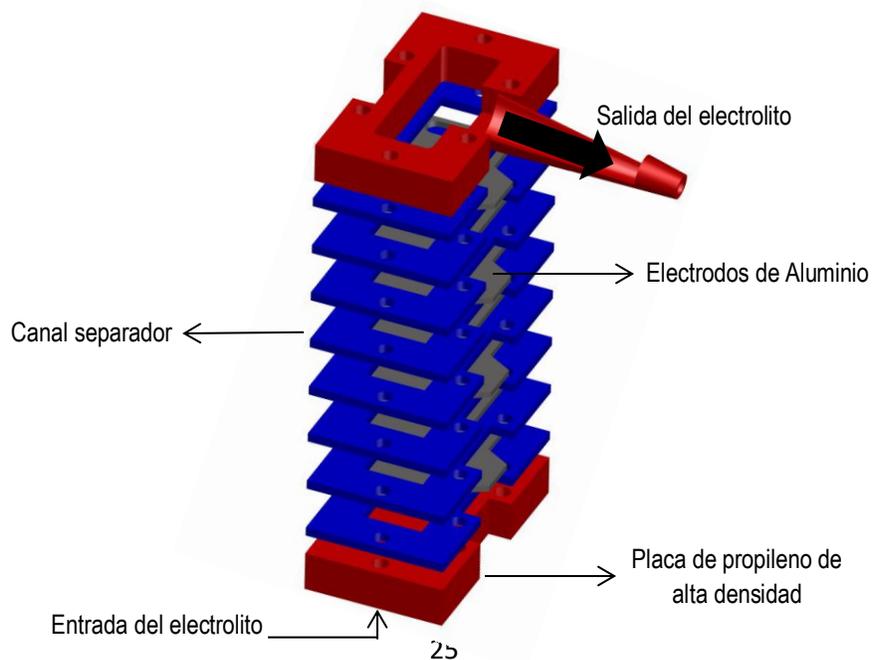


Figura 2.1. Reactor electroquímico multietapas.

El reactor requiere de una fuente de poder GW modelo 1830 con una capacidad de corriente de 0.1-3.2 A y un voltaje de 0.1-20 V (ii). Para medir el potencial en cátodo y ánodo del reactor se utilizó un multiampermetro modelo Fluke 187. El reactor se acopló a un sistema hidráulico que permite la recirculación de la solución para proporcionar un flujo constante en el reactor, el sistema consta de una bomba centrífuga Iwaki® modelo MD-20RZ-115NL (iii) con una capacidad de $11 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ y rotámetro F440N modelo azul White® (iv) con una capacidad de 0.2 a $1.0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ eran instalado en un circuito hidráulico (v) compuesto por cloruro de polivinilo clorado tubos de 0.5 pulgadas (CPVC) y un tanque reservorio (vi). Las válvulas y conectores de tres vías estaban compuestos de CPVC.

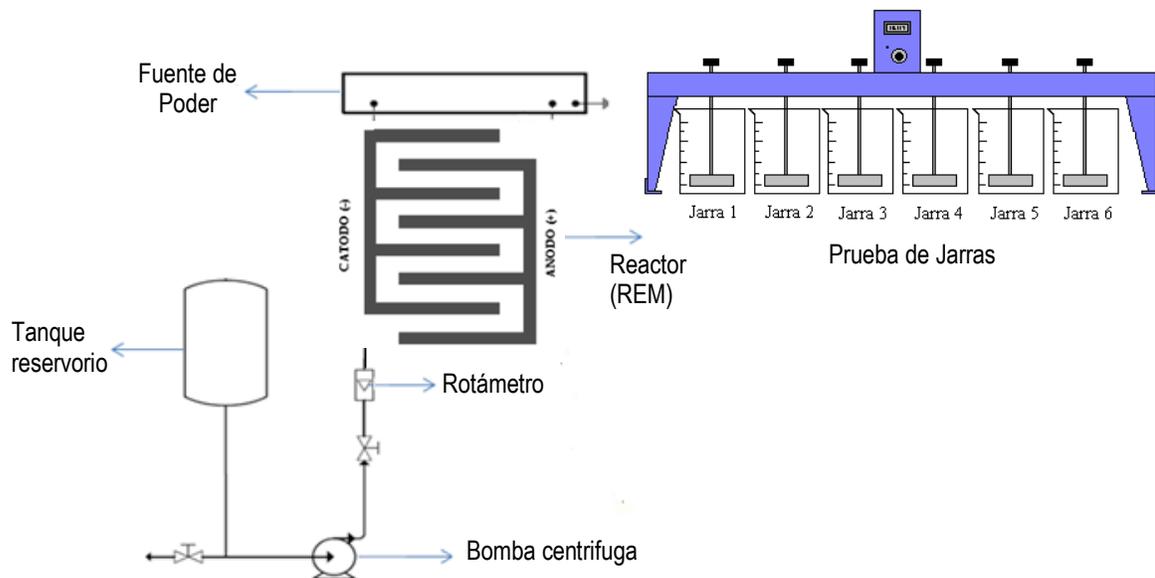


Figura 2.2. Sistema hidráulico empleado para el estudio de Electrocoagulación.

2.2.3 Proceso de Coagulación-Floculación

El proceso de coagulación se lleva a cabo en el reactor multietapas, dando lugar a la generación *in-situ* de los óxidos e hidróxidos de aluminio, donde se sugiere ocurre una agitación rápida. En esta etapa de coagulación las muestras son tomadas en vasos de precipitado de 1L que simulan un tanque clarificador. Inmediatamente, cada muestra del efluente se introdujo a una prueba de jarras,

donde se aplicó una agitación constante de 30 a 35 rpm durante 15 minutos (como tiempo de residencia), para inducir la maduración de los flóculos y la adsorción del arsénico y otros iones, así como la reacción entre el flúor y los agregados de aluminio (Figura 2.3), posteriormente ocurre una sedimentación con un tiempo mínimo de 24 hrs (Figura 2.4) y finalmente se tomó una muestra de agua clarificada para su análisis fisicoquímico.



Figura 2.3 Sistema empleado para la prueba de jarras.



Figura 2.4. Maduración de los flóculos en vasos de precipitado con capacidad de 1L para análisis fisicoquímicos.

2.2.4 Caracterización de los flóculos por técnicas espectroscópicas

Para el análisis por vía seca primeramente se realizó una separación de los lodos por decantación. Posteriormente, el lodo residual se dejó secar a temperatura ambiente. Una vez deshidratados, los lodos fueron colectados y pesados para su análisis por diferentes vías analíticas.

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido analítico JEOL JSM-6010 PLUS / LA de alto rendimiento. El análisis de energía dispersa de rayos X (EDA-X) se llevó a cabo utilizando un detector JEOL que está

integrado en el microscopio SEM. Una pequeña porción de las muestras se depositó en una cinta de grafito que se apoyó en un soporte de muestra de aluminio. El análisis de las muestras se llevó a cabo al vacío.

Las concentraciones elementales también se determinaron usando fluorescencia de rayos X dispersante de energía (EDXRF). Todas las mediciones se llevaron a cabo bajo condiciones de vacío usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Rigaku Nex CG, y un tubo de rayos X con ánodo Pd. Los análisis de difracción de rayos X (XRD) de los agregados formados durante el proceso de EC se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de rayos X Rigaku Ultima IV. Los patrones de XRD se midieron usando radiación Cu K α 1, aplicada a 30 kV y 30 mA de voltaje y corriente, respectivamente. Cada patrón fue recolectado para un rango de ángulo de difracción de $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$ y escaneado a $5.0^\circ \text{ min}^{-1}$.

El análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de precipitados se llevó a cabo usando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum GX FTIR junto con un accesorio de reflectancia difusa EasiDiff. Las muestras de flóculos se prepararon usando bromuro de potasio (muestra: KBr, 1:14). El accesorio de reflectancia difusa permitió realizar el análisis FTIR.

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el análisis fisicoquímico (conductividad, temperatura, pH, dureza total, acidez, alcalinidad, sílica hidratada, arsénico total, fluoruro, fosfatos y sulfatos) del clarificado obtenido de las muestras de agua de pozo profundo después del proceso de electrocoagulación. Asimismo, se muestran los resultados obtenidos en la determinación del intervalo óptimo de densidad de corriente eléctrica y velocidades de flujo que permitieron la máxima remoción de sílica hidratada, arsénico y flúor. Finalmente, se presentan los resultados de la caracterización de los flocúlos (SEM-EDS, DRX, FRX, FTIR) a fin de proponer un mecanismo de remoción de sílica hidratada, arsénico y flúor. En contexto con la viabilidad del proceso, se presentan las dosis del coagulante generadas en el proceso de electrocoagulación, los consumos de energía y los costos implicados.

3.1 Remoción de contaminantes por EC

La Figura 3.1 muestra la influencia de la velocidad de flujo lineal comprendidas entre $0.91 \leq u \leq 3.64 \text{ cm s}^{-1}$ sobre la concentración residual de sílice hidratada después del proceso de EC a densidades de corriente en un intervalo de $10 \leq j \leq 20 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. También se incluyen las dosis teóricas ($C_{Al(III)}(N)$) y experimentales ($C_{Al(III)}$) de aluminio.

A 10 mA cm^{-2} , las concentraciones de SiO_2 mostraron un abatimiento a las velocidades aplicadas de 0.91 y 1.82 cm s^{-1} , con dosis experimentales de aluminio de entre 148 y 116 mg L^{-1} , a 12 mA cm^{-2} también se observa una alta reducción en la concentración de la sílice en el intervalo de velocidades de 0.91 y 1.82 cm s^{-1} con dosis experimentales de aluminio de 168 y 143 mg L^{-1} , por encima de esta velocidad la concentración de sílice hidratada aumenta hasta 22.5 mg L^{-1} . El aumento en la concentración de sílice hidratada está relacionado con la disminución de la dosis de aluminio experimental, en este contexto el gráfico nos permite observar que las $C_{Al(III)}$ y $C_{Al(III)}(N)$ muestran un comportamiento similar, aunque se observa un ligero incremento en la dosis de aluminio experimental con respecto al teórico, esto puede ser atribuido a la disolución química del aluminio en presencia del agua subterránea.

Como es sabido a medida que la dosis de coagulante aumenta, la concentración de SiO_2 disminuye, razón por la cual a 14 , 16 , 18 y 20 mA cm^{-2} y a todas las condiciones de velocidad aplicadas se obtuvieron remociones de la sílica hidratada por debajo de la concentración sugerida por la NMX-AA-075-1982 (límite $< 12 \text{ mg L}^{-1}$), con dosis experimentales de aluminio de entre 84 y 280 mg L^{-1} . Los mejores valores de concentración de SiO_2 se atribuyen a la dosis de aluminio más alta (0.25 mg L^{-1} de SiO_2 a $C_{Al(III)}=280 \text{ mg L}^{-1}$).

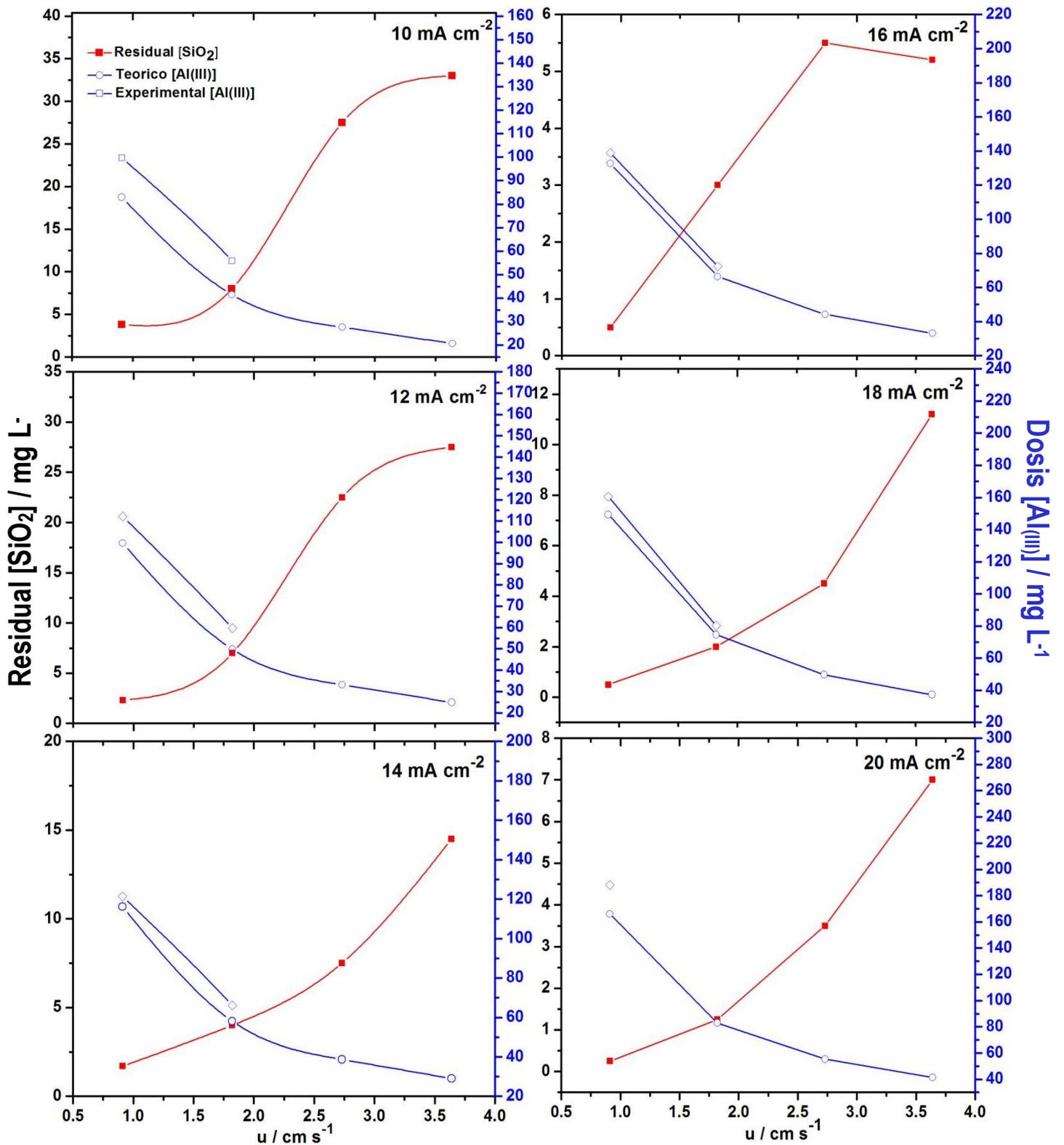


Figura 3.1 Influencia de la hidrodinámica y la densidad de corriente sobre la dosis de aluminio teórica y experimental en la concentración residual de Silica hidratada contenida en agua subterránea.

La Figura 3.2 muestra la influencia de la velocidad de flujo lineal media comprendidas entre $0.91 \leq u \leq 3.64 \text{ cm s}^{-1}$ sobre la concentración residual del As, F⁻, SO₄²⁻ y PO₄³⁻ a densidades de corriente constante de $10 \leq j \leq 20 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. A dichas condiciones se logra un abatimiento del arsénico y fluoruro permitiendo satisfacer la norma de la Organización Mundial de la Salud ($10 \mu\text{g L}^{-1}$, 1.5 mg L^{-1} respectivamente).

A densidades de corriente de 10 y 12 mA cm⁻² el abatimiento en la concentración residual del As muestra una tendencia, obteniéndose concentraciones de entre 1.3 a 3.1 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que a densidades de corriente de 14, 16, 18 y 20 mA cm⁻² observamos una mayor reducción en la concentración residual del As, obteniendo concentraciones de entre 2.3 hasta 0.4 $\mu\text{g L}^{-1}$. Como se discutió anteriormente a medida que la dosis de coagulante aumenta la concentración de los iones disminuye, sin embargo, de acuerdo con Lakshmanan et al. 2010, el estado monovalente de H₃SiO₄ (contenido en sílice hidratada) compite con el arseniato.

La concentración residual de fluoruro obtenida a las condiciones de densidad de corriente y velocidad lineal aplicadas, presentaron una tendencia similar de remoción, se obtuvieron concentraciones residuales de hasta 0.64 mg L⁻¹, teniendo una concentración inicial de 7.3 mg L⁻¹. Es importante resaltar que la concentración residual de flúor obtenida mediante este proceso cumplió con lo establecido por la OMS ($C_F \leq 1.5 \text{ mg L}^{-1}$).

Durante las mismas electrolisis, se determinó la concentración residual de PO₄³⁻ y SO₄²⁻ (Figura 3.2), donde observamos un abatimiento casi total para el caso de los fosfatos llevándolo desde su concentración inicial de 0.26 mg L⁻¹ a valores de 0.01, 0.005 mg L⁻¹: sin embargo, los sulfatos no se ven favorecidos en la reducción de su concentración, siendo la concentración promedio de sulfato residual después de la EC de 55 mg L⁻¹, desde el valor inicial de 57 mg L⁻¹. Por lo que se sugiere que estos aniones se adsorben en los flóculos y compiten con el arsénico y el flúor para los sitios activos de los flóculos (Wan et al., 2011; Flores et al., 2013; Sandoval et al., 2014).

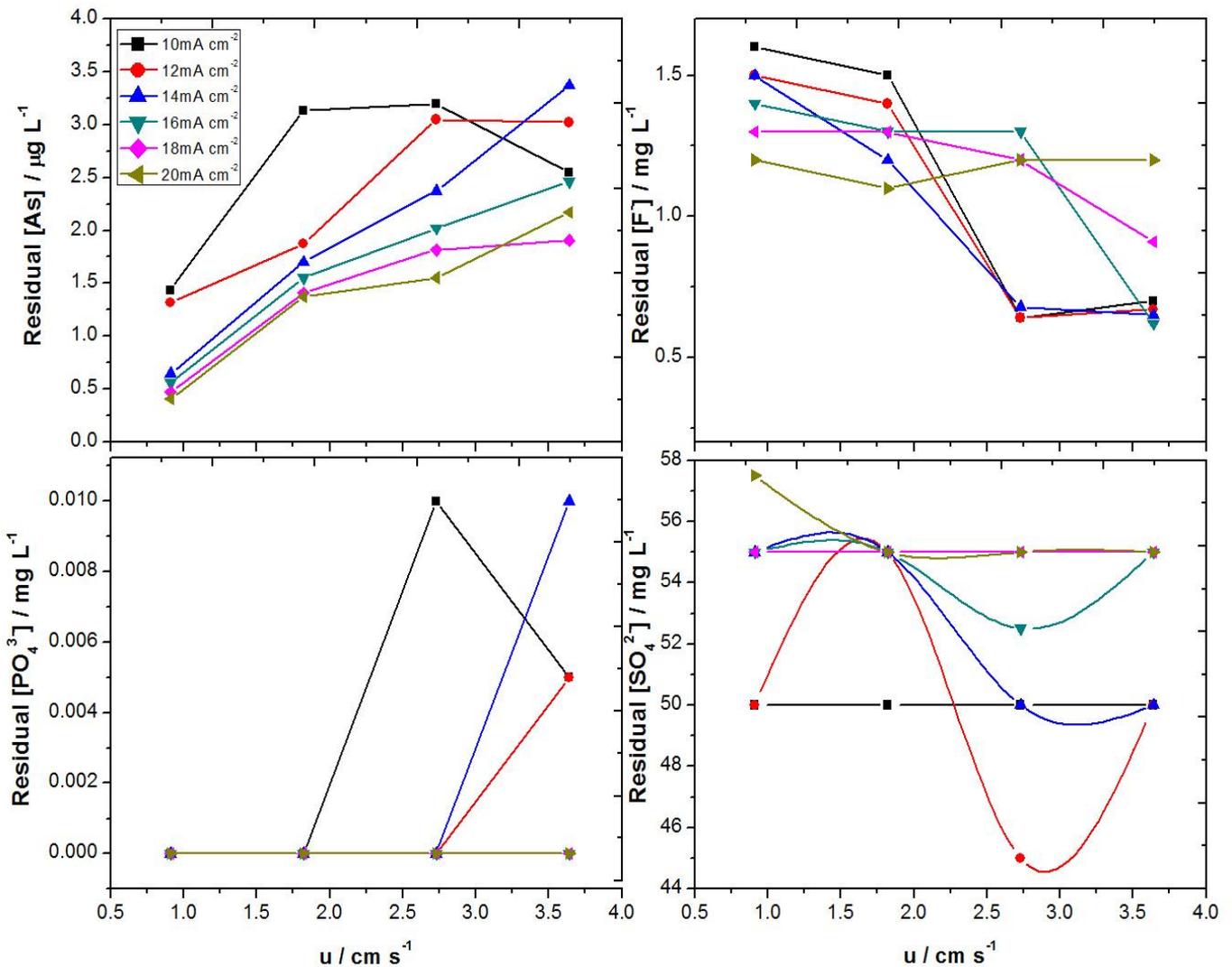


Figura 3.2 Influencia de la hidrodinámica y la densidad de corriente sobre la dosis de aluminio teórica y experimental en la concentración residual de As, F⁻, SO₄²⁻ y PO₄³⁻ contenida en agua subterránea.

De los resultados mostrados en los gráficos anteriores, se construyó la Tabla 3.1 donde se resumen las concentraciones residuales de sílice hidratada, fluoruro, arsénico, fosfatos y sulfatos, así como las dosis experimentales y teóricas de aluminio, el potencial de celda (Ecell), el pH y la conductividad para cada densidad corriente y velocidad de flujo lineal media aplicados en el proceso de electrocoagulación.

Tabla 3.1 Concentraciones residuales de sílice, arsénico, fluoruro, sulfatos, fosfatos, dosis de aluminio teórico y experimental, pH, conductividad y potencial de celda. Composición inicial del agua subterránea: sílice hidratada 42 mg L⁻¹, arsénico 40 µg L⁻¹, fluoruro 7.3 mg L⁻¹, sulfato 57 mg L⁻¹, fosfato 0.26 mg L⁻¹, dureza 9.8 mg L⁻¹, alcalinidad 31.3 mg L⁻¹, pH 8.02 y conductividad 605 µS cm⁻¹.

J (mA cm ⁻²)	U (cm s ⁻¹)	CSiO ₂ (mg L ⁻¹)	CAs (µg L ⁻¹)	CF (mg L ⁻¹)	CSO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	CPO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	CAI(III) (N) (mg L ⁻¹)	CAI (III) (mg L ⁻¹)	pH	Ecell (V)	Conductividad
10	0.91	3.8	1.44	1.6	50	0	82.97	99.72	8.7	7	1209
	1.82	8	3.14	1.5	50	0	41.48	55.98	8.9	6.5	1235
	2.73	27.5	3.20	0.64	50	0.01	27.66		9.1	4.5	1153
	3.64	33	2.55	0.7	50	0.005	20.74		8.9	4.6	1151
12	0.91	2.3	1.32	1.5	50	0	99.56	112.18	8.8	7.1	1206
	1.82	7	1.88	1.4	55	0	49.78	59.70	8.9	6.5	1160
	2.73	22.5	3.05	0.64	45	0	33.19		9.1	5.2	1148
	3.64	27.5	3.02	0.67	50	0.005	24.89		8.9	5.3	1153
14	0.91	1.7	0.65	1.5	55	0	116.15	121.39	8.8	8.4	1164
	1.82	4	1.70	1.2	55	0	58.08	66.10	9.0	8.1	1151
	2.73	7.5	2.38	0.68	50	0	38.72		9.0	5.8	1146
	3.64	14.5	3.37	0.65	50	0.01	29.04		8.9	6.1	1151
16	0.91	0.5	0.56	1.4	55	0	132.75	134.90	8.9	9	1160
	1.82	3	1.55	1.3	55	0	66.37	72.46	9.0	9	1149
	2.73	5.5	2.02	1.3	52.5	0	44.25		9.0	6.6	1134
	3.64	5.2	2.46	0.62	55	0	33.19		8.9	6.6	1146
18	0.91	0.5	0.47	1.3	55	0	149.34	160.63	8.9	10.1	1150
	1.82	2	1.41	1.3	55	0	74.67	80.33	9.0	9.9	1148
	2.73	4.5	1.82	1.2	55	0	49.78		9.0	7.4	1131
	3.64	11.2	1.91	0.91	55	0	37.34		8.9	7.5	1141
20	0.91	0.25	0.41	1.2	57.5	0	165.93	188.14	9.0	10.9	1108
	1.82	1.25	1.38	1.1	55	0	82.97		9.1	11	1126
	2.73	3.5	1.55	1.2	55	0	55.31		8.9	8.1	1121
	3.64	7	2.17	1.2	55	0	41.48		9.0	8.3	1140

3.2 Consumos de energía, eficiencias y costos de la EC

La Tabla 3.2 muestra un condensado del potencial de celda, potencia de la bomba, masa de lodo generado, costo del aluminio con base a las dosis de coagulante electrogenerado, consumo de energía (E_{cons}), y costo total de operación (TOC) obtenidos para cada densidad corriente y velocidad de flujo lineal media aplicados en el proceso de electrocoagulación. El costo del aluminio se obtuvo mediante la expresión 1.15, considerando los valores actuales publicados por el Sistema Integral sobre la Economía Minera (SINEM), posteriormente se evaluó el E_{cons} mediante la ecuación 1.11, estableciendo una relación con el costo por metro cúbico de agua tratada, con base a las tarifas industriales impuestas por Comisión Federal de Electricidad (CFE) para el consumo de energía para la zona centro del País, es: $\$1.855 \text{ kWh m}^{-3}$, los valores obtenidos previamente fueron el recurso para evaluar la ecuación 1.12, lo cual permitió determinar el costo total de operación, dónde es importante mencionar que el costo de la potencia de la bomba se calculó con base a la información de fabrica de la bomba (potencia) por el flujo de agua tratada y la tarifa industrial impuesta por CFE.

De los datos en la Tabla 3.2, podemos observar que la EC óptima, basada en el consumo de energía y el costo de la dosis de aluminio, se logró a una densidad de corriente de 14 mA cm^{-2} y una velocidad lineal de 1.82 cm s^{-1} , llegando a una concentración residual de 4 mg L^{-1} de SiO_2 que corresponde a una dosis experimental de aluminio de 66.10 mg L^{-1} , generando un consumo energético de 0.94 KWh m^{-3} , un costo de aluminio de $2.14 \text{ \$MXN m}^{-3}$ y un costo total de operación de $4.81 \text{ \$MXN}$ por m^3 de agua tratada. También fueron considerados como mejores remociones los resultados obtenidos a 10 y 12 mA cm^{-2} a la misma velocidad lineal de 1.82 cm s^{-1} logrando remociones de SiO_2 de 7 y 8 mg L^{-1} , respectivamente, las cuales corresponden a una dosis experimental de aluminio de 55.98 y 59.70 mg L^{-1} , generando consumos de energía de 0.54 y 0.65 KWh m^{-3} y un costo total de operación de 3.45 y $3.96 \text{ \$MXN m}^{-3}$ para ambos casos. Vale la pena resaltar una vez más que todos los resultados obtenidos por EC cumplieron con la establecido por la OMS para el arsénico, mientras que para el fluoruro también se cumplió lo establecido excepto a las condiciones de $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ y $u = 1.82 \text{ cm s}^{-1}$.

Tabla 3.2 Costos de aluminio residual experimental, potencial de celda, consumos de energía, peso del coagulante electrogenerado, potencia de la bomba y costos total de operación obtenidos a las condiciones de densidad corriente y velocidad de flujo lineal media aplicados en el proceso de EC.

J (mA cm^{-2})	U (cm s^{-1})	E _{cell} (V)	E _{cons} (kWh m^{-3})	$\text{\$M}_{\text{Lodo}}$ ($\text{\$MXN m}^{-3}$)	$\text{\$AI}$ ($\text{\$MXN m}^{-3}$)	E _{Bomba} ($\text{\$MXN m}^{-3}$)	TOC ($\text{\$MXN m}^{-3}$)
10	0.91	7	1.16762412	0.226	3.068841259	1.824083333	7.29
	1.82	6.5	0.5421112	0.202	1.534235693	0.912041667	3.65

	2.73	4.5	0.25020517	0.159	1.023070378	0.608027778	2.25
	3.64	4.6	0.19182396	0.127	0.767117846	0.456020833	1.71
12	0.91	7.1	1.42116536	0.280	3.682461562	1.824083333	8.42
	1.82	6.5	0.65053344	0.200	1.841230781	0.912041667	4.16
	2.73	5.2	0.34695117	0.169	1.227610478	0.608027778	2.65
	3.64	5.3	0.26521748	0.160	0.92061539	0.456020833	2.03
14	0.91	8.4	1.96160852	0.293	4.296081864	1.824083333	9.76
	1.82	8.1	0.94577554	0.199	2.148225869	0.912041667	4.81
	2.73	5.8	0.45148133	0.182	1.432150579	0.608027778	3.06
	3.64	6.1	0.35612536	0.202	1.074112934	0.456020833	2.39
16	0.91	9	2.40196962	0.310	4.91007204	1.824083333	11.50
	1.82	9	1.20098481	0.221	2.454851083	0.912041667	5.82
	2.73	6.6	0.58714813	0.224	1.63669068	0.608027778	3.56
	3.64	6.6	0.4403611	0.196	1.227610478	0.456020833	2.70
18	0.91	10.1	3.03248664	0.352	5.523692342	1.824083333	13.33
	1.82	9.9	1.4862187	0.248	2.761846171	0.912041667	6.68
	2.73	7.4	0.7406073	0.252	1.841230781	0.608027778	4.07
	3.64	7.5	0.56296163	0.193	1.381108022	0.456020833	3.07
20	0.91	10.9	3.63631511	0.399	6.137312645	1.824083333	15.11
	1.82	11	1.8348379	0.235	3.068841259	0.912041667	7.62
	2.73	8.1	0.90073861	0.238	2.045770882	0.608027778	4.56
	3.64	8.3	0.6922343	0.218	1.534235693	0.456020833	3.49

3.3 Caracterización espectroscópica de los flocúlos de aluminio.

En referencia a la Tabla 3.1 y 3.2 se realizó un análisis y discusión para seleccionar los mejores resultados con base al mayor porcentaje de remoción condicionado al menor costo posible, dado lo anterior fueron seleccionados los experimentos a densidades de corriente de 10, 12 y 14 mA cm⁻², a una misma velocidad lineal de 1.82 cm s⁻¹. La figura 3.3 muestra imágenes EDA-X de los agregados obtenidos del proceso de EC a densidades de corriente de 10, 12 y 14 mA cm⁻² y una velocidad lineal constante de 1.82 cm s⁻¹. En las tres micrografías observamos agregados con formas y tamaños regulares de entre 20 y 100 μm. Se percibe un aumento de tamaño entre las partículas con el aumento de la densidad de corriente.

En la micrografía obtenida del floculo generado a $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ y $u = 1.82 \text{ cm s}^{-1}$, observamos que el floculo presenta un aspecto granular y forma irregular con un tamaño aproximado de 20 μm, el análisis mediante EDA-X (Tabla. 3.3) evidencia la presencia de Al, Si, Na, K y Ca, encontrando también algunos elementos en trazas como S y Cl. En la microscopía realizada para el floculo generado a $j = 12 \text{ mA cm}^{-2}$ y $u = 1.82 \text{ cm s}^{-1}$ (Figura 3.3) este se presenta de forma más laminar y menos granular con un tamaño de 50 μm. El espectro EDA-X revela la presencia de Al, Si, Na, K, Ca, S y Cl, en comparación con los elementos determinados a 10 y 14 mA cm⁻² estos flocúlos muestran la presencia de Cu, sin embargo, este se encuentra a muy bajas concentraciones. De manera similar a las características identificadas en el floculo generado a 12 mA cm⁻², observamos que los flocúlos generados a 14 mA cm⁻² presentan una morfología laminar con un tamaño de 100 μm, el espectro EDA-X para estas condiciones pone en evidencia la presencia de Al, Si, Na, K, Ca, S y Cl.

Tabla 3.3 Composición másica y atómica de los flocúlos de aluminio obtenida mediante EDA-X, a diferentes condiciones de densidad de corriente e hidrodinámicas mostradas en la tabla.

Elemento	10 mA cm ⁻² / 1.82 cm s ⁻¹		12 mA cm ⁻² / 1.82 cm s ⁻¹		14 mA cm ⁻² / 1.82 cm s ⁻¹	
	% Masa	% Atom	% Masa	% Atom	% Masa	% Atom
Na	42.50	48.43	45.75	52.42	30.79	35.74
Al	29.69	25.92	25.68	25.07	35.75	35.36
Si	17.41	16.25	13.23	12.41	20.78	19.75
S	1.88	1.54	4.27	3.50	2.66	2.22
Cl	3.15	2.32	2.08	1.55	2.80	2.11
K	4.17	2.80	1.94	1.31	1.70	1.16
Ca	4.20	2.74	3.36	2.21	5.50	3.66
Cu			2.21	1.53		
Total	100	100	100	100	100	100

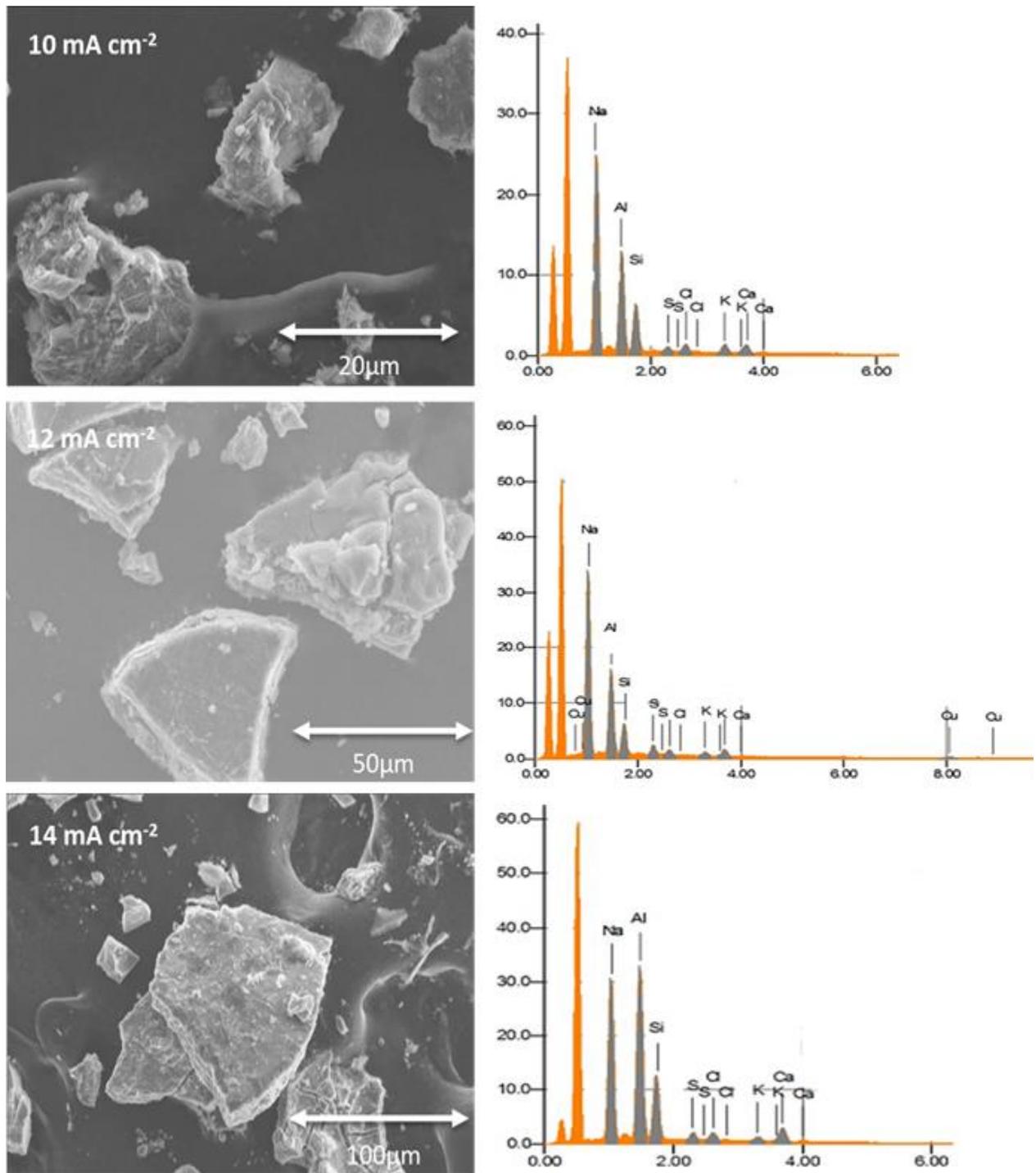


Figura 3.3 Micrografías de flocos generados por electrodisolución a diferentes densidades de corriente mostradas en la figura y una velocidad lineal constante de 1.82 cm s⁻¹.

La Tabla 3.4 resume la composición elemental de los flocúlos, obtenida mediante un análisis de Fluorescencia de Rayos X FRX. En donde para las 3 condiciones de densidad de corriente analizadas (mostradas en la Tabla), se detectaron los siguientes elementos; Al, Si, As, O, Na, Mg, Ca, K, S y Cl. Los flocúlos obtenidos en la EC a 10 mA cm^{-2} , muestran una menor concentración de Al, Si, As y Mg, mientras que en elementos como el O, Na y K, la concentración es superior en comparación con los agregados resultantes de la EC a 12 mA cm^{-2} y 14 mA cm^{-2} . Los flocúlos obtenidos a 12 mA cm^{-2} presentan las concentraciones más altas de Al, Si, As, Mg y Ca, finalmente los agregados obtenidos a 14 mA cm^{-2} presentan altas concentraciones de As, O, Mg y S. La presencia de silicio en los flocúlos es indicativa de la formación de silicatos de aluminio con cationes monovalentes (Na^+) y divalentes (Ca^{2+}).

Tabla 3.4 Composición elemental de los flocúlos de aluminio obtenida mediante FRX, a diferentes condiciones de densidad de corriente e hidrodinámicas mostradas en la tabla.

Elemento	Símbolo	$10 \text{ mA cm}^{-2} / 1.82 \text{ cm s}^{-1}$	$12 \text{ mA cm}^{-2} / 1.82 \text{ cm s}^{-1}$	$14 \text{ mA cm}^{-2} / 1.82 \text{ cm s}^{-1}$
		Concentración (ppm)		
Aluminio	Al	55300	125000	116000
Silicio	Si	22500	47100	36900
Arsénico	As	51.4	74.7	53.8
Oxígeno	O	592000	547000	566000
Sodio	Na	155000	115000	130000
Magnesio	Mg	2820	4120	3540
Calcio	Ca	32800	42700	33700
Potasio	K	11300	7240	6750
Azufre	S	9560	7560	9490
Cloro	Cl	10500	6310	5610

Para identificar las probables fases representativas de Al, Si, As, F, Ca, Na, y Mg en los flocúlos se llevó a cabo un análisis por Difracción de Rayos X (DRX). Este análisis se realizó en los flocúlos obtenidos a las condiciones experimentales que mostraron mayor eficiencia de remoción, como se discutió anteriormente. Los espectros obtenidos a dichas condiciones mostraron un comportamiento similar, picos de difracción muy superficiales y señales anchas en la reflexión de Bragg, lo que sugiere que se trata de una fase γ -alúmina, fase que se caracteriza por tener estructura amorfa o poco cristalina debido a que el proceso de cristalización es muy lento. Debido a esto, no fue posible identificar claramente una sola fase, debido a que los picos que presentaron una señal de reflexión ancha provocaron una superposición sobre los picos de señal angosta.

La Figura 3.4 muestra los espectros de DRX de los flóculos obtenidos a $j=10, 12$ y 14 mA cm^{-2} y a una velocidad lineal constante de 1.82 cm s^{-1} . En los difractogramas obtenidos de los flóculos a $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$ observamos que los picos de reflexión de mayor intensidad se ubican entre 25 y 35° , seguido de una serie de picos angostos y de menor intensidad ubicados entre 50 y 100° , los difractogramas obtenidos a $j = 12$ y 14 mA cm^{-2} presentaron comportamientos similares en las señales y distancias angulares observadas en los flóculos de $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$.

Con base a lo evidenciado en previas investigaciones por parte del equipo de trabajo así como a lo reportado en la literatura (Match! Versión 1.11j; Crystallography Open Database), fueron identificadas y señaladas las fases más representativas para cada espectro. Se reconocieron los picos correspondientes a Anortita ($\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$), Hatrurita (Ca_3SiO_5), Wollastonita (CaSiO_3), Magakalsilita (KAlSiO_4), Bytawnita ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$), Okenita CaSi_2O_5 , Oxisilicato de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$), confirmandose que estas fases son responsables de la eliminación de fluoruro, arsénico y los iones coexistentes, como sulfatos y fosfatos (Sandoval et al., 2018).

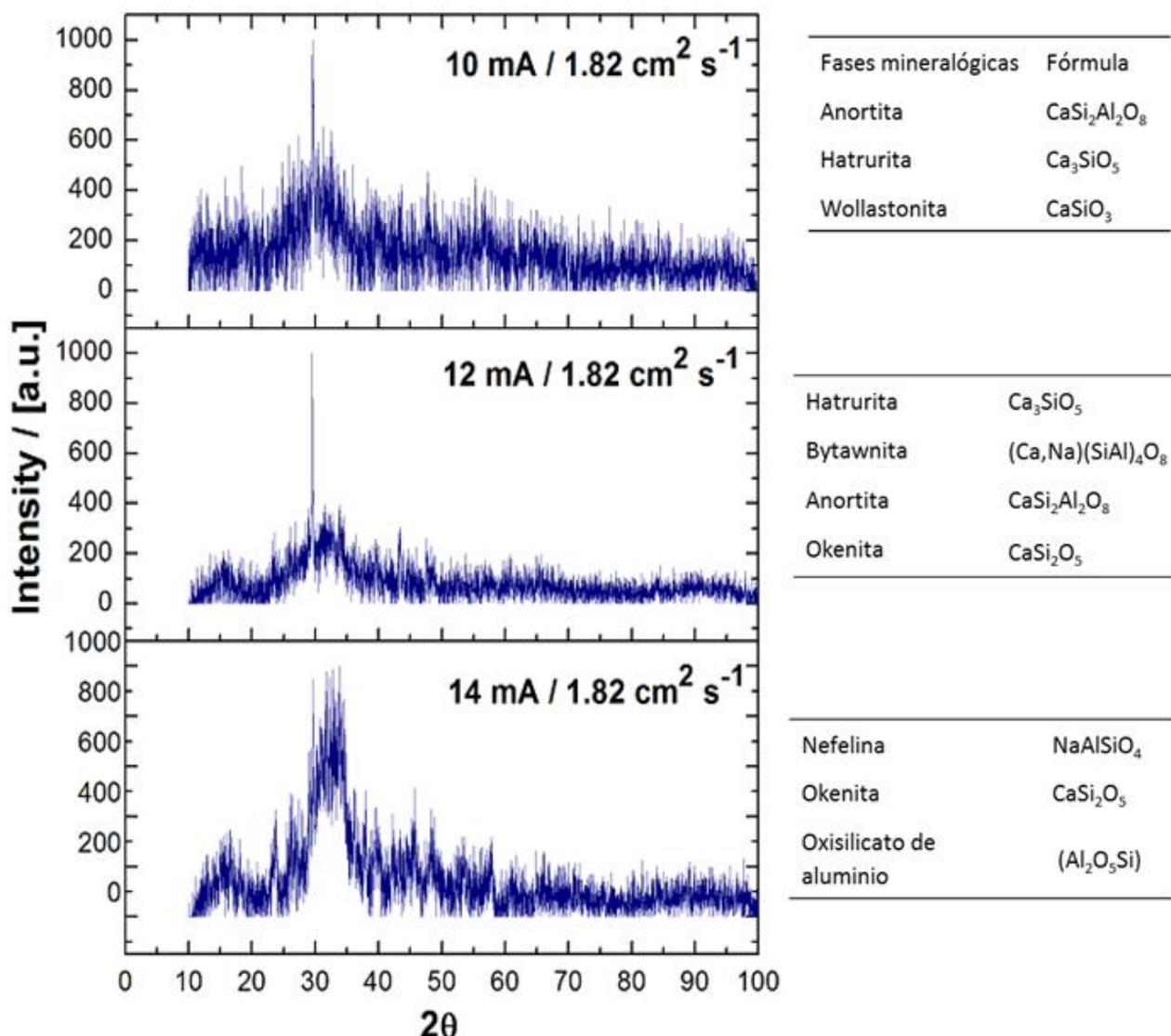


Figura 3.4 Difractogramas y fases mineralógicas identificadas en los flóculos de aluminio mediante DRX, a diferentes condiciones de densidad de corriente e hidrodinámicas mostradas en la figura.

Finalmente, para sustentar los resultados obtenidos por DRX se realizó un análisis por FTIR, al igual que en el análisis anterior, éste fue aplicado a cada uno de los productos de EC con mayor eficiencia de remoción para SiO₂ As y F⁻ sujetos a los menores costos posibles. Los espectros obtenidos presentaron el mismo comportamiento. La Figura 3.5 muestra el espectro FTIR de los flocúlos obtenidos por EC a $j = 10, 12$ y 14 mA cm^{-2} y $u = 1.82 \text{ cm s}^{-1}$, obtenido para longitudes de onda entre $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. El espectro nos permite observar bandas anchas particulares de óxidos inorgánicos, los enlaces químicos de los flocúlos están ubicados en $3504, 1672, 1541, 1407, 1035, 844, 584 \text{ cm}^{-1}$, lo que se sugiere corresponde a las vibraciones de estiramiento O-H, estiramiento Na-F, flexión Al-O, delimitación de Al-O-Si, enlace Si-O, enlace As-O y Al-F estiramiento, respectivamente (Guzmán et al., 2016; Sandoval et al., 2018).

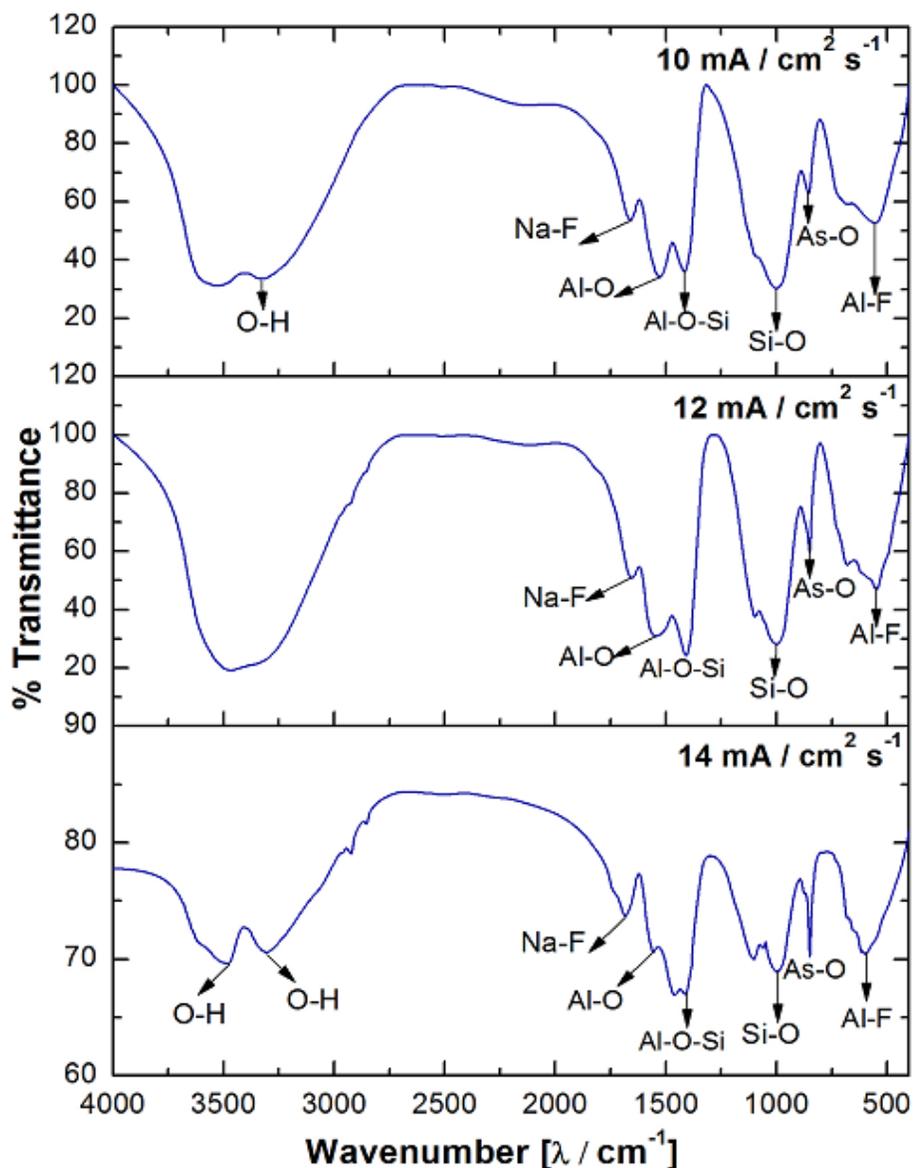


Figura 3.5 Espectro típico de FTIR en KBr de flocúlos de aluminio generados por EC.

El espectro FTIR nos permite sugerir como posible evidencia que el mecanismo de remoción del fluoruro ocurre mediante la sustitución de grupos hidroxilo, mientras que el arsénico se elimina por vía de adsorción, en la superficie de los floculos. La formación de silicatos de aluminio en EC se confirma mediante las bandas de enlace Al-O-Si en el espectro de FTIR (Guzmán et al., 2016, Sandoval et al., 2018).

Cabe mencionar, que las bandas de absorción de este espectro muestran cierto desplazamiento y una mayor anchura al espectro típico de la literatura (Socrates G. 2004), lo cual sugiere que en estas señales pueden estar formándose un solapamiento con frecuencias de absorción de iones como PO_4^{3-} ($1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) y SO_4^{2-} ($1130\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$; $680\text{-}610\text{ cm}^{-1}$).

4. CONCLUSIONES

A través de esta investigación se logró la correcta caracterización de un reactor electroquímico empleando aluminio como electrodos de sacrificio, lo que nos permitió llevar a cabo el estudio de remoción de SiO_2 , As y F^- contenido en agua de pozo profundo (350 m) (sílice hidratada 42 mg L^{-1} , arsénico $40 \mu\text{g L}^{-1}$, fluoruro 7.3 mg L^{-1} , sulfatos 57 mg L^{-1} , fosfatos 0.26 mg L^{-1} , dureza 9.8 mg L^{-1} , alcalinidad 31.3 mg L^{-1} , pH 8.02 y conductividad $605 \mu\text{g cm}^{-1}$) de la Zona Bajío, por electrocoagulación. Se analizó la influencia de la densidad de corriente y la velocidad lineal en la remoción de sílice hidratada, arsénico total y fluoruro, así como la interferencia de otros iones. Los resultados obtenidos en la determinación del intervalo de densidad de corriente eléctrica y velocidades de flujo que permitieron la máxima remoción de SiO_2 , As y F^- contenidos en agua de pozo profundo se observaron a una densidad de corriente de 14 mA cm^{-2} y una velocidad lineal de 1.82 cm s^{-1} , a las cuales se genera una dosis de aluminio experimental de 66.10 mg L^{-1} ; se obtiene un abatimiento de la concentración residual de As y F^- ; mientras que la concentración residual de SiO_2 disminuye hasta 4 mg L^{-1} ; la interferencia por competencia con iones como PO_4^{3-} , SO_4^{2-} es menor. A estas condiciones, el proceso de EC es viable con un costo energético de $4.81 \text{ \$MXN KWh m}^{-3}$.

Los análisis SEM-EDAX, EDXRF, XRD y FTIR realizados a agregados de aluminio mostraron que estos están formados por silicatos de aluminio. La sílice hidratada reacciona con una gran dosis de coagulante para formar silicatos de aluminio. El flúor básicamente sustituye un grupo hidroxilo de los flocúlos de aluminio, mientras que los arseniatos, sulfatos y fosfatos se adsorben en los agregados de aluminio.

Trabajo a Futuro

Durante el desarrollo de esta tesis han surgido algunas líneas futuras que se han dejado abiertas y que se esperan llevar a cabo. La floculación y la precipitación de los agregados de aluminio se llevó a cabo en prueba de jarras, esto nos lleva a la propuesta de realizar dicho proceso en un sistema en continuo donde se acople un floculador y un clarificador en serie con el reactor de electrocoagulación.

5. REFERENCIAS

1. **Amirtharajah, A.**; Clark, M. M., Mixing in coagulation and flocculation. American Water Works Association: 1991.
2. **Balla W.**, Essadki A.H., Gourich B., Dassaa A., Chenik H., Azzi M., Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor, J. Hazard. Mater. 184 (2010) 710–716.
3. **Barrera-Díaz C.**, Ureña-Nuñez F., Campos E., Palomar-Pardavé M., RomeroRomo M., A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater, Radiat. Phys. Chem. 67 (2003) 657–663.
4. **Cano-Aguilera, I.**; Rubio-Campos, B.; De la Rosa, G.; Aguilera-Alvarado, A., Arsenic mobility from mining tailings of Monte San Nicolas to Presa de Mata in Guanajuato, Mexico. World Acad. Sci. Eng. Technol 2008, 47, 390.
5. **Cañizares P.**, Martínez F., Jiménez C., Lobato J., Rodrigo M.A., Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 8749–8756.
6. **Cañizares P.**, Jiménez C., Martínez F., Saez C., Rodrigo M.A., Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 6189–6195.
7. **CEAG**, Diagnostico Sectorial de Agua Potable y Saneamiento 2008, Comisión Estatal del Agua de Guanajuato. 2009; Vol. 12.
8. **Cheng-Chien Wang.**, Chuh-Yung Chen, Chia-Yuan Chang. *Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application*. Journal of Applied Polymer Science. 84, 1353 (2002).
9. **Chen, G.**, Chen, X., and Yue, P. *Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater*. J. Environ. Eng., 126(9), 858–863 (2000).
10. **Chen, G.** *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. Separation Purification Technology. (38) 11-41 (2004).
11. **Chen, Y.-n.**; Chai, L.-y.; Shu, Y.-d., Arsenic(V) removal from drinking water by bone char. Zhongnan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban 2008, 39 (2), 279-283.
12. **Chuanping F.**, Norio S., Satoru Sh., Takaaki M. *Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system*. J. Hazard. Mater. B 103 65-78 (2003).
13. **Daneshvar, N.**, Ashassi, H. and Kasiri, M. B. *Decolorization of Dye Solution Containing Acid Red 14 by Electrocoagulation with a Comparative Investigation of Different Electrode Connections*. Journal of Hazardous Materials, B 112, 55-62 (2004).

14. **Dubrawski K.L.**, Fauvel M., Mohseni M., Metal type and natural organic matter source for direct filtration electrocoagulation of drinking water, *J. Hazard. Mater.* 244 (2013) 135–141.
15. **Eckenfelder, W.W.** and Cecil, L. K. *Application of New Concepts of Physical-Chemical Wastewater Treatment* Vanderbilt University, Nashville, TN.: Pergamon Press, Inc (1982).
16. **Eiband M.S.G.**, Trindade K.C., Gama K., Melo J.V.D., MartínezHuitle C.A., Ferro S., Elimination of Pb²⁺ through electrocoagulation: applicability of adsorptive stripping voltammetry for monitoring the lead concentration during its elimination, *J. Electroanal. Chem.* 717–718 (2014) 213–218.
17. **Emamjomeh, M.M.**, Sivakumar, M. *Effects of calcium ion on enhanced defluoridation by Electrocoagulation/flotation (ECF) process.* Eighth Annual Environmental Engineering Research Event (EERE) Conference, 6th–9th December, Wollongong, New South Wales, Australia, pp. 263–274 (2004).
18. **Emamjomeh, M.M.**, Sivakumar, M. *Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor.* *Journal of Environmental Management.* 90, 1204-1212 (2009).
19. **Frank C. Walsh**, "A first course in Electrochemical Engineering" The Electrochemical Consultancy, Inglaterra 1993.
20. **Flores, O. J.**; Nava, J. L.; Carreño, G.; Elorza, E.; Martínez, F., Arsenic removal from groundwater by electrocoagulation in a pre-pilot-scale continuous filter press reactor. *Chemical Engineering Science* 2013, 97 (0), 1-6
21. **Furnas, M.J.** *The behaviour of nutrients in tropical aquatic ecosystems.* Connel D.W. and Hawker D.W. (Eds) (1992).
22. **Ganesan P.**, Lakshmi J., Sozhan G., Vasudevan S., Removal of manganese from water by electrocoagulation: adsorption, kinetics and thermodynamics studies, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 448–458.
23. **Gao S.S.**, Du M.A., Tian J.Y., Yang J.X., Ma F., Nan J., Effects of chloride ions on electrocoagulation-flotation process with aluminum electrodes for algae removal, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 827–834.
24. **Garcia-Seguraa S.**, Maesia S.G., Vieira de Melo J., Martínez-Huitle C.A., Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 801 (2017) 267–299.
25. **Genders, J. D.**; Weinberg, N. L., *Electrochemistry for a cleaner environment.* Electrosynthesis Company, Incorporated: 1992.
26. **Guzman A.**, Nava J.L., Coreno O., Rodríguez I., Gutierrez S., Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor, *Chemosphere* 144 (2016) 2113- 2120.
27. **Gomes, J. A. G.**; Daida, P.; Kesmez, M.; Weir, M.; Moreno, H.; Parga, J. R.; Irwin, G.; McWhinney, H.; Grady, T.; Peterson, E.; Cocke, D. L., Arsenic removal by electrocoagulation

- using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 139 (2), 220-231.
28. **Gregory J.**, Duan J., Coagulation by hydrolysing metal salts, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 100–102 (2003) 475–502.
 29. **Hamdan S.S.**, El-Naas M.H., Characterization of the removal of chromium(VI) from groundwater by electrocoagulation, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2775–2781.
 30. **Hering, J.**; Kneebone, P., Biogeochemical controls on arsenic occurrence and mobility in water supplies. *Environmental chemistry of arsenic* 2002, 155-181.
 31. **Holt, P.K.**, Barton, G.W., Mitchell, C.A. *Electrocoagulation as a wastewater treatment*. The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event, 23–26 November, Castlemaine, Victoria, (1999).
 32. **Holt, P.K.**, Barton, G.W., Mitchell, C.A. *The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology*. *Chemosphere.* 59 (3), 355–367, (2005).
 33. **Hu, C.**; Lo, S.; Kuan, W., Effects of the molar ratio of hydroxide and fluoride to Al (III) on fluoride removal by coagulation and electrocoagulation. *Journal of colloid and interface science* 2005, 283 (2), 472-476.
 34. **Hulser, P.**, Kruger, UA and Beck, F. *The cathodic corrosion of aluminium during the electrodeposition of paint: electrochemical measurements*. *Corrosion Science.* 38; (1) 47-57 (1996).
 35. **Igarashi C.** and Nishizawa K. *A new technique for measuring the V - potential of organic sludge floc formed by cationic polyelectrolyte addition: description and application*. *Water Environment Research*, 64, (1), 44-52 (1993).
 36. **Jarvis P.**, Jefferson B., Parsons S.A., Characterising natural organic matter flocs, *Water Sci. Technol.* 4 (2004) 79–87.
 37. **Joffe L.** and Kniper L., *Industrial Waste Water.* 20 1-6 (2000).
 38. **Katal, R.**, Pahlavanzadeh, H. *Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater*. *Desalination* 265, 199–205 (2011).
 39. **Kim, T.H.**, Park, C., Shin, E.B., Kim, S. *Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process*. *Desalination* 150 (2), 165–175 (2002).
 40. **Khatibikamal, V.**; Torabian, A.; Janpoor, F.; Hoshyaripour, G., Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics. *Journal of hazardous materials* 2010, 179 (1), 276-280.
 41. **Koby, Mehmet**, CAN, Orthan Taner and Bayramoglu, Mahmut. *Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes*. *J.Hazard. Mater* 100 (1-3), 163-178 (2003).
 42. **Koo, T.**, Lee, YJ., Sheikholeslami, R. "Silica fouling and cleaning of reverse ósmosis membranes." *Desalination* 139(1-3): 43-56 (2001).

43. **Lacasa E.**, Cañizares P., Sáez C., Fernández F.J., Rodrigo M.A., Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 137–143.
44. **Lakshmanan D.**, Clifford D.A., Samanta G., Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation, *Water Res.* 44 (2010) 5641–5652.
45. **Lee C.S.**, Robinson J., Chong M.F., A review on application of flocculants in wastewater treatment, *Process. Saf. Environ. Prot.* 92 (2014) 489–508.
46. **Linares-Hernandez, I.**; Barrera-Diaz, C.; Pablo, C.; Rojas, J.; Roa-Morales, G.R.; Urena, F. *Industrial Wastewater Treatment by Electrocoagulation-Direct Anodic Oxidation System.* *ECS Trans.* 20, 301-311 (2009).
47. **Mameri, N.**, Yeddou, A.R. *Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes.* *Water Research*, 32 (5), 1604-1612 (1998).
48. **Marcilla Gomis, A.** *Introducción a las operaciones de separación.* España: Universidad de Alicante (1998).
49. **Merkus, H. G.**, Particle size measurements: fundamentals. Practice, Quality 2009, 1-7.
50. **Metcalf and Eddy, Inc** *Wastewater engineering: Treatment and reuse.* Fourth edition, McGraw-Hill, USA (2003).
51. **Mills, D.**, *A new process for electrocoagulation.* *AWWA J.* 92 (6), 34–43 (2000).
52. **Mohora E.**, Roncevic, S., Dalmacija, B., Agbaba, J., Watson, M., Karlovic, E., Dalmacija, M., 2012. Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. *J. Hazard. Mater.* 235, 257e264.
53. **Mollah, M. Y. A.**, R. Schennach, J. P. Parga, D. L. Cocke. *Electrocoagulation (EC)—Science and Applications.* *J. Hazard Mater B84:* 29–41 (2001).
54. **Mollah, M.Y.A.**, Saurahr. Pathak, Prashanth K. Patil, Madhavi Vayuvegula. *Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes.* *J. Hazard. Mater.* 109 (1-3), 165-171 (2004).
55. **Mollah, M.Y.A.**, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga., D.L. Cocke. *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.* *J. Hazard. Mater.* 114 (1-3), 199-210 (2004).
56. **Moreno-Casillas A.**, Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 204–211.
57. **Nakamoto, K.**, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.* Wiley Online Library: 1978.
58. **Núñez P.**, Hansen H.K., Aguirre S., Maureira C., Electrocoagulation of arsenic using iron nanoparticles to treat copper mineral processing water, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 285–290.
59. **Ozsvath, D. L.**, Fluoride and environmental health: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2009, 8 (1), 59-79.

60. **P. Trinidad, F.C Walsh.** Hydrodynamic behaviour of the FMLC-01 reactor. *Electrochim. Acta.* 41 (1995) pp. 493-502.
61. **Pallier, V.;** Feuillade-Cathalifaud, G.; Serpaud, B., Influence of organic matter on arsenic removal by continuous flow electrocoagulation treatment of weakly mineralized waters. *Chemosphere* 2011, 83 (1), 21-28.
62. **Pearse M.J.,** Historical use and future development of chemicals for solid-liquid separation in the mineral processing industry, *Miner. Eng.* 16 (2003) 103–108.
63. **Ping, Gao.** *Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter.* *Separation and Purification Technology.* 43 (2), 117-123 (2005).
64. **Pourbaix, M.,** Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 1974.
65. **Rajeshwar, K.,** Ibanez, J., *Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement.* In: Tarr, Matthew A. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants.* Academic USA (Rajeshwar 1997) Press 720 (1997).
66. **Roques, H.,** *Chemical Water Treatment: Principles and Practice,* VCH Publishers, Inc., New York, 1996, 620 pp.
67. **Sandoval, M. A.;** Fuentes, R.; Nava, J. L.; Rodríguez, I., Fluoride removal from drinking water by electrocoagulation in a continuous filter press reactor coupled to a flocculator and clarifier. *Separation and Purification Technology* 2014, 134 (0), 163-170.
68. **Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT).** (2010). "Estadísticas del agua en México". Comisión Nacional del Agua. Distrito Federal, México. 233pp.
69. **Sheikholeslami, R.,** Al-Mutaz, I., Koo, T., Young, A. (2001). "Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling." *Desalination* 139(1-3): 83-95.
70. **SIMAPAG,** RESEÑA HISTÓRICA DEL SUMINISTRO DE AGUA POTABLE EN LA CIUDAD DE GUANAJUATO. 2009.
71. **Sivakumar, M.,** Emamjomeh, M.M. *Electrochemical method for fluoride removal: Measurement, Speciation and Mechanisms.* Ninth Annual Environmental Research Event (ERE) Conference, 29th November–2nd December, Hobart, Tasmania, Australia, Published in the Conference Proceeding (2005).
72. **Sivakumar, M.,** Emamjomeh, M.M. *Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor.* *J. Environ. Manag.* 90, 1204-1212 (2009).
73. **Socrates, G.,** *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts.* John Wiley & Sons, 2004.
74. **Tanneru C.T.,** Chellam S., Mechanisms of virus control during iron electrocoagulation—microfiltration of surface water, *Water Res.* 46 (2012) 2111–2120.
75. **Tanneru C.T.,** Narayanan J., Hill V.R., Chellam S., Relative insignificance of virus inactivation during aluminum electrocoagulation of saline waters, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 14590–14598.

76. **Un T.U.**, Kandemir A., Erginel N., Ocal S.E., Continuous electrocoagulation of cheese whey wastewater: Na application of response surface methodology, *J. Environ. Manag.* 146 (2014) 245–250.
77. **U.R. Evans.** *Corrosiones metálicas*. Editorial Reverte, S.A. de C.V. 68-79 (1987).
78. **Vasudevan S.**, Lakshmi J., Sozhan G., Effects of alternatin and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 26–34.
79. **Verma A.K.**, Dash R.R., Bhunia P., A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *J. Environ. Manag.* 93 (2012) 154–168.
80. **Zhang S.**, Zhang J., Wang W., Li F., Cheng X., Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 117 (2013) 73–80.
81. **Zewail T.M.**, Yousef N.S., Chromium ions (Cr⁶⁺ & Cr³⁺) removal from synthetic wastewater by electrocoagulation using vertical expanded Fe anode, *J. Electroanal. Chem.* 735 (2014) 123–128.