



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA UNIDAD LEGARIA

DOCTORADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

"Estudio de la celda electroquímica sobre la remoción de fluoruros en el agua para consumo doméstico del estado de Aguascalientes"

TESIS QUE PRESENTA

M. en C. Ma. Guadalupe González Maldonado

COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE

Doctor en Tecnología Avanzada

BAJO LA DIRECCIÓN DE



Dr. Eduardo San Martín Martínez

México, D. F. Junio de 2009



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de	México	_ siendo las	14:00	horas del día	25	del mes de
junio del	2009 se reunieror	los miembros	de la Co	misión Revisor	a de Te	sis designada
por el Colegio de	Profesores de Estu	dios de Posgra	ado e Inve	estigación de	CICA	TA - Legaria
para examinar la	tesis de titulada:					
	celda electroquím			n de fluoruro	s en e	el agua para
consumo domés	stico del estado de	Aguascalien	tes			
Presentada por e GONZÁL		MAL DONADO		MA CHAD	AL LIDE	
Apellido pater		MALDONADO Apellido materno		MA. GUADA Nombre		
			Con regis			5 6 0
aspirante de:						
Doctorado en Teo	cnología Avanzada					
APROBACION I	tercambiar opinior DE LA TESIS, en lamentarias vigente	virtud de que				
	LA	COMISIÓN R	EVISORA	4		
		Discotor do	ta a i a			
		Director de	// X			
	+	fan Je	Mol			
	Dr. E	duardo San M	artin Mart	ínez		
700/6				Ruth Pedi Dra. Ruth Pedr	roza	
Dr. Miguel	Ángel Aguilar Frutis		1	Ora. Ruth Pedr	oza Isla	IS
	FERNANDO					
Dr. Fernand	do Trejo Zarraga		Dr. An	tonio Carderón	Arenas	;
EL PRESIDENTÉ DEL COLEGIO						
	CENTRODE INVESTIGACION EN CIENCIA					
	Dr. Jos	é Antonio Iran	ADTE ENGLO	OGOVANZADA		



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL. COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México D. F. el día 26 de Junio del año 2009 el que suscribe M. en C. Ma. Guadalupe González Maldonado alumno del programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro B051560 adscrito a C.I.C.A.T.A-IPN manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Eduardo San Martín Martínez y cede los derechos del trabajo intitulado "Estudio de la celda electroquímica sobre la remoción de fluoruros en el agua para consumo doméstico del estado de Aguascalientes" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN. Legaría 649, Col. Irrigación, 11500 D.F. México. Teléfono 015557296300 ext 67769 Fax e-mail: maguadalupe2012@yahoo.com.mx, esanmartin@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

M. en C. Ma. Guadalupe González Maldonado

M Gudaleepe González M

Nombre y Firma

DEDICATORIA

A DIOS, que me ha permitido llegar hasta este momento, completamente convencida de que "no se mueve la hoja del árbol sin su voluntad" y con el conocimiento de la misión que me tiene encomendada.

A MIS HIJOS:

FLORENCIO DANIEL: guía, sabiduría, nobleza y profundidad de entendimiento.

CARLOS FRANCISCO: sensibilidad, prudencia, simpatía, agilidad de comprensión.

LUIS ERNESTO, alegría, generosidad, aferrado a la vida, de corazón fuerte y valeroso.

Quienes son luz y razón de mí existir.

Dios permita que los guíe con certeza para que logren su felicidad.

LOS AMO

AGRADECIMIENTOS

A Dios

A mis hijos: Dany, Carlitos y Neto

A mi mamá: Oralia

A Félix

A mi Director de Tesis: Dr. Eduardo San Martín Martínez

Al comité de evaluación

Al Instituto Politécnico Nacional

A mis compañeros del Laboratorio de pruebas físicas en CICATA-LEGARIA

Al personal de CICATA-LEGARIA

A Laurita Yamamoto Flores del Laboratorio de Estudios Ambientales de la Universidad Autónoma de Aquascalientes

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Al Instituto de Educación de Aguascalientes (I.E.A.)

Al Sindicato Nacional de Trabajadores de la Educación (SNTE), Sección I. Aguascalientes

М. *G. G.* **М.** b

El presente trabajo de investigación se desarrolló en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional (CICATA -IPN), Unidad Legaria, en la Ciudad de México, D. F.

м. *G. G.* **м**.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
Índice general	i
Lista de abreviaturas	vi
Índice de cuadros	vii
Índice de figuras	viii
Resumen	xi
1. Introducción	1
2. Justificación	4
3. Antecedentes	6
3.1. El Flúor	6
3.2. Biodisponibilidad de fluoruros en el agua de bebida	7
3.3. La fluorosis es el principal efecto tóxico que tienen los fluoruros	8
sobre el organismo humano	
3.4. Factores predisponentes a fluorosis	10
3.5. Fluorosis dental y esquelética: un daño crónico a la salud, a nivel	11
mundial	
3.5.1. Fluorosis en África	12
3.5.2. Fluorosis en Asia	12
3.5.3. Fluorosis en Europa	13
3.5.4. Fluorosis en América	13
3.5.5. Fluorosis en Oceanía	14
3.6. Daños adicionales a la salud ocasionados por el consumo excesivo	14
de fluoruros	40
3.7. El agua subterránea de la República Mexicana contiene altas concentraciones de fluoruros	16
3.8. El agua del estado de Aguascalientes, México, contiene altas	18
concentraciones de fluoruros: riesgo para la salud pública	
3.9. Nivel mínimo de riesgo para la salud, debido al consumo de	19
fluoruros	
3.10. Normas oficiales que regulan el contenido de fluoruros en agua	19
3.11. Métodos para la remoción de fluoruros contenidos en el agua	20

м. *G. G.* **м.** і

Contenido	Página
3.11.1. Adsorción empleando alúmina activada	21
3.11.2. Adsorción empleando zeolita F-9	21
3.11.3. Precipitación química	21
3.11.4. Precipitación – coflotación	23
3.11.5. Precipitación – coagulación	23
3.11.6. Ósmosis Inversa	24
a) ósmosisb) Mocanismo	24 24
b) Mecanismo	2 4 26
d) Aplicaciones de la ósmosis inversa	27
3.11. 7. Electrodiálisis	28
3.12. La celda electroquímica	28
3.12.1. Bases para el funcionamiento de la celda electroquímica	29
3.13. La electrocoagulación: paso de una corriente eléctrica a través de agua, en una celda electroquímica	31
3.14. Empleo de la electrocoagulación en el tratamiento de agua natural y aguas residuales	36
3.14.1. Ventajas de la electrocoagulación con respecto a la coagulación	41
química	42
4. Hipótesis	44
5. Objetivo general	45
6. Objetivos específicos	46
7. Diseño experimental	47
8. Materiales y métodos	50
8.1. Equipo	51
8.2. Materiales	51
8.2.1. Materiales biológicos	51
8.2.2. Materiales de laboratorio para ensayo biológico	51
8.2.3. Equipos para ensayo biológico	52
8.2.4. Reactivos para ensayo biológico	52
8.3. Reactivos para determinación de fluoruros	53
8.4. Soluciones	53

Contenido	Página
8.5.Toma, conservación y almacén de muestras de agua potable para	54
determinación de fluoruros	54
8.7. Determinación de dureza total en agua para uso y consumo	55
humanohumano	
8.8. Determinación de características físicas y químicas del agua en campo	55
8.9. Determinación de pH en agua, en laboratorio	56
8.10. Determinación de la concentración de aluminio en agua	56
8.10.1. Garantía de calidad del análisis	57
8.11. Análisis de sedimento y material flotante por microscopía electrónica de barrido	57
8.11.1. Microscopio electrónico de barrido SEM-EDS	57
8.11.2. Composición del Microscopio Electrónico de Barrido	58
8.11.3. Señal de electrones secundarios	59
8.11.4. Señal de electrones retrodispersados	60
8.11.5. Preparación de la muestra	60
8.11.6. Functionamiento del equipo	61 62
8.11.7. Espectrómetro de dispersión de energía	62 62
8.12. Monitoreo de la calidad del agua de bebida empleando el ensayo	63
de toxicidad aguda con <i>Daphnia magna</i>	00
8.12.1 Ensayo de toxicidad aguda a 48-h con <i>Daphnia magna</i> : "El canario de las aguas"	64
8.12.2. Cultivo de <i>Daphnia magna</i>	65
8.12.3. Bioensayos de toxicidad aguda con organismos del género Daphnia a 48 h	67
a) Dilución de las muestras	68
b) Preparación de las soluciones de prueba (agua procedente de tomas	68
domiciliarias)	
c) Cálculo de la CL50	69
d) Análisis estadístico para pruebas biológicas	69
9. Análisis estadístico	71
10 .Resultados y Discusión	72
10.1. Diseño y construcción de la celda electroquímica destinada a la remoción de fluoruros en agua para uso y consumo humano	72

м. *G. G.* **м.** iii

Contenido	Página
10.2. Pruebas preliminares para establecer las condiciones de trabajo del sistema de electrocoagulación	76
10.3. Evaluación de las condiciones de proceso de la celda electroquímica para la remoción de fluoruros en agua para consumo humano	81
10.4. Respuesta 1: Tiempo (min) de tratamiento para disminuir la concentración de fluoruros en el agua hasta 1.5 mg/L	82
10.5. Variación del tiempo de tratamiento en relación a la concentración inicial de fluoruros en el agua	82
10.6. Respuesta 2. Tiempo (min) de tratamiento para disminuir la concentración de fluoruros en el agua hasta 0.7 mg/L	92
10.7. Variación del tiempo de tratamiento 2 en relación a la concentración inicial de fluoruros en el agua	93
10.8. Comportamiento del pH durante el tratamiento por electrocoagulación de agua sintética fluorurada	101
10.9. Tratamiento del agua de Aguascalientes por electrocoagulación empleando una celda electroquímica de 7.0 L	102
10.10. Efecto de la celda electroquímica sobre la concentración de fluoruros en las fuentes de agua para consumo humano del estado de Aguascalientes	102
10.11. Incremento del pH del agua tratada por electrocoagulación	106 107
10.13. Análisis microscópico de los lodos producidos por electrocoagulación del agua de Aguascalientes	108
10.14. Cuantificación del aluminio contenido en el agua de Aguascalientes tratada por electrocoagulación	110
10.14.1. Preparación de las soluciones	110
10.14.2. Preparación de solución patrón	111
10.14.3. Controles de calidad para aluminio	111
10. 14.4. Preparación de la curva estandar para aluminio	111
10.14.5. Método de digestión para aluminio en flama	112
10.15. Calidad del agua de bebida empleando el ensayo de toxicidad aguda con <i>Daphnia magna</i>	113
10.16. Evaluacion de la toxicidad aguda con Daphnia magna	113
10.17. Escalando la celda electroquímica a un volumen de 20 litros	115
10.18. Tratamiento de 20 L de agua de Aguascalientes por electrocoagulación	116
10.19. Relación área activa de los ánodos / volumen de agua	117

м. *G. G.* **м.** iv

Contenido	Página
10.20. Disminución de la dureza del agua por electrocoagulación	118 118
10.22. Cuantificación de la concentración de aluminio	119 119
11. Conclusiones	121
12. Impacto de la investigación	123
13. Anexos A. NORMA OFICIAL MEXICANA. NOM-014-SSA1-1993 "PROCEDIMIENTOS SANITARIOS PARA EL MUESTREO DE AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO EN SISTEMAS DE ABASTECIMIENTO DE AGUA PUBLICOS Y PRIVADOS"	125
B. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO PARA DETECCIÓN DE FLUORUROS EN AGUA.	131
C. DETERMINACIÓN DE pH EN AGUA D. DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA E. PRUEBA DE TOXICIDAD AGUDA F. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)	137 141 143 149
14. Referencias Bibliográficas	155

М. G. G. M. v

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
A	Amperio
Al 2	Aluminio
A/cm ²	Densidad de corriente
°C	Grado centígrado
CE	Celda electroquímica
CL50	Concentración letal media
CMOE	Concentración mínima a la cual se genera efecto
ONOF	tóxico significativo con respecto al control
CNOE	Concentración a la cual no se genera efecto tóxico
EF	Electroflotación
F ⁻	Ión fluoruro
Fe	Hierro
g/L	Gramos por litro
h KeV	hora
	Kilo electrón volt
Kg pc/día	Kilogramos de peso corporal al día
mg/kg	Miligramos por kilogramo de peso corporal
mg/L	Miligramos por litro
min	Minutos
mg/Kg pc	Miligramos por kilogramo de peso corporal
μm	Micrómetro
ng/mL	Nanogramos por mililitro
OH ⁻	lón hidroxilo
ppm	Partes por millón
WHO	World Health Organization

м. *G. G.* **м.** vi

ÍNDICE DE CUADROS

No.	Título	Página
1	Concentraciones permisibles de los fluoruros en el agua potable	20
2	Interpretación para la electrocoagulación	36
3	Factores del diseño experimental	48
4	Niveles de las variables del diseño experimental	48
5	Variables evaluadas durante el funcionamiento de la celda electroquímica	49
6	Normas que determinan los parámetros de calidad del agua para consumo humano en México	56
7	Condiciones recomendadas para el mantenimiento de cultivos de Daphnia magna	65
8	Potencia requerida a una distancia entre electrodos de 6.0 cm	79
9	Potencia requerida a una distancia entre electrodos de 3.0 cm	79
10	Respuesta para el diseño experimental	81
11	Tiempo necesario para disminuir fluoruros a 1.5 mg/L en agua para uso y consumo humano a 40°C	90
12	Tiempo necesario para disminuir fluoruros a 0.7 mg/L en agua para uso y consumo humano a 40 °C	99
13	Ubicación y concentración de fluoruros en agua de Aguascalientes	103
14	Tiempo de tratamiento por electrocoagulación del agua de Aguascalientes para disminuir fluoruros hasta 1.5 mg/L y 0.7 mg/L	105
15	A, b, c, d. Determinación de indicadores de toxcidad	114
16	Tasa de disminución de fluoruros en agua por electrocoagulación a diferentes condiciones	117
17	Concentración de aluminio antes y después del tratamiento por electrocoagulación	119

м. *G. G.* **м.** vii

ÍNDICE DE FIGURAS

No.	PIE DE FIGURA	Página
1	Kit de Ósmosis Inversa. Incluye tanque de reserva, grifo dispensador,	26
2	los tubos	58
2 3	Elementos que integran el microscopio electrónico de barrido	56 59
4	Daphnia magna Straus (crustacea-cladócera)	63
5	Estructura morfológica de <i>Daphnia magna</i>	64
6	Bioensayo de toxicidad aguda a 48 h con organismos del género Daphnia	66
7	Conteo de neonatos inmóviles después de 48-h de iniciada la prueba de toxicidad aguda	66
8	Preparación de diluciones de la muestra de interés para realizar prueba de toxicidad aguda a 48-h	68
9	Diseño de una placa de aluminio para emplearse como electrodos	72
10	Arreglo de electrodos para el proceso de electrocoagulación	73
11	Largo y alto del contenedor para electrocoagulación	74
12 13	Ancho del contenedor para electrocoagulación	74 74
14	Bomba peristálticaFuente de poder analógica	74 75
15	Multimetro	75 75
10	Sistema de electrocoagulación	76
16	•	
17	Separación de 3.0 mm entre electrodos	77
18	Separador de electrodos	77
19	Posición del arreglo de electrodos dentro de la cuba para electrocoagulación	78
20	Vista superior del reactor de electrocoagulación en funcionamiento	78
21	Micrografía SEM del material flotante producido por la electrocoagulación de agua sintética	80
22	Espectro EDS que muestra la abundancia de los elementos contenidos en el material flotante producido por electrocoagulación de agua sintética.	80
23-A	Comportamiento del sistema de electrocoagulación a 3.05 mg/L de fluoruros	83
23-Aa	Curvas de nivel que muestran el comportamiento del sistema de electrocoagulación a 3.05 mg/L de fluoruros	84
23-B	Comportamiento del sistema de electrocoagulación a 7.53 mg/L de fluoruros	85

M. G. G. M. viii

No.	PIE DE FIGURA	Página
23-C	Comportamiento del sistema de electrocoagulación a 12.0 mg/L de	87
23-Ca	fluoruros	87
23-D	electrocoagulación a 12.0 mg/L de fluoruros	88
23-Da	de 1.11 A Curvas de nivel que muestran el comportamiento del sistema de electrocoagulación a una corriente fija de 1.11 A	88
24	Tiempo necesario para disminuir fluoruros a 1.5 mg/L en agua para uso y consumo humano a temperatura constante de 40°C	90
25	Tiempo de tratamiento para disminuir fluoruros en agua hasta 1.5 mg/L a diferentes temperaturas y corriente constante de 0.5	92
26a	A Comportamiento del sistema de electrocoagulación a 3.05 mg/L de fluoruros para disminuir a 0.7 mg/L	93
27a.	Figura Comportamiento del sistema de electrocoagulación a concentración constante de 7.40 mg/L de fluoruros para disminuir a 0.7 mg/L	95
27b	Figura. Contornos de nivel del comportamiento del sistema de electrocoagulación a concentración fija de 7.40 mg/L de fluoruros para	95
28a	disminuir a 0.7 mg/L	96
28b	Contornos de nivel para el tratamiento de electrocoagulación a concentración constante de12.0 mg/L de fluoruros para disminuirla a	97
29 a	0.7 mg/L Comportamiento del sistema de electrocoagulación a corriente	98
29b	constante de 1.13 A para disminuir a 0.7 mg/L de fluoruros	98
30	0.7 mg/L de fluoruros	100
31	Tiempo de tratamiento para disminuir fluoruros en agua hasta 0.7 mg/L a diferentes temperaturas del agua y corriente constante de 0.5	101
32	A	102

м. G. G. м. ix

REMOCIÓN DE FLUORUROS EN AGUA POR ELECTROCOAGULACIÓN

No.	PIE DE FIGURA	Página
33	Concentración de fluoruros en el agua de la red de distribución para uso doméstico en Aguascalientes	104
34	Cinética de remoción de fluoruros en agua de Aguascalientes tratada por electrocoagulación	105
35	Incremento del pH del agua durante el proceso de electrocoagulación en agua sintética preparada con fluoruro de sodio en agua bidestilada	106
36	Modificación del pH en el agua de Aguascalientes tratada por electrocoagulación	107
37	Disminución de la dureza del agua de Aguascalientes por electrocoagulación	108
38	Micrografía SEM del material sedimentado producido por la electrocoagulación del agua de Aguascalientes	109
39	Elementos contenidos en el material sedimentado producido por electrocoagulación del agua de Aguascalientes	110
40	Concentración letal media del agua de Aguascalientes	115
41	Sistema de electrocoagulación escalado a 20L	116
42	Dureza del agua de Aguascalientes, antes y después del tratamiento por electrocoagulación	118
43	Sistema de ósmosis inversa para el tratamiento de agua para bebida.	120



RESUMEN

El consumo prolongado de agua con un contenido de fluoruros mayor a 1.5 mg/L puede ocasionar daños serios a la salud. La fluorosis dental y fluorosis esquelética están directamente relacionadas con una ingestión de fluoruros superior a 0.05 mg/kgpc/día. La prevalencia de fluorosis dental alcanza cifras importantes en la población infantil.

Se evaluó el comportamiento de la celda electroquímica sobre la concentración de fluoruros en agua sintética y en agua de extracción subterránea destinada al consumo humano del estado de Aguascalientes, México. Se elaboró un diseño de superficie de respuesta, incluyendo las variables: corriente (A), concentración de fluoruros (B) y temperatura del agua (C), cada una con cinco niveles. Se realizaron ensayos sobre la cinética de disminución de fluoruros contenidos en agua. En la celda electroquímica se emplearon electrodos de aluminio en arreglo de placas paralelas.

El tratamiento consistente en electrocoagulación – filtración resultó ser un sistema eficiente para la remoción de fluoruros en agua de extracción subterránea y destinada para consumo humano, especialmente como agua de bebida.

Se disminuyó la concentración de fluoruros contenidos en el agua de extracción subterránea hasta obtener una concentración de 1.5 mg/L, que es el límite máximo permitido por la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994 en agua destinada para uso y consumo humano. El tiempo necesario (minutos) para disminuir una concentración alta de fluoruros hasta este límite permitido

м. *G. G.* **м.** хі

estuvo explicado por la ecuación: 4.89 - 51.4 (A) + 1.03 (B) + 2.81 (C) + 0.433 (AB) - 1.25 (AC) - 0.0429 (BC) + 21.6 (A²) - 0.0215 (B²) + 0.0813 (C²).

Se obtuvieron las condiciones para disminuir la concentración de fluoruros hasta 0.7 mg/L, concentración máxima permitida de fluoruros contenidos en agua purificada y envasada establecida por la norma oficial mexicana NOM-041-SSA1-1993. El tiempo necesario para disminuir la concentración de fluoruros hasta este límite permitido se explicó mediante la ecuación: -12 - 47.6 (A) + 0.801 (B) + 8.75 (C) + 0.706 (AB) - 2.64 (AC) -0.106 (BC) + 22.9 (A^2) - 0.0131 (B^2) - 0.0280 (C^2).

La intensidad de la corriente aplicada al sistema y la concentración inicial de fluoruros en el agua, fueron variables importantes para lograr una disminución de fluoruros hasta valores que se encontraron dentro de la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994. El tiempo de tratamiento se modificó de manera inversa en relación a la corriente aplicada al sistema. El tiempo de tratamiento se modificó de manera directa en relación a la concentración de fluoruros. El tiempo de tratamiento disminuyó cuando la temperatura del agua estuvo entre 35 y 40 °C.

Se realizaron pruebas de toxicidad aguda a 4 h, exponiendo al biosensor *Daphnia magna* al agua de Aguascalientes, obteniendo una concentración letal media (CL50) de 1.2 mg/L, una concentración mínima a la cual el agua genera un efecto efecto tóxico significativo (CMOE) de 0.15 mg/L y una concentración a la cual el agua no generó efecto tóxico significativo a los organismos de prueba con respecto al control (CNOE) de 0.075 mg/L.

Adicionalmente, se disminuyó la dureza del agua de Aguascalientes, desde una concentración inicial de 180 mg/L (CaCO₃) hasta obtener un agua blanda con 105 mg/L (CaCO₃) mediante el tratamiento de electrocoagulación – filtración aplicada durante 30 min.

Se realizaron cinéticas de disminución de fluoruros en agua del estado de Aguascalientes en una celda electroquímica con capacidad de 7 L y en otra con capacidad de 20 L obteniendo resultados con la misma tendencia en la disminución de fluoruros.

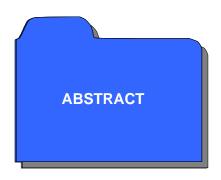
М. *G. G.* **М.** хіі

Con un tratamiento del agua por electrocoagulación a 30 min, aplicando una corriente de 1 A, con una concentración de fluoruros en el agua de 8.0 mg/L y un agua a 35 °C de temperatura, además de realizar una filtración con un filtro de celulosa más otro filtro de carbón activado de 5 μ m, se obtuvieron resultados similares al tratamiento realizado por ósmosis inversa, disminuyendo la concentración de fluoruros hasta 0. 028 \pm 0.015 mg/L.

Se implementó un prototipo de electrocoagulación – filtración para instalación doméstica que incluyó un contenedor con capacidad de 100L, un arreglo de placas de aluminio, un sistema de inyección de aire, un adaptador de corriente, un filtro de celulosa y un filtro de carbón activado.

Se propone el tratamiento de agua de bebida que contiene altas concentraciones de fluoruros, mediante el proceso de electrocoagulación – filtración, para la prevención de padecimientos relacionados con el consumo de agua que contiene fluoruros en una concentración mayor a 1.5 mg/L.

M. G. G. M. xiii



ABSTRACT

Prolonged consumption of water with fluoride content higher than 1.5 mg / L can cause serious damage to health. Dental fluorosis and skeletal fluorosis are directly linked to a fluoride intake above 0.05 mg / kgpc / day. The prevalence of dental fluorosis is important figures in children.

We evaluated the performance of the electrochemical cell on the concentration of fluoride in water and synthetic water-extraction of groundwater for human consumption in the state of Aguascalientes, Mexico. We developed a response surface design, including the variables: current (A), concentration of fluoride (B) and water temperature (C), each with five levels. Tests were carried out on the kinetics of decline of fluoride content in water. In the electrochemical cell with aluminum electrodes were used in parallel plate arrangement.

Electrocoagulation in the treatment - filtration was an efficient system for removal of fluoride in ground water extraction and intended for human consumption, especially drinking water.

Decreased the concentration of fluoride in ground water extraction to obtain a concentration of 1.5 mg / L, which is the maximum allowed by the Mexican Official Standard NOM-127-SSA1-1994 in water intended for human use and consumption. The time required (minutes) to reduce a high concentration of fluoride up to this limit was explained by the equation: 4.89 - 51.4 (A) + 1.03 (B) + 2.81 (C) 0433 + (AB) - 1.25 (AC) -- 0.0429 (BC) + 21.6 (A2) - 0.0215 (B2) + 0.0813 (C2).

Were able to decrease the concentration of fluoride up to 0.7 mg / L, maximum allowable concentration of fluoride in bottled purified water and established by

М. G. G. M. xiv

the Mexican Official Standard NOM-041-SSA1-1993. The time needed to decrease the concentration of fluoride to the limit described by the equation: -12 - 47.6 (A) + 0.801 (B) + 8.75 (C) 0706 + (AB) - 2.64 (AC) -0.106 (BC) + 22.9 (A2) - 0.0131 (B2) - 0.0280 (C2).

The intensity of current applied to the system and the initial concentration of fluoride in water were important variables to achieve a reduction of fluoride to values that were within the Mexican Official Standard NOM-127-SSA1-1994. The treatment time was changed in a reverse relation to the current applied to the system. The treatment time was changed into a direct relationship to the concentration of fluoride. The treatment time decreased when the water temperature was between 35 and 40 $^{\circ}$ C.

Were tested for acute toxicity to 4 h, exposing the biosensor to Daphnia magna water Aguascalientes, obtaining a median lethal concentration (LC50) of 1.2 mg / L, a minimum concentration at which the water creates a significant toxic effect (CMOE) of 0.15 mg / L and a concentration at which the water did not generate significant toxic effect on the test organisms with respect to control (CNOE) of 0.075 mg / L.

We additionally, decreased the hardness of Aguascalientes, from an initial concentration of 180 mg / L (CaCO3) to obtain a soft water with 105 mg / L (CaCO3) by electrocoagulation treatment - filtration applied for 30 min.

We decline kinetics of fluoride in water in the state of Aguascalientes in an electrochemical cell with a capacity of 7 L and another with a capacity of 20 L results with the same trend in the decrease of fluoride.

With a water treatment by electrocoagulation at 30 min, applying a current of 1 A, with a concentration of fluoride in water of 8.0 mg / L and a water temperature of 35 ° C, in addition to a filter with a cellulose filter most other activated carbon filter, 5 μ m, the results were similar to treatment by reverse osmosis, decreasing the concentration of fluoride to 0. 0015 \pm 028 mg / L. Implemented a prototype of electrocoagulation - filtration for residential installation that included a container with a capacity of 100L, an array of

М. G. G. M. xv

aluminum plates, an air injection system, a power adapter, a cellulose filter and an activated carbon filter.

The proposed treatment of drinking water containing high concentrations of fluoride through the process of electrocoagulation - filtration, to prevent illnesses associated with consumption of water containing fluoride at a concentration greater than $1.5\ mg\ /\ L$.

M. G. G. M. xvi

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El estado de salud de una población es el reflejo, en gran parte, de la calidad del agua que consume. El agua puede contener elementos que ocasionan daño a la salud, como producto de la actividad humana o puede contener elementos tóxicos que se han integrado a ella de manera natural. Esto último ocurre en el caso del agua subterránea. El agua subterránea representa una mezcla de aguas con diferente origen y por lo tanto, con diferente composición en términos de constituyentes disueltos. Las concentraciones de los elementos en el agua subterránea reflejan la composición general de las fases geológicas sólidas que han interactuado con el agua. En el caso del flúor, este elemento llega a presentar concentraciones de hasta 100 a 1000 mg/L (Allard y Bert, 1995). Aproximadamente la mitad de la población mundial depende del agua subterránea como fuente de agua de bebida, además de otras actividades (Kasisi et al., 2002). El aqua de bebida es una de las fuentes principales de fluoruros para el cuerpo humano (Dharmagunawardhane y Dissanayake, 1993). Sin embargo, el consumo prolongado de agua con fluoruros disueltos en concentraciones superiores a 1.5 mg/L es la principal causa de trastornos como fluorosis dental, fluorosis esquelética, trastornos gastrointestinales, disfunción renal y efectos tóxicos como anemia, nefropatías, trastornos gastrointestinales, hiperactividad tiroidea, modificaciones en el metabolismo del calcio, daños cerebrales fetales, daño pulmonar, esterilidad funcional, hipertrofia e hiperplasia en el músculo esquelético y lesiones patológicas en la tráquea ((Mancuso, 1997; WHO, 2002; Cicek et al, 2005; Eren et al, 2005; Yilditz y Oral, 2006), entre muchos más, que además, están ampliamente distribuidos y son altamente endémicos en muchos países, por lo que representa un serio problema de salud pública

(Mameri, et al., 1998). Para una exposición oral crónica, el nivel mínimo de riesgo de fluoruros consumidos en el agua, calculado por la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de los Estados Unidos (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (ASTDR-USA, 1993) es de 0.05 mg/kg de peso corporal/día. Por otra parte, la European Community Regulations ha establecido un intervalo conservador de 0.7 – 1.5 mg/L y el comité de expertos en Salud Oral y Uso de Fluoruros de la WHO recomienda un contenido de 0.5 – 1.0 mg/L de fluoruros en el agua de bebida (Rao, 2003).

El estado de Aguascalientes se encuentra ubicado en el centro de México. Sus coordenadas geográficas extremas son 22° 27′ a 21° 38′ N y 101° 53´ a 102° 52´ W (http://www.aguascalientes.gob.mx/estado/ubica.aspx). El aqua subterránea es la principal fuente de abastecimiento de aqua potable para la población, siendo el acuífero del valle de Aguascalientes la principal fuente de abastecimiento (COTAS, 2002). Así como en otros 31 países en el mundo, además de México (Hinrichsen, 1998) y otros 16 estados de la República Mexicana, además de Aguascalientes (Centro Nacional de Vigilancia Epidemiológica y Control de Enfermedades de la Secretaría de Salud, México, 1999), el agua del estado de Aguascalientes tiene concentraciones de fluoruros en el agua que llegan hasta 11. 31 mg/L (Trejo-Vázquez y Bonilla-Petriciolet, 2001). La concentración alta de fluoruros en el agua de bebida es la responsable de diferentes trastornos a la salud, tales como la fluorosis dental, que en el municipio de El Llano ha alcanzado una prevalencia del 94.6 % en la población de 8 a 12 años de edad (Pérez-Gallegos, 2002) y en general ha alcanzado casi el 100% en niños de 9 a 11 años de edad que viven en regiones donde el aqua de bebida presenta una concentración de fluoruros superior a 5 mg/L (Hernández-Montoya et al., 2003).

Para disminuir las concentraciones de fluoruros en el agua se han empleado varias técnicas como la de adsorción por carbón activado o alúmina activada (Subhashini, 2004), precipitación química (Shen, *et al.*, 2003), intercambio iónico y ósmosis inversa (Ndiaye, *et al.*, 2005). Sin embargo, en su mayoría, son técnicas que se han empleado para el tratamiento de efluentes industriales o residuales o que presentan inconvenientes en eficiencia y costo.

Ahora la remoción de fluoruros de aguas ricas en ellos se hace imperativa, debido a que las fuentes de agua de buena calidad son cada vez más escasas (Amor *et a*l., 2001).

Con el presente trabajo de investigación se está proponiendo el empleo de una celda electroquímica, como parte de un sistema de tratamiento de agua, encaminado a disminuir la concentración de fluoruros en el agua para uso y consumo humano del estado de Aguascalientes hasta niveles aceptables por las normas oficiales mexicanas.

capítulo
2

JUSTIFICACIÓN

Existe una exposición crónica a fluoruros a través del agua para consumo humano en el estado de Aguascalientes, por lo que los daños a la salud asociados con este consumo son un problema creciente de salud pública. Los estudios sobre prevalencia de fluorosis dental en el estado han dado datos que confirman la importancia de este problema (Pérez-Gallegos, 2002; Hernández Montoya et al., 2003). Cabe mencionar que una vez que se contrae el daño dental u óseo, éste es irreversible, ya que no existe una terapia eficiente que corrija tales daños (Llamas, 2002).

Trejo- Vázquez y Bonilla-Petriciolet (2001 y 2002) subrayaron que la ingesta de fluoruros en el agua de bebida de Aguascalientes, representa un riesgo potencial para la salud pública. Así mismo, que el contenido de fluoruros del agua para consumo humano debe reducirse a 0.69 mg/L, es decir aproximadamente 0.035mg/kg/día, ya que la ingesta de fluoruros de la población expuesta sobrepasa el nivel mínimo de riesgo establecido por la ASTDR, e incluso tal ingesta puede alcanzar aquella que predispone al desarrollo de fluorosis esquelética.

Hernández –Montoya y colaboradores (2003) hacen hincapié en la importancia de desarrollar y aplicar estrategias para reducir el contenido de fluoruros de las fuentes de abastecimiento de agua existentes en el estado de Aguascalientes, ya que la población depende en su gran mayoría del agua subterránea como fuente de abastecimiento. Dichas estrategias deben formar parte de los programas a implementar, encaminados a prevenir los padecimientos asociados a la exposición crónica de fluoruros.

Por otra parte, la electrocoagulación tiene una larga historia como tecnología para el tratamiento de agua, especialmente agua residual industrial, empleándose para remover una amplia gama de contaminantes. Ofrece varias ventajas sobre otros métodos y tiene futuro como tecnología descentralizada para el tratamiento de agua con contaminantes (Holt *et al.*, 2004). Debido a lo anterior, se está proponiendo el empleo del método de electrocoagulación para disminuir la concentración de fluoruros contenidos en el agua para uso y consumo humano (especialmente en el agua de bebida) proveniente de fuentes subterráneas.

capítulo
3

ANTECEDENTES

3.1. El Flúor

El flúor es uno de los elementos más reactivos. El flúor está asociado con numerosos tipos de depósitos minerales en la corteza terrestre. Algunos de los minerales más comunes relacionados con el flúor son la fluorita, criolita y fluoroapatita. La química del ión fluoruro (F⁻) es muy similar a la del ión hidroxilo (OH⁻), por lo tanto el intercambio entre estos dos iones es muy común en la naturaleza (Dharmagunawardhane y Dissanayake, 1993). Desde el desarrollo del electrodo ión selectivo para fluoruros, se ha realizado una gran cantidad de investigación sobre la efectividad de este elemento como indicador geoquímico en rocas, aguas, sedimentos, suelos y en vegetación. El flúor ha probado ser un excelente indicador de venas de barita-fluorita en el área Madoc del sudeste de Ontario. Resultados preliminares de un programa sobre la geoquímica de agua subterránea en el Oeste del área del Abitibi, indican que el flúor es un indicador promisorio de depósitos de oro y sulfuro (Lalonde, 1976).

Los F⁻ se encuentran en forma natural en el agua. El fluoruro forma complejos con silicio, aluminio y boro. Estos complejos pueden existir en el agua debido al uso de compuestos fluorados por la industria. En muchas regiones los niveles de fluoruros exceden con mucho los límites máximos permisibles y su presencia (natural o de origen antropogénico) se convierte en un problema de salud pública (NMX-SSA1-077-2001).

El flúor es un importante elemento traza. Los F ingeridos a razón de 1mg/día son benéficos para el desarrollo dental y corporal. También ayudan a mantener la integridad ósea. Los fluoruros se ingieren principalmente en el

agua de bebida. Fuentes adicionales de fluoruros son: te, pasta de dientes, enjuagues bucales, medicamentos, sales que contienen fluoruros, polvos, etc. Un total de 0.7 – 1.0 ppm de fluoruros en el agua es una concentración segura. El agua subterránea, especialmente la procedente de rocas volcánicas, con frecuencia contienen concentraciones altas de fluoruros. El F⁻ es un ión tóxico acumulativo, con el potencial de incrementar la masa esquelética. Se incorpora en los huesos y reemplaza el OH⁻ en la apatita. La fluoroapatita es menos soluble, más compacta y lentamente lleva a cabo el remodelado óseo. Los fluoruros estimulan la proliferación de las células óseas por inhibición directa de la actividad de la fosfatasa ácida osteoblástica y prolongando o estimulando las señales mitógenas de los factores de crecimiento (Yilditz y Oral, 2006).

3.2. Biodisponibilidad de fluoruros en el agua de bebida

El agua de bebida es una de las fuentes principales de fluoruros para el cuerpo humano. Los fluoruros contenidos en el agua superficial y en el agua subterránea son derivados principalmente de los lechos rocosos y suelos ricos en minerales unidos a fluoruros. Esta situación es particularmente importante en lugares donde la mayoría de la población depende del agua subterránea (Dharmagunawardhane y Dissanayake, 1993). Los fluoruros están presentes en las fuentes de suministro de aqua como iones de F⁻, debido a su disociación casi completa. La proporción no disociada se encuentra entre 10⁻¹⁸ y 10⁻³⁰ de F disociados en un intervalo de pH de 6-9, comúnmente encontrado en las fuentes de agua y cuando se incluye el impacto de la dureza del agua sobre la disociación, la proporción de F libre se encuentra por el 91% para aguas muy duras a más de 99% para aguas blandas. En términos de química y biodisponibilidad, absolutamente no hay diferencia entre fluoruros agregados o fluoruros naturales. El efecto de los principales cationes (calcio y magnesio, que dan la dureza al agua) y el sodio, sobre la especiación química y sobre la biodisponibilidad de fluoruros, es muy pequeña. En personas jóvenes o de mediana edad, una vez que el F es absorbido por el tracto gastrointestinal, aproximadamente el 50% es excretado en la orina, sin embargo, esta proporción varía considerablemente dependiendo de numerosas variables,

incluyendo consumo de F⁻, balance ácido- básico y pH urinario. El tiempo al que se llega a la concentración máxima de fluoruros en plasma sanguíneo es de alrededor de 48 min (43.7–52.3 min) con una concentración máxima de alrededor de 14.2 ng/mL (10.7-17.8) (Maguire *et al*, 2005).

3.3. La fluorosis es el principal efecto tóxico que tienen los fluoruros sobre el organismo humano

Como ocurre con cualquier otro contaminante, el flúor puede contaminar el agua de manera natural o antropogénica, alcanzando, en ocasiones, concentraciones muy altas en ella. Los problemas asociados con el exceso de flúor en el agua de bebida están ampliamente distribuidos y son altamente endémicos en muchos países, por los que la ingestión de agua que contiene concentraciones de flúor que exceden las permitidas, es un serio problema de salud pública (Rao, 2003). Las autoridades médicas recomiendan un consumo total diario de 0.05 mg/kg de peso corporal de fluoruros, sin exceder 1 mg/kg (Arbab y Foray, 2005). El comité de expertos en Salud Oral y Uso de Fluoruros de la WHO recomienda un intervalo más conservador: 0.5 – 1.0 mg/L de fluoruros en el agua de bebida. La European Community Regulations ha establecido un intervalo de 0.7 – 1.5 mg/L (Rao, 2003).

Aunque los estudios de Dean han mostrado que la concentración óptima de fluoruros en climas templados fue de 1.0 a 1.2, Dean notó que alrededor del 10% de los niños que tomaron agua con 1.0 mg/L de fluoruros podrían desarrollar fluorosis de muy leve a leve. En 1953 se reportó que los niños que residían en el Sudoeste de los Estados Unidos desarrollaron dos veces la severidad de la fluorosis en comparación a los niños del Medio-Oeste, cuando se expusieron a agua que contenía la misma concentración de fluoruros. Se concluyó que las temperaturas extremadamente altas del Sudoeste fueron el factor principal que contribuyó al aumento de la severidad de la fluorosis endémica, debido al aumento en la demanda de líquido. Para 1999 los Estados Unidos contaban ya con un mapa de fluoruración del agua, con dependencia directa de la temperatura ambiente. Dicho mapa se encontraba en un rango de concenración de fluoruros de 0.7 a 1.2 mg/L (Lalumandier y Jones, 1999). Aún

М. G. G. М. 24

así, La United States Environmental Protection Agency parecía ser más permisiva, recomendando un valor máximo permisible de fluoruros de 4 mg/L (Angelillo *et al.*, 1999). De acuerdo con la recomendación dada por Gallagan y Vermillion, para climas con temperaturas entre 32 y 37.5°C, la concentración óptima de fluoruros en el agua de bebida debe ser de 0.6 mg/L (Grijalva-Haro *et al.*, 2001). En México se ha establecido una concentración máxima de 0.7 mg/L para el agua embotellada y de 1.5 mg/L para el agua distribuida por la red hidráulica (NOM-127-SSA1-1994).

El mayor aporte de fluoruros al organismo procede del agua potable y se ha demostrado que el consumo prolongado de agua con fluoruros disueltos en concentraciones superiores a 1.5 mg/L es la principal causa de trastornos como fluorosis dental, fluorosis esquelética (Eren *et al*, 2005; Yilditz y Oral, 2006), trastornos gastrointestinales y disfunción renal (Trejo-Vázquez y Bonilla-Petriciolet, 2001).

La fluorosis dental es una hipoplasia del esmalte dental inducida por la ingestión excesiva de fluoruros durante la etapa de formación de los dientes (Loyola-Rodríguez, 1998). En la fluorosis dental se observan manchas dentales blancas y amarillas que eventualmente se pueden tornar a cafés. La fluorosis dental no solamente involucra un problema cosmético, sino un serio problema social también, en términos de autoestima y relaciones interpersonales (Rao, 2003).

Por otra parte, los huesos son el gran almacén de F⁻ en el cuerpo humano. Las concentraciones óseas de F⁻ se consideran como biomarcadores de exposición al F⁻ por el organismo. Se realizó el análisis de las concentraciones de F⁻ en fémur, vértebras y dientes de ratones, empleando Instrumental Neutron Activation Análisis (INAA). Los animales se expusieron a un amplio rango de concentraciones de F⁻ en el agua de bebida. La concentración de F⁻ en los dientes, se correlacionó directamente con la concentración de F⁻ en huesos. (Vieira, *et al.*, 2005). La World Health Organization (WHO) menciona que el efecto más serio es la acumulación esquelética de fluoruros debido a una excesiva exposición de ellos a largo plazo, dando como resultado una enfermedad ósea no neoplásica,

específicamente, fluorosis esquelética y fracturas óseas (WHO, 2002). La fluorosis esquelética se manifiesta típicamente como un aumento difuso en la densidad ósea (Sy *et al.*, 2000). Los huesos y dientes humanos están compuestos principalmente de hidroxiapatita. Cuando están presentes los fluoruros, la sustitución del ión OH⁻ por el F⁻ da como resultado el reemplazo de la hidroxiapatita por fluoroapatita en los dientes y huesos, lo cual es la causa principal de la fluorosis dental y la fluorosis esquelética (Dharmagunawardhane y Dissanayake, 1993).

3.4. Factores predisponentes a fluorosis

El consumo de concentraciones altas de fluoruros en el agua de bebida es la principal causa tanto de fluorosis dental como esquelética. Además, el consumo diario de fluoruros en alimentos y bebidas constituye un factor de riesgo para el establecimiento de la fluorosis dental. La fluorosis en los dientes anteriores permanentes puede ocurrir debido a la ingesta excesiva de fluoruros en la dieta, incluso en niños de 12 meses de edad. El periodo crítico para el desarrollo de fluorosis en los dientes anteriores permanentes, para niños, se ha estimado entre los 15 y los 24 meses y para niñas, se estima de 21 a 30 meses. Se encontró que los dientes cuya corona anatómica está en formación, tales como los incisivos anteriores, superiores e inferiores y el primer molar permanente de los niños menores de un año que reciben en la dieta 54.2 µg de F⁻/kgpc/día, se encuentran en riesgo de fluorosis. Por otra parte, en países como México, donde se ha fluorurado la sal, la aglactación tanto en guarderías como en casa se hace por medio de papillas preparadas domésticamente, con vegetales y carne a los que se les agrega sal. Como en México se ha incrementado la prevalencia de fluorosis dental, 12 estados de la república han salido del programa de fluoruración de la sal (De la Cruz-Cardoso et al., 2006).

Las altas concentraciones de flúor contenidas en bebidas embotelladas, independientemente de la localidad donde fueron elaboradas, muestran una relación directa con la contaminación de los diferentes mantos acuíferos de la región en la cual se obtiene el agua para su elaboración. Por otra parte, estos productos son transportados y pueden expenderse en las poblaciones de otros

М. G. G. М. 26

estados del país (Loyola-Rodríguez y Pozos-Guillén, 1998). Grijalva-Haro y colaboradores, (2001) en un estudio realizado en la ciudad de Hermosillo, Sonora, México, encontraron que los refrescos de sabores en lata estuvieron en un intervalo de contenido de fluoruros de 0.46 a 0.6 mg/L y los refrescos de cola variaron entre 0.51 y 1.10 mg/L de fluoruros.

El hábito de hervir el agua para usarla en la preparación de fórmulas lácteas para infantes constituye otro factor predisponerte de fluorosis, debido a que con este procedimiento se incrementa en alrededor de un 66% la concentración inicial de flúor, debido a la pérdida de volumen del agua por el proceso de ebullición y en general el uso de agua con concentración alta de fluoruros para cocinar los alimentos. El uso de dentríficos y enjuagues bucales en zonas cuya agua de bebida tiene concentración alta de fluoruros (Loyola-Rodríguez y Pozos-Guillén, 1998; Pérez-Gallegos, 2002).

La exposición a fuentes antropogénicas como pesticidas, incluyendo insecticidas, conservadores de madera y fertilizantes (Bouaziz *et al.*, 2006). La exposición ocupacional a fluoruros como en las industrias de la fundición del aluminio, industria del vidrio, manufactura de fertilizantes (Susheela, 1999).

Se deben considerar también factores que están directamente relacionados con el volumen total de agua consumido, como la temperatura media máxima de una región, el uso de aire acondicionado, el consumo total de líquidos, incluyendo el consumo de leche y bebidas procesadas, tales como refrescos, jugos y agua embotellada (Lalumandier y Jones, 1999).

3.5. Fluorosis dental y esquelética: un daño crónico a la salud a nivel mundial

La prevalencia de fluorosis dental se está incrementando internacionalmente (Browne *et al.*, 2005). Muchos países tienen regiones en las cuales el agua de bebida contiene más de 1.0 mg/L de fluoruros. A continuación se presentan algunos estudios realizados sobre prevalencia de fluorosis en diferentes partes del mundo.

3.5.1. Fluorosis en África

La fluorosis dental se presenta en África del Sur, Kenya, Sur de Algeria (Mameri, et al., 1998) y Uganda (2.5mg/L en altitudes > 1,750 msnm) (Rwenyonyi et al., 1999). En Marruecos las concentraciones de fluoruros en al aqua de bebida en algunas regiones excedió los 5 mg/L y algunas veces alcanzó los 20 mg/L (Mameri, et al., 1998; Amor et al., 2001). En muchas regiones de África del Norte, el agua contuvo alrededor de 1.5 mg/L de fluoruros. Se han presentado casos de fluorosis esquelética en Senegal, en áreas con agua con altas concentraciones de fluoruros (Sy et al., 2000). Además, en Wonji-Shoa, Etiopía, se detectó radiológicamente fluorosis esquelética más evidente en mujeres (p<0.05). La prevalencia más alta se detectó en trabajadores agrícolas y de industrias, que entre trabajadores administrativos (p<0.05). La prevalencia clínica fue de 20% versus la prevalencia radiológica que fue de 70.3%. Esto indicó que muchos casos son asintomáticos (Assefa et al, 2004). El análisis por rayos X, realizado en 397 pacientes que sufrían de fluorosis, reveló desórdenes lumbares distróficos y degenerativos en un 94%, calcificación del ligamento longitudinal anterior en un 65%, varios cambios como epicondilosis, periartrosis y artrosis deformante en un 91%. Los desórdenes locomotores parecieron ser sistémicos, múltiples y simétricos (Ornitsan et al., 2004).

3.5.2. Fluorosis en Asia

La fluorosis es el mayor problema de salud pública en la India (Mameri, et al., 1998). Para 1991 se reportó que alrededor de 25 millones de personas sufrían los efectos del exceso de flúor, habiéndose declarado la fluorosis como problema endémico en 13 estados (Bhupesh, 1991). Sinhá en 1997 mencionó una prevalencia importante de fluorosis dental y esquelética en varias provincias, especialmente las ubicadas en las zonas áridas de Rajasthan, India. En 1999, ya se estimaban alrededor de 62 millones de personas en 17 estados, afectados con fluorosis dental o esquelética (Susheela, 1999). Por otra parte, se seleccionaron en el distrito de Davangere Karnataka, India, 12 villas. Se realizó un estudio de prevalencia de fluorosis dental en 1,131 niños entre 12 y

15 años. Se encontró una prevalencia del 13.2 % cuando el contenido de fluoruros en el agua fue de 0.22 ppm y una prevalencia del 100 % cuando el contenido de fluoruros en el agua de bebida fue de 3.41 ppm (Chandrashekar y Anuradha, 2004). En China, en Eryuan, provincia de Yunnan, China, se encontró una prevalencia de fluorosis dental de 44.6% en niños, y una concentración de fluoruros en agua de bebida de 5.18 mg/L. Concluyeron que se debe adoptar ampliamente la defluoridación del agua de bebida (Mameri, et al., 1998; Wang, et al., 2005). En la India y en China la fluorosis esquelética y un incremento en el riesgo de fracturas óseas ocurrieron a un consumo total de 14 mg de fluoruros/día y un incremento en el riesgo de un efecto óseo, a un consumo total de fluoruros de 6 mg/día (Cao et al., 2006). Eh Hulunbuir, Mongolia se encontró una prevalencia de fluorosis dental en niños de 8 a 12 años de 29.34 % y una prevalencia de fluorosis esquelética en adultos del 46.71%. Asociando estos trastornos al alto contenido de fluoruros en el agua de bebida y en el te (569.45 ± 65.50 mg/kg) (Liu et al., 2005). La fluorosis también se ha reportado en Turquía (causada por agua de bebida con 2.70ppm de F⁻), (Eren *et al*, 2005), Sri Lanka (>1.5 mg/L en agua subterránea) (Dharmagunawardhane y Dissanayake, 1993).

3.5.3. Fluorosis en Europa

En Italia se reportó fluorosis debida a concentraciones > 2.5 mg/L de Fen el agua de bebida (Angelillo *et al.*, 1999).

3.5.4. Fluorosis en América

U. S. A. (Sur de California, Oakley, Idaho), (Mameri, *et al.*, 1998), Cuba (municipios en la región oriental, central y occidental, con concentraciones de fluoruros en agua > 1.5 mg/L, asociadas fundamentalmente con la presencia de rocas volcánico-sedimentarias e intrusivas del periodo Cretácico (Cuéllar -Luna y García-Melián, 2003).

3.5.5. Fluorosis en Oceanía

Se reportó fluorosis dental en Australia (Mameri, *et al.*, 1998). También, en el área de irrigación Assembagus, en el Este de Java, en Indonesia, se asentó que recibe altas concentraciones de fluoruros vía agua superficial que se origina a partir del lago del cráter hiperácido del volcán Ijen. El consumo de F⁻ en niños y en adultos ocasiona riesgo de fluorosis dental, así como de fluorosis esquelética. La concentración más baja de F⁻ en el agua de bebida fue de aproximadamente 0.5mg/L hasta 1.1 mg/L (Heikens, 2005).

3.6. Daños adicionales a la salud ocasionados por el consumo excesivo de fluoruros

La exposición a fluoruros puede inhibir la síntesis de proteínas para activar la producción de superóxidos e inducir otros cambios en el metabolismo celular. In vitro, la exposición a altas concentraciones de fluoruros indujo reacciones celulares como aberraciones cromosomales, inhibición de la progresión del ciclo celular, estimulación en la liberación de citosina y ácido araquidónico y la inducción de apoptosis en células epiteliales pulmonares humanas de la línea A549 (Refsnes et al., 2003). Por otra parte, se indujo el crecimiento de las células LS8, línea celular derivada de los ameloblastos, debido a la exposición a una cantidad tan pequeña como 1.9 a 3.8 ppm de fluoruros, mientras que altas dosis indujeron el estrés del retículo endoplásmico y la fragmentación del DNA mediado por la caspasa. Además, los ameloblastos de los incisivos de ratón fueron sensibles a los efectos tóxicos de las altas dosis de fluoruros consumidos en el agua de bebida (Kubota, et al, 2005). Los fluoruros interfirieron con la actividad de una variedad de enzimas. Por ejemplo, inhibieron varias ATPasas transportadoras de cationes, tales como ATPasa de Na⁺/K⁺ y la ATPasa transportadora de Ca²⁺ en el retículo endoplásmico y la membrana plasmática. Su efecto dependió, en parte, de la habilidad para formar complejos de fluoro-aluminatos. Se estableció que el fluoruro activa todas las familias de proteínas G conocidas, incluyendo Gs, Gq y Gi por inhibición de la actividad de la GTPasa, conservando sin embargo, a la proteína Ga en su conformación activa de señalización (Amira y Mulè, 2005). Los

fluoruros también produjeron efectos fisiológicos y patofisiológicos: afectan la fisiología ósea, pueden inducir síntomas asmáticos en los trabajadores de la industria del aluminio, causan proliferación de macrófagos peritoneales, ocasionan cambios neurohistológicos en ratas y provocan alteraciones funcionales y estructurales en el tracto gastrointestinal, incluyendo náusea, flatulencia, constipación y diarrea intermitente. El estómago está expuesto a los fluoruros como resultado de la ingesta de alimento (especialmente la preparada en recipientes de aluminio), productos para el cuidado dental, agua, bebidas contenidas en envase de aluminio, etc. (Amira y Mulè, 2005). Se encontraron modificaciones histopatológicas significativas en miocardio de ratas macho de segunda generación, tratadas con 50 y 100 mg/L de NaF en el agua de bebida por un periodo de 6 meses. Las modificaciones consistieron en necrosis celular, formación extensiva de vacuolas citoplásmicas, disolución del núcleo en los miocitos, inflamación en las fibras del miocardio, fibrinolisis, edema intersticial y áreas hemorrágicas pequeñas. Adicionalmente se observó el incremento en las actividades enzimáticas de la superóxido dismutasa, glutatión peroxidasa, catalasa y sustancias reactivas a los tiobarbitúricos en el miocardio de ratas tratadas con 10 y 50 mg/L de fluoruro de sodio en el agua (Cicek et al, 2005). Se encontró que el consumo excesivo de fluoruros desarrolló anemia y eosinofilia en ratas Wistar que consumieron 100 ppm de fluoruros en el agua de bebida por un periodo de cuatro meses. Se observaron leucopenia severa y cambios displásticos en los granulocitos de médula ósea. Se observó que la ingestión excesiva de fluoruros afecta la hematopoyesis en diferentes grados (Eren et al, 2005). En la fluorosis experimental empleando conejos, las alteraciones patológicas incluyeron daño pulmonar, esterilidad funcional, hipertrofia e hiperplasia en el músculo esquelético y lesiones patológicas en la tráquea (Cicek et al. 2005). En ratas Wistar con un consumo de fluoruros en al agua de bebida de 100 ppm por un periodo de 18 semanas se encontró que la lactancia disminuyó la densidad ósea de las vértebras lumbares así como del fémur (Yilditz y Oral, 2006). También se encontró que se produjo osteocondensación y fracturas en columna vertebral (Haettich, B, et al., 1991). El consumo excesivo de flúor (fluoruro de sodio) en el aqua de

bebida ocasionó fluorosis en los dientes incisivos y en los huesos de las extremidades. Además el yodo y el fúor tuvieron efectos de interacción mutua sobre bocio y fluorosis en ratones Kunmin expuestos por 100 y 150 días. El grado de fluorosis en los incisivos y el contenido de flúor en los huesos fue significativamente mayor en los grupos de ratones con una deficiencia de yodo + exceso de flúor (30.0 mg/L) en comparación a los grupos con un aporte normal de yodo (20.0 μg/L) + exceso de flúor (Zhao, *et al.*, 1998).

Se expuso a ratas Wistar a 500 ppm de fluoruro de sodio (226 ppm del ión fluoruro) en el agua de bebida desde el 15º día de gestación hasta el día 14 después del parto. Se encontró una disminución significativa en los niveles séricos de proteína total y albúmina, una marcada hipoglicemia y una disminución significativa en los niveles de colesterol y triglicéridos en las ratas expuestas al flúor, así como en sus crías. La actividad enzimática de las transaminasas (aspartato transaminasa y alanin transaminasa), las cuales son indicadores de la función hepática, estuvieron elevadas, indicando daño celular hepático posterior al tratamiento con el fluoruro. La peroxidación lipídica se incrementó tanto en las madres como en las crías, encontrando niveles altos de malondialdehido hepático. El estatus antioxidante sérico total mostró una disminución significativa. Las modificaciones bioquímicas en las ratas tratadas, correspondieron histológicamente con necrosis e infiltración mononuclear extensiva en células hepáticas (Bouaziz, et al., 2006).

3.7. El agua subterránea de la República Mexicana contiene altas concentraciones de fluoruros

Para el año de 1997 se reportó que en la República Mexicana, cerca de cinco millones de habitantes estaban expuestos a la excesiva ingesta de fluoruros a través del agua de bebida (Díaz-Barriga *et al.*, 1997). Se tienen entidades en las que la gran contaminación del agua potable por fluoruros (generalmente contaminación de origen natural) representa un gran riesgo para la salud pública, entre ellas se encuentran Aguascalientes, Baja California Norte, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Jalisco, San Luis Potosí, Sonora y

Zacatecas (Trejo-Vázquez y Bonilla- Petriciolet, 2001; de Victorica-Almeida, 2002). En el caso particular de Durango, en el Valle del Guadiana, que comprende la ciudad de Durango y sus alrededores, en el noroeste de México, el agua de bebida proviene de fuentes subterráneas, las cuales se caracterizan por tener altas concentraciones de fluoruros que alcanzan hasta los 12 mg/L. Se encontraron concentraciones de fluoruros desde menores o iguales a 1.5 mg/L hasta 5.11 mg/L. El 84% de los pozos que suministran agua de bebida a los habitantes del Valle del Guadiana excedieron el límite máximo de concentración de fluoruros establecido por las normas mexicanas e internacionales. Existe un alto riesgo de daño dental, relacionado directamente con personas que viven en áreas con altas concentraciones de fluoruros en el aqua de bebida. Se muestrearon 333 niños de 6 a 12 años de edad y todos presentaron fluorosis, de los cuales el 35% ha sufrido daños severos en sus dientes. También existe una correlación positiva entre el índice de Dean de fluorosis dental y la frecuencia de fracturas óseas en niños de 6 a 12 años, así como en personas de 13 a 60 años de edad (Alarcón-Herrera, et al., 2001).

En la ciudad de San Luis Potosí se realizó un monitoreo de 52 pozos, en los cuales se encontraron concentraciones de fluoruros de entre 3.0 y 4 ppm en el 44% de ellos, de entre 1.0 y 2.0 ppm en el 17%, de entre 0.7 y 1.0 ppm en el 16 % y de menos de 0.7 ppm en el 23.0% del total de los pozos estudiados (Loyola-Rodríguez y Pozos-Guillén, 1998).

En Los Altos de Jalisco, México, se midieron electroquímicamente las concentraciones de fluoruros de 105 pozos de agua. La concentración de fluoruros fue de 0.1 a 17.7 mg/L. Más del 45.0% de las muestras de agua excedieron la norma nacional de 1.5 mg/L de fluoruros. Los valores estimados de exposición a fluoruros fueron de 0.04 a 1.8 mg/kg/día. El consumo diario estimado fue de 0.5 a 18.4 mg. Para reducir los riesgos de salud de la población se debe evitar el consumo de sal fluorada, pastas para dientes y agua de bebida que contengan mas de 0.7mg/L de fluoruros (Hurtado-Jiménez y Gardea-Torresdey, 2005).

En Hermosillo, Sonora, se encontraron concentraciones de fluoruros en el agua de bebida de 2.77, 0.78 y 0.54 mg/L. El agua consumida aportó el 63%

del flúor total de la dieta en niños de entre 8 y 9 años de edad. La ingestión media fue de 1.8L de agua al día. De los niños estudiados (31), el 32% mostró un valor de ingestión de fluoruros por arriba del recomendado (0.6 mg/L) (Grijalva-Haro et al., 2001).

Se reportó una prevalencia de fluorosis dental en niños de 7 a 10 años de edad en la ciudad de México del 53.0 %, mientras que en niños de las mismas edades se reportó una prevalencia del 24.3 % en la ciudad de Veracruz, México (Martínez-Mier *et al.*, 2004).

3.8. El agua del estado de Aguascalientes, México, contiene altas concentraciones de fluoruros: riesgo para la salud pública

La ciudad de Aguascalientes pertenece a la región hidrológica Lerma-Santiago. Los Acuíferos que abastecen agua al estado son los siguientes: Valle de Aguascalientes, que abastece en un 81%, Chicalote, que abastece en un 8%, Calvillo, que abastece en un 5%, El llano, que abastece en un 4% y Venadero, que abastece en un 1% (COTAS, 2002). El acuífero del Valle de Aguascalientes es la principal fuente de abastecimiento de agua para consumo humano de la ciudad capital y de una porción significativa del estado de Aguascalientes. En 1993 se realizó un monitoreo de 40 pozos localizados fuera de la ciudad, obteniendo que el agua extraída presentaba una salinidad media con bajas concentraciones de sodio y una cantidad de sólidos disueltos entre 250 y 1,050 mg/L. En el año 2001 la ciudad abasteció su demanda de casi 500 millones de m³/año a través de 126 pozos que pertenecen a este acuífero y se encontró que la concentración media mínima de fluoruros en el agua potable fue de 0.53 mg/L, mientras que la concentración media máxima de fluoruros de esos 126 pozos estudiados fue de 11.31 mg/L. El pH del agua en todos los pozos fue cercano a 7. De los pozos analizados, 73 (57.9%) presentaron concentraciones menores o iguales a 1.5 mg/L, valor máximo permitido por la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994. Tres pozos presentaron una grave contaminación por fluoruros, con concentraciones que superan los 4.5 mg/L. Los 50 pozos restantes presentaron concentraciones que oscilan entre 1.51 y 4.5 mg/L. En la región sureste de la ciudad se encontraron las mayores

concentraciones de fluoruros en el agua potable con concentraciones que superaron los 10 mg/L (Trejo-Vázquez y Bonilla- Petriciolet, 2001). En el año 2003, Hernández-Montoya y colaboradores, reportaron contenidos de fluoruros en muestras de agua recolectadas en la zona rural del estado de Aguascalientes entre 0.74 y 5.19 mg/L, mientras que en la zona urbana de la ciudad de Aguascalientes las concentraciones de fluoruros en el agua oscilaron entre 1.30 y 7.59 mg/L.

3.9. Nivel mínimo de riesgo para la salud, debido al consumo de fluoruros

El nivel mínimo de riesgo para la salud, debido al consumo de fluoruros, calculado por la Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR) es de 0.05 mg/kg/día para una exposición oral crónica. De igual forma, las autoridades médicas recomiendan un consumo total diario de 0.05 mg/kg de peso corporal/día de fluoruros, sin exceder 1.0 mg/kg de peso corporal/día (Arbab y Foray, 2005).

3.10. Normas oficiales que regulan el contenido de fluoruros en agua

En la República Mexicana, la regulación en cuanto a contenido de fluoruros en el agua está asentada en dos normas oficiales:

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 establece como límite permisible de fluoruros contenidos en el agua para uso y consumo humano, el correspondiente a 1.5 mg/L.

La Norma Oficial Mexicana NOM-041-SSA1-1993, Bienes y servicios. Agua purificada envasada. Especificaciones sanitarias. Establece como límite máximo de contenido de fluoruros en el agua purificada y envasada el de 0.7 mg/L.

Por otra parte, Fair y Geyer (2002) mencionaron que se deberá hacer un muestreo en los suministros fluorurados, con suficiente frecuencia para asegurar las concentraciones deseadas de fluoruros. Así también, estableció que los fluoruros presentes de manera natural en el agua potable no deberán tener valores promedio superiores a los mostrados en la siguiente tabla. Las

concentraciones mayores al doble de los valores óptimos, constituyen una base para rechazar el abastecimiento.

Cuadro 1. Concentraciones permisibles de los fluoruros en el agua potable

Promedio anual de la temperaturas máximas diarias del aire		Límites de control recomendados en las concentraciones de fluoruros, mg/L		
Grados F	Grados C	Inferior	Óptimo	Superior
50.0 – 53.7	10.0 – 12.0	0.9	1.2	1.7
53.8 – 58.3	12.1 – 14.5	0.8	1.1	1.5
58.4 – 63.8	14.6 – 17.6	0.8	1.0	1.3
63.9 – 70.6	17.7 - 21.4	0.7	0.9	1.2
70.7 – 79.2	21.5 – 26.3	0.7	0.8	1.8
79.3 – 90.5	26.4 – 32.5	0.6	0.7	0.8

3.11. Métodos para la remoción de fluoruros contenidos en el agua

Se han desarrollado varios métodos para remover los fluoruros del agua. Estos métodos se han dividido en cuatro tipos: adsorción química, precipitación química, intercambio iónico y remoción física. Estos últimos involucran ósmosis inversa y electrodiálisis. Sin embargo, estos procesos se han usado muy infrecuentemente en plantas industriales, principalmente debido a los altos costos de operación (Amor *et al.*, 2001).

Se han aplicado diferentes técnicas para disminución del contenido de fluoruros en el agua. En su mayoría son técnicas empleadas para tratamiento de los efluentes de aguas residuales industriales. Sin embargo, estas técnicas no han logrado reducir el contenido de fluoruros tales que sean los niveles aceptables de fluoruros en el agua para consumo humano. La técnica basada en precipitación con sales de aluminio o hidróxido de calcio se ha usado anteriormente. Sin embargo, no fue económicamente eficiente, comparada con otras técnicas. En cambio, la defluoruración basada en fenómenos de

М. G. G. М. 36

adsorción ha sido un poco más eficiente. Los adsorbentes más comunes son alúmina activada y fosfato de calcio (Mameri, et al., 1998).

3.11.1. Adsorción empleando alúmina activada

Se encontró que la adsorción máxima para la remoción de fluoruros, usando alúmina activada en agua de bebida proveniente de fuentes subterráneas tuvo lugar a un pH de 7. A altas concentraciones y a altos flujos se produjo una saturación rápida y una baja remoción de fluoruros. Las isotermas de adsorción se modelaron por la ecuación de Langmuir (Ghoray y Pant, 2005). Sin embargo, este procedimiento fue el menos eficiente cuando se comparó con los métodos de remoción de fluoruros por adsorción con carbón de hueso, fosfato tricálcico, lodo de fosfato de aluminio, rocas de fósiles marinos tratadas con sulfato de aluminio, lodo de sílica-gel y la técnica de la nalconada (de Victorica-Almeida et al., 2002)

3.11.2. Adsorción empleando zeolita F-9

Se empleó la gran superficie interna de la zeolita para crear sitios activos, propiciando la adsorción de fluoruros por intercambio, Na²⁺ unido a zeolita con Al³⁺ o La³⁺. El modelado de los resultados mostró que los parámetros de las isotermas dependieron de la temperatura de la solución. Los factores químicos de la solución que afectaron la remoción de fluoruros del agua de bebida fueron el pH de la solución y el contenido de bicarbonato (Onyango, *et al.*, 2004).

3.11.3. Precipitación química

El método para remoción de fluoruros de aguas residuales industriales, generalmente involucra un proceso de precipitación química. La precipitación es el tratamiento tecnológico más común. Los fluoruros se remueven por adición de un compuesto alcalino tal como cal o cal hidratada, para ajustar el pH del agua residual hasta el punto donde los fluoruros exhiben la mínima solubilidad. Después, los fluoruros precipitados se remueven por técnicas de

separación líquido-sólido, tales como la sedimentación y la filtración (Aldaco *et al*, 2005).

Se han removido fluoruros a partir de aguas residuales y a partir de soluciones modelo. Se determinó la influencia del pH y de cationes polivalentes como Fe³⁺, Al³⁺ y Ca²⁺ sobre el grado de separación de fluoruros. Se presentó un efecto inhibitorio de los iones de aluminio sobre el grado de precipitación de fluoruros en forma de CaF₂ a partir de una solución con pH de 2 a 3. Se encontró que la separación de fluoruros es posible por dos métodos. En la primera versión con calcio, en presencia de iones de hierro y aluminio, se precipitaron los fluoruros a pH 8, en forma de CaF₂, en un 82.5%. En la segunda versión, a partir de una solución que contenía pequeñas cantidades de hierro y aluminio, usando calcio, los fluoruros se separaron principalmente a pH 3 en un 85-88%. El agua contenía de 0.008 a 0.018 g/L de fluoruros. Uno de los métodos para remoción de fluoruros a partir de agua residual es por precipitación en la forma de fluoruro de calcio. La proporción molar efectiva Ca²⁺/F debe ser mayor que 1.0. El proceso de precipitación se llevó a cabo a partir de la mezcla de reacción a pH>2. Los precipitantes más eficientes entre los compuestos de calcio probados fueron CaCl₂, Ca(NO₃)₂ . 4H₂O y Ca(OH)₂. Se encontró que la precipitación de fluoruros procedió más eficientemente a partir de una mezcla de reacción a pH > 6 y a una relación molar de Ca2+ /F igual a 2.5:1 (Grzmil y Wronkowski, 2006).

Por los métodos convencionales de precipitación, la concentración de fluoruros en efluentes industriales no se pudo reducir a menos de 10 a 15 mg/L sin la ayuda de la dilución con agua fresca. En este método, la precipitación redujo la concentración del ión fluoruro a alrededor de 15 mg/L. La reducción del ión fluoruro por cloruro de aluminio, en presencia de cloruro de calcio tuvo lugar debido a la formación de un complejo. Este complejo consistió de ambos, aluminio y calcio con fluoruro. Fue un complejo relativamente estable y no se disoció rápidamente, dando altas concentraciones de fluoruros en dilución en agua. La remoción de químicos o radicales de efluentes pudo ser objetable debido a que existió la posibilidad de que los complejos se revirtieran a su forma original a diferente pH o diferentes condiciones atmosféricas. Por

ejemplo: las concentraciones de fluoruros se pudieron reducir hasta 20 mg/L, por la formación de criolita, Na₃AlF₆ a partir del efluente. Este complejo tuvo solubilidad apreciable en agua (0.391g/L a 25°C) en su forma no disociada. Cuando se diluyó con agua se rompió, formando iones libres que originaron una concentración más alta de fluoruros en la solución de dilución (Saha, 1993).

3.11.4. Precipitación - coflotación

Empleando La(III), se pudieron precipitar de una solución acuosa 5.26 X 10^{-3} M. El precipitado fue coflotado con el surfactante aniónico laurilsulfato de sodio, con una flotación óptima a pH 4.0 y a una concentración estequiométrica de lantano basada en LaPO₄ y LaF₃. A menores concentraciones de laurilsulfato de sodio la flotación disminuyó a pH de 3.5 a 6. A pH 4.0, el aumento de la concentración de La(III) disminuyó la flotación en soluciones de agua destilada (Bhattacharyya, et al., 1972).

3.11.5. Precipitación - coagulación

Empleando este método se ha obtenido que los fluoruros se pueden remover eficientemente con el uso combinado de sales de calcio, fluoruro de calcio e hidróxido de aluminio polimérico. Las concentraciones de fluoruros bajan hasta los valores máximos permisibles en aguas residuales, de 10 mg/L. La precipitación del fluoruro de calcio está gobernada por los procesos de las cinéticas de precipitación. La adición del fluoruro de calcio acelera grandemente la reacción de precipitación. El hidróxido de aluminio polimérico actúa como coagulante. A bajas concentraciones de fluoruro (2 x 10⁻³ M) la reacción de precipitación del fluoruro de calcio es un proceso lento. La adición de semillas de fluoruro de calcio (aprox. 20 mg/L) acelera el proceso de precipitación. Bajo estas condiciones el CaF₂ precipita con pobre estabilidad. La adición de pequeñas cantidades de hidróxido de aluminio polimérico (F/Al en proporción molar igual a 10) facilita en gran medida la estabilidad del precipitado (Parthasarathy *et al.*, 1986).

El carbonato, cuando está presente, interfiere con la precipitación, en el rango de pH de 7 a 11. En efluentes de aguas residuales con altas concentraciones de hidrógeno, se produjo fluoruro de hidrógeno en gas, debido a la reducción del aluminio o por el uso de criolita, Na₃AlF₆. El fluoruro de hidrógeno en gas se removió del efluente por agitación, transfiriendo los fluoruros al agua como ácido hidrofluórico acuoso. Luego el efluente se trató con cal, Ca(OH)₂, resultando la precipitación del fluoruro de calcio CaF₂. La precipitación del fluoruro de calcio en el intervalo de pH de 6 a 11 fue fuertemente dependiente del pH, solamente cuando estuvo presente el carbonato (Lawler y Williams, 1984).

3.11.6. Ósmosis Inversa

a) Ósmosis

La ósmosis es un fenómeno físico-químico relacionado con el comportamiento del agua —como solvente de una solución— ante una membrana semipermeable para el solvente (agua) pero no para los solutos. Tal comportamiento entraña una difusión simple a través de la membrana del agua, sin "gasto de energía". La ósmosis es un fenómeno biológico importante para la fisiología celular de los seres vivos.

b) Mecanismo

Se denomina membrana semipermeable a la que contiene poros, al igual que cualquier filtro, de tamaño molecular. El tamaño de los poros es tan minúsculo que deja pasar las moléculas pequeñas pero no las grandes (normalmente del tamaño de micras). Por ejemplo, deja pasar las moléculas de agua que son pequeñas, pero no las de azúcar, que son más grandes.

Si una membrana como la descrita separa un líquido en dos particiones, una de agua pura y otra de agua con azúcar, suceden varias cosas, explicadas a fines del siglo XIX por Van 't Hoff y Gibbs empleando conceptos de potencial electroquímico y difusión simple, entendiendo que este último fenómeno implica

no sólo el movimiento al azar de las partículas hasta lograr la homogénea distribución de las mismas (y esto ocurre cuando las partículas que aleatoriamente vienen se equiparan con las que aleatoriamente van), sino el equilibrio de los potenciales químicos de ambas particiones. Los potenciales químicos de los componentes de una solución son menores que la suma del potencial de dichos componentes cuando no están ligados en la solución. Este desequilibrio genera un flujo de partículas solventes hacia la zona de menor potencial que se expresa como presión osmótica mensurable en términos de presión atmosférica (p. ej. "existe una presión osmótica de 50 atmósferas entre agua desalinizada y agua de mar"), que está en relación directa con la osmolaridad de la solución. El solvente fluirá hacia el soluto hasta equilibrar dicho potencial o hasta que la presión hidrostática equilibre la presión osmótica.

El resultado final es que, aunque el agua pasa de la zona de baja concentración a la de alta concentración y viceversa, hay un flujo neto mayor de moléculas de agua que pasan desde la zona de baja concentración a la de alta. Dicho de otro modo: dado suficiente tiempo, parte del agua de la zona sin azúcar habrá pasado a la de agua con azúcar. El agua pasa de la zona de baja concentración a la de alta concentración. Las moléculas de agua atraviesan la membrana semipermeable desde la disolución de menor concentración (disolución hipotónica) a la de mayor concentración (disolución hipotónica). Cuando el trasvase de agua iguala las dos concentraciones, las disoluciones reciben el nombre de isotónicas.

En los seres vivos, este movimiento del agua a través de la membrana celular puede producir que algunas células se arruguen por una pérdida excesiva de agua, o bien que se hinchen (posiblemente hasta reventar) por un aumento también excesivo en el contenido celular de agua. Para evitar estas dos situaciones, de consecuencias desastrosas para las células, estas poseen mecanismos para expulsar el agua o los iones mediante un transporte que requiere gasto de energía.

c) Ósmosis inversa

Si se aumenta la presión del lado de mayor concentración, puede lograrse que el agua pase desde el lado de alta concentración al de baja concentración. Se puede decir que se está haciendo lo contrario de la ósmosis, por eso se llama ósmosis inversa. Téngase en cuenta que en la ósmosis inversa a través de la membrana semipermeable sólo pasa agua. Es decir, el agua de la zona de alta concentración pasa a la de baja concentración. Si la alta concentración es de sal, por ejemplo agua marina, al aplicar presión, el agua del mar pasa al otro lado de la membrana. Sólo el agua, no la sal. Es decir, el agua se ha desalinizado por ósmosis inversa, y puede llegar a ser potable. En términos simples, ósmosis inversa es la filtración bajo presión a través de una membrana cuyos poros son pequeños. La membrana de ósmosis está diseñada de manera que impide el paso de sales inorgánicas, bacterias, virus, compuestos orgánicos, obteniéndose un agua de una excelente calidad para el consumo. En la Figura 1 se muestra un equipo para tratamiento de agua con ósmosis inversa de instalación doméstica.



Figura 1. Kit de Ósmosis Inversa. Incluye tanque de reserva, grifo dispensador, los tubos.

d) Aplicaciones de la Osmosis Inversa

La mayoría de las aplicaciones de la ósmosis vienen de la capacidad de separar solutos en disolución de forma activa mediante ósmosis inversa utilizando membranas semipermeables (http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93smosis#.C3.93smosis_inversa; http://www.quimicaorganica.net/tratamiento-agua/osmosis-inversa/osmosis-inversa.htm).

Entre 1950 y 1970, se llevaron a cabo innumerables trabajos a fin de implementar el uso de la osmosis inversa en la desalación de aguas salobres y agua de mar. A partir de 1970, esta técnica comenzó a ser competitiva, y en muchos casos superior a algunos de los procesos y operaciones unitarios usados en concentración, separación y purificación de fluidos. Hay razones para justificar esta creciente supremacía, ya que la osmosis inversa reúne características de excepción, como:

- Permite remover la mayoría de los sólidos (inorgánicos u orgánicos) disueltos en el agua (hasta el 99%).
- Remueve los materiales suspendidos y microorganismos.
- Realiza el proceso de purificación en una sola etapa y en forma continua.
- Es una tecnología extremadamente simple, que no requiere de mucho mantenimiento y puede operarse con personal no especializado.
- El proceso se realiza sin cambio de fase, con el consiguiente ahorro de energía.
- Es modular y necesita poco espacio, lo que le confiere una versatilidad excepcional en cuanto al tamaño de las plantas: desde 1 m³/día, a 1.000.000 m³/día.

La osmosis inversa puede aplicarse en un campo muy vasto y entre sus diversos usos podemos mencionar:

- Abastecimiento de aguas para usos industriales y consumo de poblaciones.
- Tratamiento de efluentes municipales e industriales para el control de la contaminación y/o recuperación de compuestos valiosos reutilizables.
- En la industria de la alimentación, para la concentración de alimentos (jugo de frutas, tomate, leche, etc.).
- En la industria farmacéutica, para la separación de proteínas, eliminación de virus, etc. (http://www.textoscientificos.com/quimica/osmosis/inversa)

Se ha logrado una eficiencia mayor al 98%, a partir de efluentes con altos contenidos de fluoruros procedentes de la industria electrónica (Ndiaye, *et al.*, 2005).

3.11.7. Electrodiálisis

Se presentaron dos métodos de remoción de fluoruros: con y sin pretratamiento, usando un aparato de electrodiálisis con membranas permoselectivas. Este método se empleó en agua que contenía 3,000 ppm de sólidos disueltos totales y 3 ppm de fluoruros. Se recomendó el método sin pretratamiento para no añadir productos químicos al agua, siendo además técnicamente más simple y más adaptable a los requerimientos ambientales. Se redujo el contenido de fluoruros en un 63% en el método sin pretratamiento después de 25 min de electrodiálisis. Este método se empleó para el tratamiento de aguas salobres (Amor *et al.*, 2001).

3.12. La celda electroquímica

La electrólisis es una tecnología amigable para el ambiente. Un proceso electroquímico diseñado adecuadamente no produce efluentes indeseables, no usa materiales peligrosos o tóxicos y no implica riesgos en si mismo. Las tecnologías electroquímicas se han empleado exitosamente para solucionar problemas de contaminación mediante la recuperación de metales pesados y también en el tratamiento de aguas residuales (Pletcher y Weinberg, 1992).

Dado que la celda electrolítica (CE) es la base para la gran diversidad de las tecnologías electroquímicas, es necesario conocer cómo diseñar y operar estos sistemas. El diseño y operación de las CEs está basado en reacciones de ingeniería clásica. Las formas de operación son muy similares a los reactores que operan por tandeo simple y flujo continuo con agitación constante. Sin embargo, existen diferencias notables en la forma en que una CE es diseñada para llevar a cabo procesos de transferencia de masa entre el medio y la superficie del electrodo. Además, el arreglo geométrico del ánodo y del cátodo debe ser tal que la CE minimice los problemas de distribución uniforme de la corriente, debido a la generación de diferencias de potencial locales en la superficie del electrodo (Pletcher y Weinberg, 1992). La versatilidad de las CEs proviene de la gran variación en cuanto a tamaño de electrodos disponibles. Por ejemplo, los electrodos que se emplean de rutina presentan áreas tan pequeñas como 10⁻¹²m² en un sensor, o tan grandes como 5m² en una celda de síntesis o de tratamiento de efluentes. Además, en una planta comercial a gran escala, el área total de electrodos puede ser mayor a 10⁴m² (Pletcher y Weinberg, 1992). La amplia aplicación de las CEs en las industrias de procesos químicos deriva del hecho de que el electrón es un reactivo versátil. Así como un reactivo químico estándar, un electrón puede ser realmente removido o agregado. Dependiendo de su potencial, el electrodo puede oxidar o reducir varias especies químicas para convertirlas en productos, sin generar subproductos indeseables (Pletcher y Weinberg, 1992).

3.12.1. Bases para el funcionamiento de la celda electroquímica

El cambio químico ocurre como oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo. Las especies químicas pueden pasar a través de un separador entre los electrodos. Los separadores más comunes son membranas diseñadas para permitir el paso tanto de cationes como de aniones, pero no ambos. Los iones deben pasar entre los dos electrodos. En una solución, los cationes pueden moverse desde el ánodo hacia el cátodo o los aniones pueden moverse en la dirección opuesta (Pletcher y Weinberg, 1992).

Los electrones deben pasar por un circuito desde el ánodo hacia el cátodo. Además la corriente i, da una medida inmediata de la tasa de cambios químicos en cada electrodo. Se asume que no hay reacciones de competencia en el ánodo, el número de moles convertidas se pueden calcular a partir de la ley de Faraday. El campo eléctrico es controlado vía el potencial aplicado al electrodo. El potencial para que ocurra la reacción en el electrodo a una tasa deseada es: $O + n e^{-}$ \longrightarrow R y depende tanto de la termodinámica como de la cinética, las cuales están relacionadas con la química de O y de R en la solución. El potencial de equilibrio para la reacción se puede calcular a partir de la ecuación de Nernst: $E_e = E_e^0 + [RT / (n F)] ln (c_o / c_R) donde E_e^0$ es el potencial formal para el par O/R y co y cR son las concentraciones de O y de R en la solución. En el potencial de equilibrio no hay conversión neta entre O y R. positivo a este potencial, la oxidación de R para O es termodinámicamente favorable, mientras que negativo a este potencial, la reacción inversa es favorable. En la práctica, sin embargo, es necesario aplicar un sobrepotencial, η(= E – E_e) para favorecer la cinética de la reacción. La tasa oxidación– reducción, comúnmente se incrementa exponencialmente con el sobrepotencial y entonces, el sobrepotencial se puede estimar a partir de la ecuación $i = i_0$ $\exp[(\alpha \ n \ F/(RT)) \ \eta]$ (dada para oxidación) solo si se conocen los parámetros cinéticos como son la corriente de intercambio io y el coeficiente de transferencia α. Los valores de io para las reacciones del electrodo varían ampliamente (en un factor > 10¹⁵) y la magnitud del sobrepotencial, de igual manera, varía grandemente. Esto siempre representa ineficiencia en la celda, equivalente a energía térmica empleada para llevar a cabo cambios guímicos catalíticos y homogéneos. El sobrepotencial para la reacción de la evolución del hidrógeno depende en gran medida del material de cátodo. También hay limitante en la corriente para la reacción del electrodo como resultado del transporte de masa. Esto es debido a que los reactivos no son oxidados o reducidos tan rápido como lo propicia la superficie del electrodo. El transporte puede ocurrir por difusión, convección y migración, incluso en la mayoría de las situaciones prácticas, predomina la convección. La corriente limitante está dada por $i_L = \eta$ F A k_m c, donde A es el área del electrodo, k_m es el coeficiente de

transferencia de masa, el cual caracteriza el régimen de transporte de masa en la celda. Este valor varía de < 10⁻⁷ m/s en soluciones a temperatura ambiente hasta > 10⁻⁴ m/s en sistemas muy agitados a 90°C. Ciertamente, cuando el reactivo está presente en concentración baja, como es frecuente en el caso del tratamiento de efluentes, esta limitante en el transporte de masa se debe reconocer y tomar las medidas para cambiar los pasos o realizar la extracción con solvente para concentrar la solución al nivel deseado (Pletcher y Weinberg, 1992).

3.13. La electrocoagulación: paso de una corriente eléctrica a través de agua, en una celda electroquímica

Los electrones son semejantes a pequeños balones saltando del ánodo al cátodo. La corriente fluye más directamente en la región interpolar. La corriente fluye cercana a los límites de la celda electroquímica afectando a toda la solución. La posición del electrodo de referencia en la celda se debe seleccionar cuidadosamente con el objetivo de realizar mediciones precisas del voltaje interfacial. Este es el caso para reacciones electroquímicas rápidas donde el voltaje es pequeño en comparación con la conductividad eléctrica de la solución. El tamaño y la posición de los electrodos en la solución también son de importancia y determinan la distribución del potencial eléctrico (Millet, 1996).

El proceso de electrocoagulación o electroflotación consiste en el paso de una corriente eléctrica a través de una muestra de agua en una celda electroquímica, comúnmente con un ánodo de Al o Fe. El Al generalmente es el mejor material para el ánodo, ya que es el mejor material para originar cationes trivalentes. El Fe también origina cationes trivalentes. Sin embargo, el Fe muestra una capacidad inferior en la remoción de contaminantes comparado con el aluminio. Aunque, bajo ciertas condiciones de aguas residuales, puede ser más eficiente. Los cationes trivalentes tienen una densidad de carga más alta, lo cual les da una mayor capacidad de adsorción. El proceso de electrofloculación se realiza dentro de una celda electroquímica altamente

turbulenta. Las reacciones dominantes en el ánodo y en el cátodo, con un electrodo de aluminio son:

En el ánodo: Al(s) = Al $^{3+}$ + 3e $^{-}$

En el cátodo: $2H_2O + 2e_- = H_2(g) + 2OH_-$

Adicionalmente, el ánodo se puede disolver químicamente de acuerdo a:

$$AI(s) + 3H2O = AI(OH)3 + 1.5H2(g)$$

Los iones de aluminio neutralizan las cargas electrostáticas de los sólidos suspendidos, induciendo a que ocurra la floculación. Esta neutralización de cargas es un proceso similar al mecanismo que origina la neutralización de cargas en la coagulación química convencional, la diferencia principal consiste en la fuente de la neutralización química. Los flóculos, producto de la electrocoagulación difieren significativamente de los agregados formados en la coagulación química. La ventaja que tienen los primeros es que contienen menos agua unida y son más resistentes al mezclado. También, los iones de aluminio agregados electrolíticamente son mucho más activos. Como resultado, la electrocoagulación puede tratar un gran número de contaminantes diferentes que normalmente no se podrían manejar por floculantes químicos. El hidrógeno gaseoso producido en el cátodo une las partículas aglomeradas, dando como resultado agregados que flotan hacia la superficie del agua. Esto es muy similar a lo ocurrido en la unidad de flotación con aire disuelto (Nielson y Smith, 2005).

La conductividad de la fuente de agua es un parámetro importante en la electrocoagulación, ya que la conductividad impacta directamente la cantidad de energía que se requiere para llevar a cabo un nivel dado de eficiencia. El consumo de poder de las celdas electroquímicas se expresa:

$$P = UxI$$

Donde P es el consumo de poder en watts, U es el voltaje en volts e I es la corriente en amperes.

La ley de Ohm establece que

$$U = RxI$$

Donde R es la resistencia en ohms

Usando la relación

$$U = RxI^2$$

La ecuación muestra que reduciendo la resistencia en el electrolito, sin cambiar la corriente, es posible disminuir el consumo de poder requerido. Conforme se incrementa la conductividad del electrolito el poder disminuye para cualquier grado de separación. Es decir, se pueden obtener efluentes de alta calidad con relativamente pequeños incrementos en el consumo de poder. Es favorable agregar sales para incremenar la conductividad del agua residual en lugar de incementar el voltaje (Nielson y Smith, 2005).

La corriente aplicada en la electrocoagulación no solo determina la dosis de coagulante, sino también la producción de burbujas y por lo tanto, el mezclado dentro del reactor. Consecuentemente, la corriente operativa del reactor debe determinarse por la interacción entre el tiempo de reacción, la eficiencia del aluminio y el patrón de remoción del contaminante deseado (flotación o sedimentación) (Holt, 2002).

La electrocoagulación (EC) usando ánodos de aluminio es efectiva en la remoción de fluoruros contenidos en aguas residuales industriales. En la celda para EC, los electrodos de aluminio se sacrifican a si mismos para formar primero iones de aluminio. Después los iones de aluminio se transforman a Al(OH)₃ antes de polimerizarse a Al_n (OH)_{3n}, el cual se cree que adsorbe F⁻ fuertemente como se muestra en la reacción siguiente:

$$AI(OH)_3 + xF^- \leftarrow \rightarrow AI(OH)_3 + xFx + xOH$$

En el cátodo de aluminio se libera hidrógeno de acuerdo a la reacción

$$2(H_2O) + 2e^{-} + H_2 + 2(OH^{-})$$

Desafortunadamente, a la fecha, no se ha reportado evidencia sólida para soportar la hipótesis del mecanismo de adsorción. La unidad EC es para la producción de flóculos de hidróxido de aluminio. La unidad de electroflotación (EF) lleva la responsabilidad de separar los flóculos formados

en el agua, por flotación hacia la superficie de la celda. Los resultados mostraron que rompiendo las condiciones de acidez favorecen el tratamiento, mientras que pHs muy altos o muy bajos afectan la formación de los flóculos de Al(OH)3. El tiempo de retención óptimo, en este caso fue de 20 min. La aplicación de una alta carga resulta en una buena eficiencia en la remoción de fluoruros. Los cationes y aniones pueden afectar el proceso de remoción. El Ca²⁺ es de ayuda en la precipitación de F⁻ y reduce las concentraciones de F⁻ residual. Una solución de 50 mg/L de Fe³⁺ o de Mg²⁺ fue de ayuda para remover fluoruros. En general, los aniones dan un efecto negativo para la remoción de fluoruros. Esto puede ser debido a la adsorción competitiva entre el ión fluoruro y otros iones. Se confirmó que el mecanismo del proceso de remoción es una adsorción competitiva entre el grupo hidróxido y el F. Se empleó un influente con una concentración de 15 mg/ L. El pH en la celda de coagulación fue de 6, la carga fue de 4.97 F/m³ de agua y un tiempo de residencia de 20 min. Se registraron menores concentraciones en el efluente si se agregaron 50 mg/L de Fe³⁺ o Mg²⁺ en la unidad de coagulación. Los aniones generalmente reducen la remoción de fluoruros excepto el Cl (Shen et al., 2003).

En la electrocoagulación, los electrodos de la celda electroquímica se conectan a una fuente de poder eléctrica. Se emplea la Ley de Faraday para describir la relación entre densidad de corriente (A/cm²) y la cantidad de aluminio que queda en la solución (g Al / cm²).

w = itM / ZF

w = aluminio disuelto (g Al / cm²)

i = densidad de corriente (A / cm²)

t = tiempo(s)

M = peso molecular del AI (M = 27)

Z = número de electrones involucrados en la reacción de oxidación/reducción (Z = 3)

F = Constante de Faraday (96,500) (Vik, et al., 1984).

El pH del agua tratada se incrementa durante el proceso de electrocoagulación debido a la formación de gas hidrógeno en el cátodo.

La naturaleza dinámica de la electrocoagulación por tandeo se caracterizó en etapas lag, reactiva y estable. Durante la etapa lag no ocurre reducción de la turbidez y el pH (después de un incremento inicial) se estabiliza en el intervalo de 8.3-8.8. Durante la etapa reactiva, el punto isoeléctrico se incrementó y la turbidez decreció rápidamente, mientras en el estado estable la turbidez llegó a una asíntota. El contaminante coloidal se desestabilizó y removió a una concentración crítica de aluminio que fue dependiente de la corriente aplicada. Los resultados indicaron que fue dominante un mecanismo de remoción por adsorción durante la etapa reactiva. La posterior reducción de la turbidez en la etapa estable fue atribuida a un mecanismo de coagulación (Holt, 2002). La sedimentación y la flotación se presentan simultáneamente en el reactor de electrocoagulación. La flotación depende de una adecuada adición de coagulante para la agregación del contaminante y la concentración de burbujas para la remoción del contaminante. La sedimentación también es dependiente de una adecuada dispersión del contaminante seguida por las condiciones adecuadas para la sedimentación (Holt, 2002). La respuesta macroscópica del reactor de electrocoagulación y la tasa de remoción del contaminante se puede cuantificar. Los resultados muestran que la flotación es favorecida por el empleo de corrientes altas (1.0 y 2.0 A) y la sedimentación es favorecida por el uso de corrientes bajas (0.25 A) (Holt, 2002). La producción de burbujas también induce el mezclado dentro del reactor. Las burbujas desplazan fluido hasta que llegan a la superficie. Este desplazamiento de fluido origina agitación e induce el contacto entre partículas (coagulante y contaminante) así como entre burbujas y partículas. Asi, la producción electrolítica de gas origina una fuente tanto de agitación (mezclado) como de separación (flotación). Estos efectos deben considerarse en términos de su relación para el tiempo de remoción y el tiempo de contacto en los reactores de electrocoagulación. El tiempo de remoción es el tiempo requerido para que el contaminante forme agregados y se una a la superficie o a la base del reactor. El tiempo de contacto es la unión entre las partículas de un coagulante en particular y las partículas del contaminante. Se requiere de un adecuado tiempo

de contacto para la agregación y la formación de partículas grandes, fáciles de remover (especialmente vía sedimentación) (Holt, 2002).

Cuadro 2. Interpretación para la electrocoagulación

Densidad de corriente	Coagulante y concentración de burbujas	Requerimientos de potencial	Probabilidad de contacto entre el coagulante y el contaminante	Patrón y tasa de remoción
Alta A Baja	Alta ^ Baja	Alta Å Baja	Alta ^ Baja	Rápida (flotación) • Lenta (sedimentación)
Descripción matemática	Ley de Faraday	Expresión de Tafel y expresión de difusión limitante	Ecuación de Smoluchowski (probabilidad de colisión β)	Modelos DAF, Ley de Stokes y cinéticas de remoción

(Tomado de Holt, 2002)

3.14. Empleo de la electrocoagulación en el tratamiento de agua natural y aguas residuales

En el proceso de electro-coagulación-flotación para el tratamiento de agua, se disuelven electrodos, generalmente Al y Fe, por electrólisis formando especies coagulantes e hidróxidos metálicos, los cuales desestabilizan y agregan las partículas suspendidas o precipitan y adsorben los contaminantes

disueltos. La disolución del ánodo metálico se acompaña por la evolución de gas hidrógeno en los cátodos, las burbujas capturan y hacen flotar los sólidos suspendidos formados para luego remover los contaminantes.

El empleo de medios electrolíticos para tratamiento de aguas residuales es reportado por Vik y colaboradores desde 1984, mencionando que las instalaciones se establecieron en Gran Bretaña a fines de los 1880s. Además, que se construyeron plantas de tratamiento en Londres y Salford, en las cuales usaron electrodos de hierro con la adición de agua de mar como fuente de cloro para desinfección. También, que a principios de los 1900s, las plantas que usaban electrodos de acero inoxidable se establecieron en los Estados Unidos. Luego, la electrocoagulación se usó en Rusia para tratamiento de aguas residuales y que Donini y colaboradores reportaron los costos de la electrocoagulación empleando electrodos de aluminio. Por otra parte, que Barrett revisó el uso potencial de la electrofloculación para potabilización de agua, empleando procesos en batch. Mills en el 2000 describió un proceso de electrocoagulación de flujo continuo capaz reproducir agua potable a partir de una variedad de fuentes de agua. En este proceso, la formación del coagulante y la desdestabilización de las partículas ocurrieron en un flujo turbulento a través de celdas electrolíticas en las cuales se produjo continuamente hidróxido de hierro o hidróxido férrico. La agregación ocurrió en la fase de floculación, con la formación de grandes partículas que se puedieron separar, realmente, del agua.

Se ha reportado la electrocoagulación para remover en gran cantidad la demanda química de oxígeno (DQO) y sólidos suspendidos de efluentes, en comparación con el tratamiento de coagulación química convencional. Por ejemplo, el tratamiento por 10 min, por electrocoagulación, de agua residual simulada, con una densidad de corriente de 10 Am-2 removió el 40–60 % de la DQO. Vik *et al.*, (1984) demostraron que la cantidad de iones coagulantes requeridos y el lodo formado con electrocoagulación fue mucho menor que con la coagulación convencional. La electrocoagulación también ha mostrado ser capaz de disminuir la concentración de bacterias de *E. coli* a concentraciones por debajo del límite de detección. La aplicación de campos sónicos de baja

frecuencia (25 - 75 Hz), a densidades de corriente de 0.1 a 0.4 Am⁻² se ha reportado que incrementa la cantidad de hidróxido de hierro y por lo tanto, la cantidad de contaminantes removidos en el agua residual en modelos de sistemas de electrocoagulación-flotación usando electrodos de acero inoxidable. Posiblemente, el campo sónico incrementa la tasa de transporte de masa, destruye la capa compacta formada en la superficie del electrodo, activa la superficie del electrodo e incrementa la cantidad de hidróxido de hierro producido. Un proceso combinado de electrocoagulación - electroflotación se ha aplicado en el tratamiento de aguas residuales de restaurantes. La carga eléctrica en este proceso ha sido la variable más importante. El pH y la conductividad no han tenido efectos significativos en la remoción de contaminantes. Sin embargo, a pH < 4, la remoción de sólidos suspendidos ha disminuido drásticamente. El proceso de electrocoagulación y electroflotación han mostrado dos ventajas significativas: menor tiempo de retención y menor contenido de agua en los lodos producidos. El requerimiento de poder fue de 0.5 kW h m⁻³, bajo las condiciones típicas de operación. La cantidad de lodo drenado fue de 0.20-0.37 Kg, por Kg DQO removida.

El proceso de electrocoagulación removió la turbidez del agua residual ocasionada por tinturas (Canizares *et al.*, 2006) y microorganismos, de 1,400 NTU a menos de 50 NTU, también disminuyó la demanda química de oxígeno de 500 mg/L a aproximadamente 250 mg/L, lo cual es aceptable para el reuso del agua. Además, estudios de sedimentación a escala de laboratorio indicaron que con un tiempo de sedimentación de 35 min se podría proveer de la remoción del 80% de los sólidos suspendidos, lo cual también es aceptable para el reuso del agua en procesos de plantas industriales (Edwards, *et al.*, 2006). El sistema de Mills, (2000) es un sistema de electrocoagulación que empleó un equipo procesador con una serie de celdas electrolíticas que incluyeron cátodos de acero inoxidable y ánodos de hierro. La aplicación de corriente directa a un voltaje bajo en las celdas, produjo hidróxido de hierro floculento. El agua pasó a través de las celdas en forma de laberinto de agujeros en los cátodos. Las celdas electrolíticas estuvieron construídas como un cilindro concéntrico de alrededor de 1.58 mm entre el ánodo central y el

cátodo circundante. El voltaje de corriente directa de 3V se mantuvo entre el ánodo y el cátodo a medida que el agua pasó a través del laberinto de celdas. El campo eléctrico producido en el espacio anular entre el ánodo y el cátodo por el voltaje de corriente directa aplicado fue de 1,900 V/m. Cada celda electrolítica contenía un ánodo de hierro de 19 mm de diámetro. La superficie activa por cada 30 cm era aproximadamente de 180 cm². Cada 30 cm llevaban una corriente directa de 1.2 A con una densidad de corriente de 1.1 mA/cm². Las celdas individuales acomodadas en forma horizontal, una arriba de otra, en una cámara vertical hecha de un material no conductor. Así, el agua fluía a través de los aquieros de cada cátodo. Los sólidos coagulados se removían en forma de lodo por un sedimentador y el agua tratada finalmente pasaba por filtración con arena o con arena y carbón. Este equipo podía procesar varios tipos de agua, incluyendo agua de fuentes naturales, agua industrial contaminada o efluentes de aguas residuales, produciendo agua potable. Si en la fuente de agua cruda prácticamente no había materiales inorgánicos y era baja en sustancias orgánicas, entonces se requería de 60 cm de electrodo para producir 4.54 L/min. En cambio, si la fuente de agua cruda era alta en contaminantes orgánicos e inorgánicos, entonces se requería de 300 cm de electrodo (se manejaba la misma carga) para tratar el mismo volumen de agua. El sistema tenía 45 ánodos, reemplazables cada 6 meses. El espacio entre el ánodo y el cátodo en la celda era de 1.58 mm. Aplicando un potencial de 3V, el campo eléctrico estaba en el orden de 1,900 V/m. La densidad de corriente del electrodo era de alrededor de 1.1 mA/ cm². Se proponía que este sistema tenía buenos resultados en la remoción de bacterias, material orgánico, metales pesados, etc. a un bajo costo de operación, 0.02327/m3 o bien \$0.088/1,000 gal.

Se han aplicado los procesos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales textiles decoloradas, concluyendo que estas técnicas son adecuadas para eliminar el color de este tipo de aguas que contienen cloruros. Ibanez y colaboradores, (1998) realizaron investigación para la remoción de colorantes en aguas residuales empleando electroflotación y electrocoagulación. Emplearon una celda electroquímica equipada con un

ánodo de Fe oxidable que originó cationes metálicos polivalentes para la producción de un lodo de hidróxido metálico capaz de remover cantidades significativas de contaminantes contenidos en soluciones de aguas residuales. De igual forma, se empleó una celda electroquímica modelo ECO 75 (ELCHEM) de flujo continuo, constituida por cinco celdas unitarias conectadas en bipolar, con electrodos de titanio. La superficie del ánodo o del cátodo fue de 486 cm². Con el objetivo de eliminar el cloro residual, se determinó el contenido de cloro activo disuelto en las muestras, mediante el método iodométrico, añadiendo la cantidad de Na₂SO₃ necesaria para reducirlo a Cl⁻. Se aereó durante 24 h para eliminar los restos de Cl₂ que pudieran interferir en la tintura (Gutiérrez y Crespi, 2001).

Jiang y colaboradores (2002) se enfocaron en la determinación de la eficiencia de la corriente para disoluciones de aluminio y evaluaron el sistema en reactores con diferentes diseños hidráulicos, obteniendo que para un sistema de electrocoagulación destinado al tratamiento de agua potable, con una capacidad de tratamiento de 10^{-2} m³ h⁻¹, empleando una densidad de corriente de 20 Am⁻², la eficiencia de la corriente para la disolución del ánodo de Al a pH de 6.5 - 7.8, era mayor que la unidad, para un proceso de oxidación de tres electrones, produciendo especies de Al (III). Los cátodos de Al también contribuyeron a la disolución del Al, debido a las densidades de corriente aplicadas, siendo la suma de las densidades de corriente parciales debidas a la reducción del agua y al oxígeno disuelto y la disolución oxidativa del aluminio. El consumo específico de energía eléctrica del sistema de electrocoagulación fue de alrededor de 20–80 kW h (kg Al⁻¹) para densidades de corriente de 10- 60 Am⁻², independientemente de si se emplearon electrodos monopolares o bipolares. La electrocoagulación fue superior a la coaqulación convencional con sulfato de Al para el tratamiento del modelo de agua coloreada. Se removió un 20% más de DQO en el tratamiento por electrocoagulación, para una misma dosis de Al (III).

La electroflotación y electrocoagulación se ha empleado para la remoción de la demanda química de oxígeno, turbidez, fenoles, hidrocarburos y grasas a partir de aguas residuales procedentes de la industria petroquímica.

En la unidad de electroflotación se usó ánodo de grafito y cátodo de acero inoxidable. En la unidad de electrocoagulación, se usó hierro y aluminio simultáneamente como materiales para dos grupos alternados de electrodos. El voltaje del reactor fue de 12 V. La densidad de corriente varió de 5 a 15 mA/cm². El tiempo de residencia varió de 2–20 min para la unidad de electroflotación y de 1–10 min para la unidad de electrocoagulación. Se concluyó que era posible separar por electroflotación, partículas suspendidas (aceites, grasas, productos de combustión de aceites) que presentaban una densidad muy cercana a la del agua y que normalmente no se podrían separar bajo condiciones de flotación ordinaria. La aplicación de la electrocoagulación no requirió de reactivos químicos e hizo el tratamiento del agua residual procedente de refinerías, fácil para su regulación y su automatización (Dimoglo, et al., 2004).

Se encontró que la adición de ozono, como ayuda del coagulante, favorecía el proceso de coagulación en el tratamiento de aguas residuales municipales cuando se empleó la electrofloculación (Nielson y Smith, 2005).

Sin embargo, existen pocos reportes acerca de la electrocoagulación para el tratamiento de agua potable.

3.14.1. Ventajas de la electrocoagulación con respecto a la coagulación química

La unidad electroquímica puede hacerse con electrodos suficientes para que funcione al menos un año. Esto reduce el tiempo necesario para el manejo. Se forma una menor cantidad de lodos. El mantenimiento y la operación del sistema son simples (Vik, *et al.*, 1984).

Entre las ventajas de los procesos electroquímicos en comparación con los métodos químicos se encuentran: Mejor control en cada paso de la reacción, menores temperaturas para el proceso, menores costos, menor cantidad de productos de desecho y condiciones de operación más seguras (Pletcher y Weinberg, 1992), fabricación nacional, produce 50% menos lodos que la coagulación convencional y posee una elevada eficiencia en la remoción de contaminantes (Ríos *et al.*, 2005).

El aluminio generado electroquímicamente puede remover la mayoría de los contaminantes presentes en el agua y agua residual. A través del proceso de electrólisis se producen agentes coagulantes tales como hidróxidos metálicos. Las especies de aluminio actúan como coagulantes cuando se combinan con los contaminantes, para formar agregados de gran tamaño que luego serán removidos por precipitación o por flotación (proceso de electrocoagulación/flotación). La solubilidad del aluminio en equilibrio con la fase sólida Al(OH)3+ depende del pH del medio. Se encontró que el pH óptimo estuvo entre 6 y 8. Cuando el pH fue < 6, las especies de aluminio disuelto como Al³⁺, Al(OH)²⁺ son predominantes y el hidróxido de aluminio tiende a ser soluble. Sin embargo, cuando el pH > 9, las especies solubles Al(OH)²⁺ v Al(OH)⁴⁺ son las especies predominantes. La fuerte presencia de hidróxido de aluminio en el intervalo de pH 6-8 maximiza la formación de complejos hidróxido fluoruro de aluminio [Al(OH)3-xFx], lo cual se considera la razón principal para la de fluoruración por electrocoagulación. El análisis por difracción de rayos X de la composición del lodo desecado obtenido por el proceso de electrocoagulación, muestra la formación de Al(OH)3-xFx siendo confirmada la razón principal para la remoción de fluoruros (Sivakumar y Emamhomeh, 2006).

3.15. La electrocoagulación en la remoción de fluoruros contenidos en agua

El aluminio generado electroquímicamente puede remover la mayoría de los contaminantes presentes en el agua y agua residual por precipitación y adsorción. A través del proceso de electrólisis, se producen agentes coagulantes tales como los hidróxidos metálicos. Las especies de aluminio actúan como coagulantes debido a su combinación con los contaminantes para formar flóculos de gran tamaño y entonces poder ser removidos por sedimentación y flotación (proceso de electrocoagulación, flotación). La solubilidad del aluminio en equilibrio con la fase sólida Al(OH)₃ depende del pH circundante. Se encontró que el pH óptimo estuvo entre 6 y 8. Cuando el pH fue menor que 6, las especies de aluminio disuelto, tales como Al₃+ y Al (OH)²⁺

son predominantes y el hidróxido de aluminio tiende a ser soluble. Sin embargo, cuando el pH es mayor de 9, las especies solubles Al(OH)²⁺, Al(OH)⁴ son las especies predominantes. La fuerte presencia del hidróxido de aluminio en el rango de pH de 6 a 8, maximiza la formación de complejos de hidróxido-fluoruro de aluminio [Al(OH)³⁻xFx] y se considera la razón principal para la remoción de flúor por electrocoagulación. El análisis por difracción de rayos X de la composición del lodo drenado obtenido por el proceso de electrocoagulación mostró la formación de Al(OH)³⁻xFx confirmando la razón principal de la remoción del fluoruro (Sivakumar y Emamjomeh, 2006).

Se realizaron experimentos en batch con electrodos de aluminio monopolares para remoción de fluoruros. Se desarrolló un modelo empírico empleando parámetros críticos tales como concentración de corriente, distancia entre electrodo y concentración inicial de fluoruro. Los iones de fluoruro se removieron electroquímicamente de la solución mediante el proceso de electrocoagulación/flotación. La disolución electrolítica de los ánodos de aluminio en el agua, produjo especies de Al³⁺ acuoso y burbujas de hidrógeno en los cátodos de aluminio. La eficiencia en la remoción de fluoruros se incrementó con el aumento de los valores de la corriente de 1 a 2.5 A. En el proceso de electrocoagulación/flotación monopolar en batch, el tiempo óptimo de retención se encontró que fue de 55 min cuando los parámetros operacionales incluyeron concentración inicial de fluoruros, valor de la corriente y la distancia entre electrodos fue de 10 mg/L, 1.5 A, y 5 mm respectivamente. Los resultados experimentales mostraron que la tasa constante para el proceso de defluoridación por electrocoagulación/flotación monopolar depende de la corriente, distancia entre electrodos y concentración inicial de fluoruros. El porcentaje de masa Al³⁺/F⁻ no es significativamente diferente entre sistemas de electrocoagulación/flotación monopolar o bipolar. Los resultados mostraron que la tecnología de electrocoagulación es un proceso efectivo para la defluoridación del agua (Sivakumar y Emamjomeh, 2006).



HIPÓTESIS

El proceso de electrocoagulación disminuye la concentración de fluoruros contenidos en el agua de extracción subterránea, destinada para uso y consumo humano.

м. g. g. м. 60

capítulo

5

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la celda electroquímica sobre la remoción de fluoruros contenidos en el agua para consumo doméstico del estado de Aguascalientes.

capítulo 6

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseñar una celda electroquímica destinada a la remoción de fluoruros en agua para uso y consumo humano.
- Estandarizar las condiciones de trabajo de la celda electroquímica.
- Establecer las condiciones óptimas de la celda electroquímica para la remoción de fluoruros en agua para consumo humano.
- Estudiar el efecto de la celda electroquímica sobre la concentración de fluoruros en las fuentes de agua para consumo humano en el estado de Aguascalientes.

CAPÍTULO 7

DISEÑO EXPERIMENTAL

Para evaluar el efecto de la celda electroquímica sobre la concentración de fluoruros en agua para uso y consumo humano se realizó un estudio de superficie de respuesta con un diseño central compuesto, modelo cuadrático, haciendo un total de 20 corridas con seis puntos centrales. Se emplearon tres factores a cinco niveles: Factor A (Corriente), expresado en Amperes, Factor B (Temperatura del agua), expresado en °C y Factor C (Concentración inicial de fluoruros contenida en el agua), expresado en mg/L.

Los intervalos explorados correspondientes a temperatura y concentración de fluoruros, se determinaron con base a los reportes referidos para el agua destinada para uso y consumo humano en el estado de Aguascalientes, México. Se analizaron dos respuestas, asignando como RESPUESTA 1 a la correspondiente al tiempo (expresado en minutos) de tratamiento por electrocoagulación, necesario para disminuir la concentración inicial de fluoruros contenidos en el agua hasta llegar a 1.5 mg/L y RESPUESTA 2, al tiempo (expresado en minutos) requerido para disminuir la concentración inicial de fluoruros contenidos en el agua para consumo humano, hasta 0.7 mg/L. El diseño se muestra en el cuadro No. 3.

La concentración de 1.5 mg/L es el límite máximo permitido de fluoruros contenidos en el agua para uso y consumo humano, establecido por la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994.

La concentración de 0.7 mg/L es el límite máximo permitido de fluoruros, establecido en las especificaciones sanitarias por la norma oficial mexicana NOM-041-SSA1-1993 para agua purificada y envasada.

Se empleó el paquete computarizado Design Expert, versión 7 (Stat - Ease, Inc.).

Cuadro 3. Factores del diseño experimental

STD		FACTOR A	FACTOR B	FACTOR C
	CORRIDA	CORRIENTE	TEMPERATURA	FLUORURO
		(A)	(Oc)	(mg/L)
13	1	1.13	30.25	0.00
1	2	0.75	21.5	3.05
15	3	1.13	30.25	7.53
9	4	0.49	30.25	7.53
10	5	1.76	30.25	7.53
18	6	1.13	30.25	7.53
2	7	1.5	21.5	3.05
8	8	1.5	39	12
7	9	0.75	39	12
19	10	1.13	30.25	7.53
6	11	1.5	21.5	12
20	12	1.13	30.25	7.53
14	13	1.13	30.25	15.05
5	14	0.75	21.5	12
17	15	1.13	30.25	7.53
3	16	0.75	39	3.05
11	17	1.13	15.53	7.53
4	18	1.5	39	3.05
16	19	1.13	30.25	7.53
12	20	1.13	44.97	7.53

Cuadro 4. Niveles de las variables del diseño experimental

	NIVEL -1	NIVEL +1	α -1	α +1
CORRIENTE (A)	0.75	1.5	0.495	1.755
TEMPERATURA (°C)	21.5	39	15.53	44.96
FLUORUROS (mg/L)	3.05	12	-0.001	15.05

м. *G. G.* **м.** 64

Cuadro 5. Variables evaluadas durante el funcionamiento de la celda electroquímica

VARIABLE	UNIDADES	INTERVALO	
Concentración de fluoruros	mg/L	0.1 - 12	
Corriente	А	0.25 - 2	
Temperatura	°C	10 – 45	
рН	unidades	5 - 7	
Tiempo de reacción	min	5 - 50	



MATERIALES Y MÉTODOS

El desarrollo de la presente investigación incluyó las siguientes etapas:

- Diseño de una celda electroquímica (reactor para electrocoagulación/flotación) para remoción de fluoruros en agua destinada para uso y consumo humano.
- Determinación de concentraciones de fluoruros en agua
- Implementar y poner a punto las condiciones de trabajo de la celda electroquímica.
- Establecer las condiciones óptimas de la celda electroquímica para la remoción de fluoruros en agua para consumo humano.
- Muestreo de diferentes fuentes de agua potable en el estado de Aguascalientes.
- Determinación de parámetros de calidad del agua del estado de Aguascalientes en cuanto a características físicas y químicas.
- Estudio del efecto del tratamiento de electrocoagulación sobre la concentración de fluoruros contenidos en agua para uso y consumo humano de diferentes fuentes en el estado de Aguascalientes.

М. G. G. М. 66

MATERIALES

8. 1. Equipo

- ❖ Sensor Ión Selectivo para fluoruros marca CORNING®, Mod. 476135 con las siguientes características: membrana de vidrio combinado, rango de concentración de 0.019ppm a 19,000ppm, rango de molaridad de 1 a 10⁻⁶ M, temperatura de 0 a 80°C, rango de pH de 5 a 7.
- ❖ Potenciómetro CORNING® modelo 450 para determinación de pH en agua.
- ❖ Kit Titrets® K-4585 de CHEMetrics para determinación de dureza en agua.
- ❖ Fuente de Poder Bipolar KEPCO® modelo BOP100-4M.
- ❖ Bomba Peristáltica MASTERFLEX®, modelo 77200-62 de Cole-Parmer®.
- Multímetro profesional STEREN®, modelo MUL-500.
- Balanza analítica
- Parrilla de agitación magnética

8.2. Materiales

Todo el material que estuvo en contacto con agua con algún contenido de fluoruros, así como el material empleado en la determinación de fluoruros fue de polietileno, ya que el ión fluoruro reacciona con el vidrio.

8.2.1. Materiales biológicos

Se empleó Hembras partenogenéticas de *Daphnia magna* como organismo de prueba para evaluaciones de toxicidad aguda del agua con y sin tratamiento electroquímico.

8.2.2. Materiales de laboratorio para ensayo biológico

- Acuarios de 3 L de capacidad.
- Vaso de precipitado de 2 000, 1 000 y 600 mL.
- Pipetas volumétricas y graduadas de 1, 2, 5, 10 y 20 mL.
- · Matraz aforado de 100 mL.

- Pipetas Pasteur y bulbos de látex.
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5 y 10 mL, peras para pipetas.
- Pipetas automáticas de 250, 500 y 1 000 mL; puntas para micropipetas.
- Recipientes plásticos de 30, 50 y 100 mL.
- · Papel aluminio.
- · Garrafón o bidón de veinte litros.
- Manguera delgada para bombas de acuario.
- · Matraz Kitasato de dos litros.
- Platos para pesar reactivos, Espátulas, Hielera y hielo o geles refrigerantes,
 Papel Parafilm, Tubos de ensayo

8.2.3. Equipos para ensayo biológico

- Microscopio estereoscópico.
- Balanza analítica.
- Plancha de agitación con magneto.
- · Bombas para acuario.
- Controlador de temperatura ambiente (equipo de aire acondicionado u otro).
- Refrigerador (4± 2 °C).
- · Bomba de vacío.
- Mechero de Bunsen.
- Autoclave o equivalente.
- Medidor de oxígeno disuelto.
- · Potenciómetro.
- Tituladores para dureza y alcalinidad.
- · Termómetro.
- Sistema purificador de agua (deionizador, sistema Milli-Q) o una fuente de abastecimiento de agua destilada.
- Centrífuga.

8.2.4. Reactivos para ensayo biológico

• NaHCO3, MgSO4, KCl, CaSO4•2H2O, Biotina, Tiamina, Vitamina B12, Na2SeO4, K2Cr2O7, Agua desionizada o destilada.

8.3. Reactivos para determinación de fluoruros

- ❖ Fluoruro de sodio anhidro (NaF). P. M. 41.99, 99% de pureza, de High Purity®
- ❖ Ácido clorhídrico (HCI). P. M. 36.46, de Fermont®
- ❖ Ácido nítrico 70% (HNO₃). P. M. 63.01, 70% de pureza, de Aldrich®
- ❖ Hidróxido de sódio (NaOH). P. M. 40.0, 98.7% de pureza de J. T. Baker®
- ★ Ácido acético glacial (CH₃COOH). P. M. 60.5 de Fermont®
- ❖ Cloruro de Sodio (NaCl). P. M. 58.44, 99.1% de pureza de J. T. Baker®
- ❖ CDTA (C₁₄H₂₂N₂O₈.H₂O). P. M. 364.35, 98% de pureza, de SIGMA®
- ❖ Acetato de Sodio Trihidratado (CH₃COONa.3H₂O). P. M. 136.08, de Fermont®

8.4. Soluciones

Todos los productos químicos empleados cumplieron con la calidad de grado reactivo analítico.

Las soluciones patrón de fluoruros se elaboraron y almacenaron en frascos de polietileno.

- Solución de KCI (4M) para llenado del sensor para fluoruros: 30% de KCI, 70% agua destilada.
- Solución estándar de Fluoruros a 1000 ppm: 0.2% de fluoruro de sodio, 99.8% de agua destilada. Se pesaron 0.2210 g de fluoruro de sodio anhidro y aforado a 1L con agua destilada (1mL = 100μg). Se almacenó en botellas de polietileno.
- Solución amortiguadora para fluoruros TISAB (Total Ionic Strenght Adjustment Buffer), pH 5.0 a 5.5: 5.8% cloruro de sodio, 1.4% ácido acético, 0.4% CDTA, 8.2% acetato de sodio y 84.2% de agua destilada.
- Agua con las siguientes características: A) Resistividad, megohm-cm a 25°C, 0.2 min. B) Conductividad, μS/cm a 25°C, 5.0 Máx. y C) pH 5.0 – 8.0.
- Solución para lavado de material: 1 parte de ácido clorhídrico, 2 partes de ácido nítrico y 9 partes de agua destilada.

- Solución para lavado de electrodos: hidróxido de sodio 0.1 M.
- Muestras de agua procedentes de la red de distribución para consumo humano del estado de Aguas Calientes.
- Agua formulada a diferentes concentraciones de fluoruros.

MÉTODOS

8.5. Toma, conservación y almacén de muestras de agua potable para determinación de fluoruros

Las botellas de polietileno empleadas en la toma de muestras, se lavaron con ácido clorhídrico al 10%, fueron enjuagadas con agua y secadas a temperatura ambiente. Todo el material reusable se dejó remojando toda la noche, luego se lavó con detergente libre de fosfatos (extran®), se enjuagó con agua y se dejó por 4h en una mezcla compuesta por una parte de ácido nítrico, dos partes de ácido clorhídrico y nueve partes de agua (1+2+9), para después enjuagarse con agua corriente y finalmente con agua destilada y secarse a temperatura ambiente.

El muestreo de diferentes fuentes de agua potable en el estado de Aguascalientes se llevó a cabo de acuerdo a la metodología establecida en la Norma Oficial Mexicana 014 (NOM-014-SSA1-1993).

Se tomó un mínimo de 500 mL de muestra en envases de polietileno. Las muestras se mantuvieron en refrigeración a 4°C hasta su uso. El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis fue de 10 días. Las muestras procesadas se rotularon con los siguientes datos:

- Identificación de la muestra
- Fecha del análisis
- Procedimiento cronológico utilizado
- Cantidad de muestra utilizada

8.6. Método potenciométrico para determinación de fluoruros en agua

Se realizó la determinación de fluoruros por el método potenciométrico, empleando un sensor selectivo para iones de fluoruros, de acuerdo con la metodología establecida por la Norma Mexicana NMX-AA-077-SCFI-2001,

"Análisis de aguas – determinación de fluoruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas", así como por el método 4500-F-C. "Ion-selective electrode method" establecido por Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater y por el método 340.2. "Potentiometric, Ion Selective Electrode". 1983. Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Waste de la Environmental Protection Agency. U.S.

8.7. Determinación de dureza total en agua para uso y consumo humano

Se determinó la dureza total en el agua antes y después del tratamiento por electrocoagulación. Se procedió conforme al protocolo establecido por la Norma Oficial Mexicana para determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas (NMX-AA-072-SCFI-2001). Este método especifica el procedimiento para determinación de dureza en agua por titulación. La dureza total del agua se evaluó mediante el kit Titrets® K-4585 de CHEMetrics®. Los resultados se expresaron como mg/L de carbonato de calcio (CaCO₃).

8.8. Determinación de características físicas y químicas del agua en campo

La evaluación se realizó de acuerdo a los métodos de prueba que se mencionan en el cuadro No. 4, empleando un equipo portátil.

Cuadro 6. Normas que determinan los parámetros de calidad del agua para consumo humano en México

PARÁMETRO	NORMA		
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	NMX-AA-007-SCFI-2000		
Olor	NMX-AA-083-1982		
Color	NMX-AA-017-1980		
Turbidez	NMX-AA-038-SCFI-2001		
Sólidos disueltos	NMX-AA-034-SCFI-2001		
Conductividad eléctrica	NMX-AA-093-SCFI-2000		
CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS			
pH	NMX-AA-008-SCFI-2000		
Dureza	NMX-AA-072-SCFI-2001		
Cloruros	NMX-AA-073-SCFI-2001		
Oxígeno disuelto	NMX-AA-012-SCFI-2001		

8.9. Determinación de pH en agua, en laboratorio

La determinación de pH para análisis de agua se realizó de acuerdo al método de prueba establecido en la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2000. Se realizaron las mediciones de pH con el potenciómetro CORNING® modelo 450.

8.10. Determinación de la concentración de aluminio en agua

El aluminio fue determinado por absorción atómica (modalidad flama óxido nitroso-acetileno, método 3111D), utilizando un equipo Perking-Elmer modelo AAnalyst 100, de acuerdo a la metodología establecida en Standard Methods, 2005. El límite de detección para el ensayo fue 0.130 mg/L.

8.10.1. Garantía de calidad del análisis

Como controles de calidad, en cada lote de análisis del metal se utilizó el coeficiente de correlación de la curva estándar (superior a 0.98), los porcentajes de recuperación de un estándar interno y de muestras fortificadas al azar (entre 80 y 110%), además del coeficiente de variación de muestras duplicadas al azar (menor del 15%). Se utilizaron estándares para absorción atómica marca J. T. Baker. La solución estándar AA fue verificada contra soluciones identificables según el NIST (Instituto Nacional de Normalización y Tecnología, EE. UU. El número del material de referencia de la solución estándar (SRM) está impreso en la etiqueta. Al (6440-04). Cada muestra fue analizada por triplicado en el equipo, con un coeficiente de variación menor al 15%.

8.11. Análisis de sedimento y material flotante por microscopía electrónica de barrido

Se tomaron micrografías del material flotante y del sedimento (en su caso), obtenido del tratamiento del agua por electrocoagulación. Se empleó el Scanning Electrón Microscope marca JEOL, modelo JSM – 6390LV.

8.11.1. Microscopio electrónico de barrido SEM-EDS

El microscopio electrónico de barrido (Figura 2) (SEM. Scanning Electron Microscopy por sus siglas en inglés) es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El microscopio electrónico de barrido tiene un gran poder de resolución (3nm) y gran profundidad de campo (1000 nm). También produce imágenes de alta resolución, lo cual implica que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras (http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopioelectr%C3%B3nicodebarrido).



Figura 2. Microscopio electrónico de barrido. Imagen tomada de http://www.itma.es/esp/03/equipamiento/idi/equipamientometal5.html.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones y proyectadas en una imagen de TV. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie. Los electrones secundarios se asocian a una señal de TV (Adabache -Ortiz, et al., 2007).

8.11.2. Composición del Microscopio Electrónico de Barrido

La parte principal de un SEM es la denominada columna de electrones (Figura 3), la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.

- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.
- Sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc.

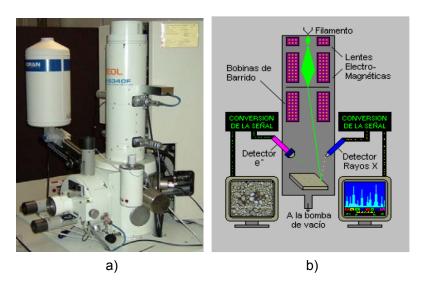


Figura 3. Elementos que integran el microscopio electrónico de barrido. Imagen a) tomada de http://www.itma.es/esp/03/equipamiento/idi/equipamientometal5.html. Imagen b) tomada de http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf.

8.11.3. Señal de electrones secundarios

Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (electronvolts). La señal de electrones secundarios se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estamos estudiando. En las fotografías se puede apreciar la ultraestructura de muestras microscópicas, detallando de manera extraordinaria sus características morfológicas y topográficas. Se pueden observar materiales

inorgánicos entre una amplia variedad de muestras (Adabache -Ortiz, et al., 2007).

8.11.4. Señal de electrones retrodispersados

Un electrón retrodispersado es aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía mayor a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material, después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de los electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico, mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las que tienen menor número atómico. Esta es la aplicación principal de los retrodispersados (http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM ICP.pdf).

8.11.5. Preparación de la muestra

Los requisitos que deben cumplirse para la preparación de a muestra son: fijación, deshidratación y secado. Además, la superficie debe ser conductora de corriente eléctrica. Por lo que las muestras que no son conductoras se recubren con una capa de carbón o de oro (Azabache Ortiz,---).

La técnica de recubrimiento con oro se conoce como "sputtering". Consiste en una fuente de alimentación en corriente contínua regulable de 1 a 3 KV, conectada por una parte a una tarjeta de oro u oro – paladio y por otra parte al portamuestras. El conjunto va acoplado a una bomba de vacío. La introducción de un gas tal como el argón en la campana de vacío, provoca que los átomos de argón impacten en la tarjeta de oro y se desprendan átomos de dicha tarjeta, que son atraídos hacia la muestra en la cual quedan depositados, proporcionando un espesor de recubrimiento que depende del tiempo de exposición.

8.11.6. Funcionamiento del equipo

El SEM está compuesto por tres detectores que se clasifican en imágenes de electrones secundarios, de retrodispersión y analizador EDS de rayos X, los cuales están instalados dentro de la cámara de vacío. La muestra se coloca en el porta muestras de la cámara de vacío del microscopio, en donde es escaneada por medio de un haz de luz de electrones, convirtiendo las señales eléctricas en una imagen tridimensional que se observa en el monitor de la computadora (Adabache -Ortiz, et al., 2007).

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

8.11.7. Espectrómetro de dispersión de energía

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del SEM, es el analizador EDS (espectrómetro de dispersión de energía) de rayos X, el cual identifica la distribución cualitativa y cuantitativa de los elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. El EDS identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material, ya sea biológico o inerte.

Además de la obtención del espectro químico en un punto concreto de la muestra, existen dos formas gráficas de obtener información de la señal de rayos X:

- a) Los perfiles de línea que permiten identificar gráficamente la variación de la concentración de uno o varios elementos entre dos puntos.
- b) Los mapas de RX que sirven para ver gráficamente la distribución de los elementos en la zona seleccionada, asignando un color diferente a cada uno. Los mapas de RX también ofrecen imágenes semicuantitativas de la concentración de los elementos químicos encontrados en la muestra, mediante la densidad de puntos de un determinado color de zona (Adabache -Ortiz, et al., 2007).

8.11.8. Microanálisis de rayos X por dispersión de energía (EDS)

En el analizador EDS de rayos X del SEM se realizan diversos análisis representados con histogramas e imágenes de distribución de los elementos químicos presentes en la muestra. La formación del espectro EDS de rayos X se obtiene mediante un software (INCA) que recoge durante un determinado tiempo (min) los fotones emitidos por la muestra, clasificándolos según su energía. En el espectro se realiza de forma automática la identificación y el análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes elementos a través de picos

М. G. G. М. 78

en la campana de Gauss observados en el histograma. En una muestra se elige uno o varios sitios de interés para ver si toda la muestra contiene los mismos elementos o hay variación de éstos en un cm². Una vez obtenido el espectro, se identifican los elementos en los picos de un histograma espectral de un punto elegido de la muestra. Se encuentran clasificados los elementos según su energía. En el eje de las X se presentan unidades de energía (Kiloelectronvolts) y en el eje de las Y se nuestra el número de cuentas o intensidad. Cada elemento presenta una distribución definida en la que se determina la composición de la superficie o de secciones finas de la muestra en forma precisa. En las Imágenes obtenidas con electrones de retrodispersión se observan variaciones de contraste muy marcados, con efectos de luz y sombra bien definidos, debido a las diferencias en la estructura atómica de la muestra (http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf).

8.12. Monitoreo de la calidad del agua de bebida empleando el ensayo de toxicidad aguda con *Daphnia magna*



Figura 4. Daphnia magna Straus (crustacea-cladócera)

Una de las formas básicas de prevenir los problemas derivados de la contaminación, es el control periódico de la calidad del agua. Para esto se debe hacer un análisis específico por cada una de las sustancias que se desee saber si existe, o en qué concentración se encuentra. Lo anterior resulta difícil y muy caro.

La prevención, y más aún la corrección de los efectos negativos de la contaminación es muy costosa, debido a esto surgen los bioensayos. Un \mathcal{M} . \mathcal{G} . \mathcal{G} . \mathcal{M} .

bioensayo consiste en medir la toxicidad de alguna sustancia, o de efluentes, sometiendo deliberadamente a algún ser vivo a distintas concentraciones.

La ventaja de estos métodos es que nos informan si en el agua hay algún agente que pueda producir un efecto adverso en el sistema biológico, dañar su estructura o función, o producir la muerte.

En la práctica estos métodos no pueden reemplazarse por los análisis químicos.

8.12.1 Ensayo de toxicidad aguda a 48-h con *Daphnia magna*: "El canario de las aguas"

Dentro del grupo de cladóceros, las especies del género *Daphnia* (Figura 5) son las más utilizadas como organismos de prueba o de referencia en pruebas de toxicidad.

La amplia distribución geográfica, el importante papel que cumplen al interior de la comunidad zooplanctónica, la facilidad de cultivo en el laboratorio (Ver Cuadro 7), la reproducción partenogenética (lo cual asegura una uniformidad de respuesta) y el corto ciclo de vida con la producción de un alto número de crías, han hecho de este grupo un ideal para la evaluación de toxicidad, de carácter universal.

Específicamente, los ensayos de toxicidad con *Daphnia magna* permiten determinar la letalidad potencial de sustancias químicas puras, aguas residuales domésticas e industriales, lixiviados, aguas superficiales o subterráneas, agua potable y agua de poro de sedimentos, entre otros.

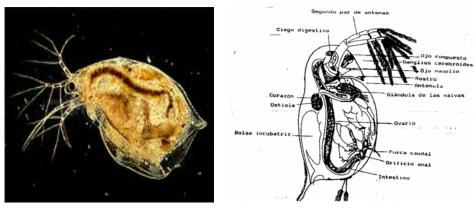


Figura 5. Estructura morfológica de Daphnia magna

8.12.2. Cultivo de Daphnia magna

Cuadro 7. Condiciones recomendadas para el mantenimiento de cultivos de Daphnia magna

20± 2 °C Temperatura

Calidad de luz Fluorescente, blanco-frío.

600-1000 lux (luz blanca fría) en la superficie del Intensidad luminosa

líquido.

Fotoperiodo 16 horas luz/8 oscuridad.

Los cultivos se mantienen en recipientes de 2 L Recipientes de mantenimiento

de vidrio transparentes y deben permanecer

tapados.

Cultivos puros de Selenastrum capricornutum u Alimentación

otras algas verdes unicelulares

La cantidad de alimento suministrada se calcula Dosis de alimento

de la siguiente manera $V = A \times B / C$

Donde: V = volumen a ser adicionado, A = número de organismos B = número de células por Daphnia (1,5 x 10⁶ células por Daphnia/día), C = densidad celular de la suspensión algal.

El alimento es suministrado diariamente.

Los cultivos pueden suplementarse con las Suplemento alimenticio

soluciones de vitaminas y selenito.

Densidad poblacional No mayor de 12 individuos/L

Limpieza

Diariamente se deben retirar las exubias (mudas) y los restos que se encuentren en el fondo de los recipientes. Cada viernes se cambia el agua de los acuarios, los cuales deben lavarse con una esponja o un paño de tela, enjuagar varias veces

jabón ni otros detergentes.

Diariamente se retiran los neonatos con una

con agua desionizada. No se deben emplear

pipeta Pasteur de plástico, con una abertura lo Recolección de neonatos

suficientemente ancha como para no ocasionar

daños a los neonatos.

En el Cuadro 7 y la Figura 6 se muestran las condiciones y seguimiento que debe darse al cultivo de los organismos que se emplearán para realizar las pruebas de toxicidad.

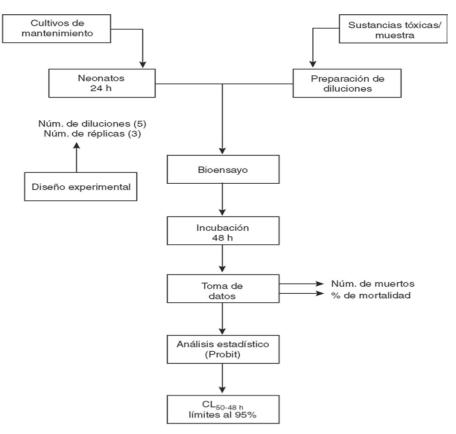


Figura 6. Bioensayo de toxicidad aguda a 48 h con organismos del género *Daphnia*.



Figura 7. Conteo de neonatos inmóviles después de 48-h de iniciada la prueba de toxicidad aguda

En las pruebas de toxicidad con *D. magna*, los neonatos menores de 24 h de edad son expuestos a la muestra o compuesto a probar, por un periodo de 48 h, al término del cual se cuantifica el número de organismos muertos. Con estos resultados se establece la proporción o porcentaje de mortalidad producida (Figura 7).

Como resultado de la exposición de los neonatos de *Daphnia* al agua de Aguascalientes, fue posible determinar la concentración de fluoruros que produjo la muerte al 50% de la población de neonatos (concentración letal media ó CL50), la concentración mínima de fluoruros contenidos en el agua que produjo muerte en los neonatos (concentración mínima que produce daño observable, CMOE) y la concentración máxima de fluoruros en el agua que no produjo muerte en los neonatos (concentración máxima que no produjo daño observable, CNOE) con un nivel de confiabilidad del 95%. La evaluación se realizó de acuerdo al protocolo establecido en la NORMA MEXICANA NMX-AA-087-1995-SCFI. Análisis de Agua – Evaluación de Toxicidad Aguda con *Daphnia magna* Straus (Crustacea – Cladocera).

El método de prueba se describe a continuación:

8.12.3. Bioensayos de toxicidad aguda con organismos del género Daphnia a 48 h

- Fue evaluado un amplio número de concentraciones sin réplicas (por ejemplo: 0.001, 0.01, 0.1, 1.0, 10.0 y 100.0%).
- Se colocan 30mL de cada una de las diluciones en los vasos de prueba, se transfieren 10 neonatos y a las 48 horas se registra el número de organismos muertos.
- * Con esta información fue establecido el intervalo de concentración en el cual se puede esperar el 0 y 100 % de mortalidad.
- * Este intervalo fue utilizado como guía para la preparación de las diluciones de las muestras de agua en las pruebas definitivas.

a) Dilución de las muestras

Fue utilizado como medio de dilución agua semidura reconstituida (180 y 160 mg/L) de carbonato de calcio.

b) Preparación de las soluciones de prueba (agua procedente de toma domiciliaria)

Fue utilizado un factor de dilución de 0.5, el cual permitió cubrir un amplio intervalo de dilución (por ejemplo: 3.125, 6.25, 12.5, 25.0, 50.0 y 100 %) (Figura 8).

Si se observó un amplio porcentaje de mortalidad durante las primeras horas del bioensayo, es necesario realizar más diluciones de la muestra y repetir el bioensayo.

Una vez preparadas cada una de las soluciones, fueron transferidos 10 neonatos de menos de 24 h. de nacidos, a cada uno de los recipientes.

Terminada la transferencia, fueron cubiertos los vasos con papel parafilm o papel aluminio y se colocan en una cámara bioclimática bajo condiciones controladas de iluminación (600 a 1000 lux; 8 h. de oscuridad por 16 h. de luz) y temperatura (20 ± 2 0C), por un periodo de 48 horas.

Transcurrido el tiempo establecido, fueron revisados los frascos de prueba y se registró el número de organismos muertos en cada uno.

Fue determinada la CL₅₀ (concentración de la muestra problema que produce la muerte al 50% de la población de neonatos expuestos, con un nivel de confiabilidad del 95%), empleando diferentes concentraciones de las muestras de agua potable del estado de Aguascalientes.

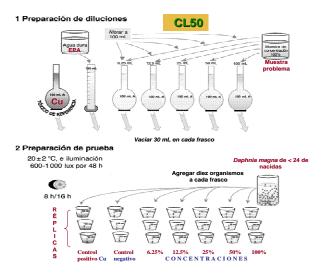


Figura 8. Preparación de diluciones de la muestra de interés para realizar prueba de toxicidad aguda a 48-h.

c) Cálculo de la CL50

Para el cálculo de la CL50 y sus respectivos límites de confianza al 95 %, se utiliza un paquete estadístico que permita estimar la CL50 ajustando los datos de mortalidad, mediante una técnica de probabilidad para estimar los valores que siguen una distribución logarítmica de tolerancias.

El porcentaje de organismos afectados o muertos por la acción tóxica de una sustancia se transforma en unidades Probit. Esta transformación permite el ajuste a una línea de regresión, en la cual la concentración perteneciente al Probit 0.5, corresponderá a la cantidad de sustancia capaz de generar el efecto estudiado en la mitad de la población.

Una de las restricciones del método es que para el cálculo de la CL50 deben obtenerse valores intermedios entre 0 y 100% de mortalidad.

Determinar la CNOE (Concentración de la muestra, a la cual no se observan efectos adversos en los organismos de prueba).

Determinar la CMOE (Concentración mínima de la muestra a la cual se observan efectos adversos en los organismos de prueba).

d) Análisis estadístico para pruebas biológicas

Para realizar el análisis del estudio de superficies de respuesta se empleó el paquete computarizado Design Expert, versión 7 (Stat - Ease, Inc.®).

Para llevar a cabo el análisis de los datos obtenidos de las pruebas de toxicidad aguada a 48 h, se empleó el paquete computarizado STATISTICA®, versión 7, de Start - Soft Inc. Se llevó a cabo Análisis de Varianza (ANOVA) de una vía con 6 tratamientos (cada uno con tres réplicas). Se empleó la prueba de Duncan para señalar las diferencias significativas entre las medias de cada tratamiento y el control. El valor de CL50 se calculó por medio de regresión lineal entre la dilución de las muestras y los porcentajes de mortalidad.



ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para realizar el análisis del estudio de superficie de respuesta se empleó el paquete computarizado Design Expert, versión 7 (Stat - Ease, Inc. ®).

Para llevar a cabo el análisis de los datos obtenidos de las pruebas de toxicidad aguada a 48 h, se empleó el paquete computarizado STATISTICA®, versión 7, de Start - Soft Inc. Se realizó Análisis de Varianza (ANOVA) de una vía con 6 tratamientos (cada uno con tres réplicas). Se empleó la prueba de Duncan para señalar las diferencias significativas entre las medias de cada tratamiento y el control. El valor de CL50 se calculó por medio de regresión lineal entre la dilución de las muestras y los porcentajes de mortalidad.

м. g. g. м. 87



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

10.1. Diseño y construcción de la celda electroquímica destinada a la remoción de fluoruros en agua para uso y consumo humano

Se optó por diseñar un sistema para operación en batch. Los elementos del diseño fueron los siguientes:

4 ánodos y 5 cátodos de aluminio, en forma de placas rectangulares con dimensiones de 20 cm x 5 cm, con una superficie activa de 730.12 cm² (Figura 9).



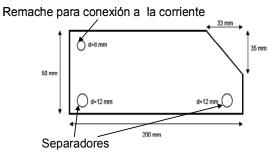
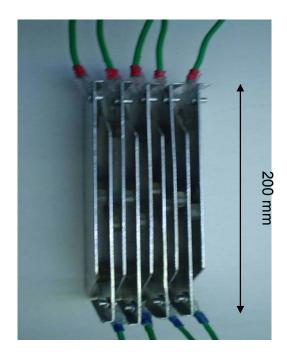


Figura 9. Diseño de una placa de aluminio para emplearse como electrodos

Los electrodos se situaron de manera alterna (Figura 10)



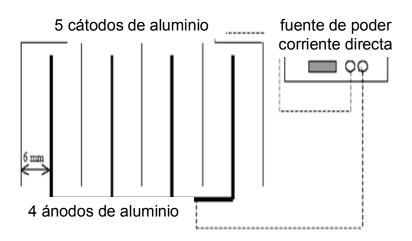


Figura 10. Arreglo de electrodos para el proceso de electrocoagulación

Contenedor de acrílico, con dimensiones: 32.2cm x 17.2cm x 18.7cm, con capacidad de 7 L. Volumen igual a 8.69 x 10 ⁻³ m³. Área de la base de 553.84 cm². (Figuras 11 y 12).

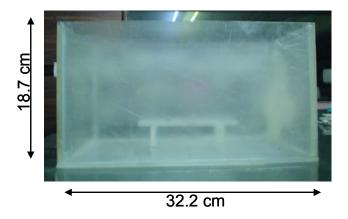


Figura 11. Largo y alto del contenedor para electrocoagulación

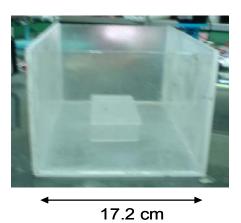


Figura 12. Ancho del contenedor para electrocoagulación

Sistema de agitación por medio de una bomba peristáltica MASTERFLEX®, modelo 77200-62 de Cole Parmer® con manguera de precisión No. 24 (Figura 13).



Figura 13. Bomba peristáltica

М. G. G. М. 90

Fuente de poder analógica, con modo operativo bipolar, marca KEPCO®, modelo BOP100-4M (Figura 14).



Figura 14. Fuente de poder analógica

Multímetro profesional conectado de manera alterna, para la medición digital de la corriente entregada, marca STEREN®, modelo MUL-500 (Figura 15).



Figura 15. Multímetro

Los elementos del sistema electroquímico se muestran integrados en la Figura 16.

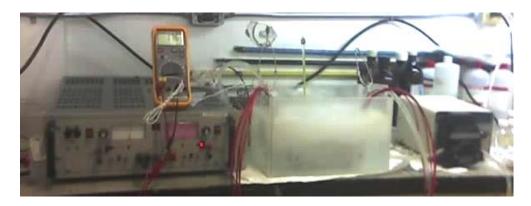


Figura 16. Sistema de electrocoagulación

La relación entre el área de la superficie activa de los ánodos y el volumen del reactor (A/V) fue de 8.4 m²m⁻³. Para el diseño del presente sistema de electrocoagulación se tomaron en cuenta investigaciones realizadas por Mameri *et al.*, 1998; Shen *et al.*, 2003; Holt *et al.*, 2004 y Emamjomeh y Sivacumar, 2006.

10.2. Pruebas preliminares para establecer las condiciones de trabajo del sistema de electrocoagulación

Se probó el funcionamiento adecuado de los componentes del sistema de electrocoagulación, tanto de manera individual como del sistema en conjunto. Se realizaron una serie de pruebas preliminares para saber si en realidad el sistema hacía disminuir la concentración de los fluoruros contenidos en el agua destinada para uso y consumo humano. Se realizaron pruebas a diferentes condiciones de corriente, concentración de fluoruros, temperatura, sólidos disueltos, pH y conductividad eléctrica del agua.

Uno de los factores que disminuyó de manera notable el consumo de energía eléctrica por el sistema, fue la disminución de la distancia entre cátodo y ánodo, optándose por modificar dicha distancia a 3.0 mm de separación entre

electrodos. Para lograr la distancia requerida entre placas, se emplearon separadores de nylamid en forma de peine (Figuras 17 y 18).

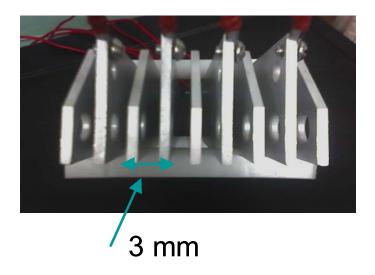


Figura 17. Separación de 3.0 mm entre electrodos



Figura 18. Separador de electrodos

Las crestas del separador miden 3.0 mm de longitud y los valles en este caso también miden 3.0 mm, por ser ésta medida la correspondiente al grosor de cada electrodo.

En la figura 19 se muestra el acomodo de los electrodos dentro del reactor de electrocoagulación. Para lograr mejores resultados en el proceso de electrocoagulación, es necesario que el arreglo de electrodos no se posicione inmediatamente sobre el fondo de la cuba.

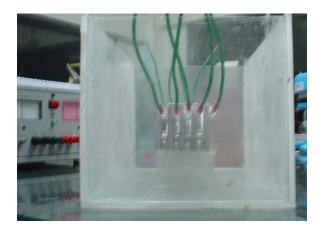


Figura 19. Posición del arreglo de electrodos dentro de la cuba para electrocoagulación.

La reacción de electrocoagulación se manifiestó macroscópicamente por el incremento en la turbidez del agua y la aparición de burbujas (Figura 20).



Figura 20. Vista superior del reactor de electrocoagulación en funcionamiento.

De acuerdo a la ley de Ohm, se calculó la potencia requerida por el sistema a diferentes condiciones de corriente y voltaje, empleando separación entre placas de aluminio 6.0 mm o 3.0 mm. Los resultados se muestran en los Cuadros 8 y 9.

Cuadro 8. Potencia requerida a una distancia entre electrodos de 6.0 mm

CORRIENTE	VOLTAJE	POTENCIA
(A)	(V)	(Watt)
0	0	0
0.25	2	0.5
0.50	4	2.0
0.75	6	4.5
1.00	7	7.0
1.25	8	10.0
1.50	10	15.0
1.75	11	19.25
2.00	13	26.0
2.25	14	31.5
2.50	16	40.0

Cuadro 9. Potencia requerida a una distancia entre electrodos de 3.0 mm

CORRIENTE	VOLTAJE	POTENCIA	
(A)	(V)	(Watt)	
0	0	0	
0.25	1	0.25	
0.50	2	1.0	
0.75	3	2.25	
1.00	4	4.0	
1.25	4	5.0	
1.50	5	7.5	
1.75	5	8.75	
2.00	6	12.0	
2.25	6	13.5	
2.50	7	17.5	

Para la obtención de estos datos se empleó agua con las siguientes características: temperatura de 20.5° C, pH de 7.13, sólidos disueltos totales de 435 mg/L, conductividad eléctrica de 680 μS/cm y oxígeno disuelto de 6.12mg/L. Cuando la distancia entre electrodos fue de 3.0 mm, el volumen del arreglo de 5 cátodos y 4 ánodos fue de 5. 1 x 10⁻⁴ m³. El área de la base fue de 102.0 cm² y la relación entre el volumen del reactor y el volumen de las placas fue de 17.03:1. El arreglo de electrodos ocupó un 18.41% del área de la base del reactor.

Debido al tratamiento de electrocoagulación, el agua sintética (agua destilada más fluoruro de sodio) presentó la formación de un material flotante con un contenido de aluminio del 27.15 %. Dicho material, al perder humedad adquirió una consistencia dura. En la Figura 21 se muestra una micrografía tomada con microscopio electrónico de barrido.

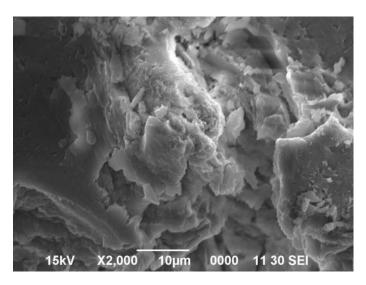


Figura 21. Micrografía SEM del material flotante producido por la electrocoagulación de agua sintética.

Las condiciones de electrocoagulación para la obtención del material presentado en la Figura 21 fueron las siguientes: Agua sintética (agua bidestilada más NaF) a una concentración de fluoruros de 3.05 mg/L, corriente: 0.75 A, temperatura: 21.5°C, y pH: 6.46. Los porcentajes de los elementos contenidos en este material se muestran en la figura 22.

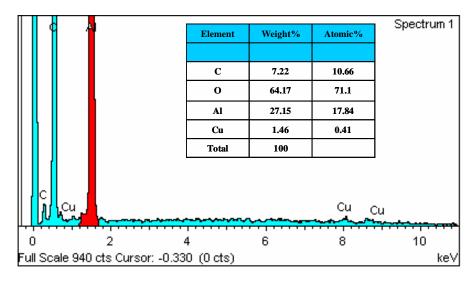


Figura 22. Espectro EDS que muestra la abundancia de los elementos contenidos en el material flotante producido por electrocoagulación de agua sintética.

Se observó que el aluminio representó un porcentaje considerable de la muestra (27.15%), lo cual implicó que el aluminio transferido desde los electrodos hacia el medio, quedó atrapado en el material flotante.

10.3. Evaluación de las condiciones de proceso de la celda electroquímica para la remoción de fluoruros en agua para consumo humano

Como se mencionó en el apartado de diseño experimental, se realizó un diseño central compuesto con 20 corridas. Las corridas se efectuaron a condiciones de temperatura de 15.5, 21.5, 30.5, 39 y 44.9°C. Se exploró La aplicación de corriente directa con valores de 0.49, 0.75, 1.13, 1.5 y 1.76 A, correspondientes a una densidad de corriente de 0.67, 1.02, 1.54, 2.05 y 2.41 mA cm⁻², respectivamente. La concentración de fluoruros en el agua fue de 0.0, 3.0, 7.5, 12 y 15 mg/L, con una agitación de 0.022 L/s. El volumen empleado fue de 7L. Los resultados de estas corridas se muestran en el Cuadro 10.

Cuadro 10. Respuestas para el diseño experimental

RESPUESTAS

		FACTOR A	FACTOR B	FACTOR C	TIEMPO	TIEMPO
		CORRIENTE	TEMPERATURA	FLUORURO	A 1.5 mg/L	A 0.7 mg/L
STD	CORRIDA	(A)	(°C)	(mg/L)	(min)	(min)
13	1	1.13	30.25	0.00	0.00	0.00
1	2	0.75	21.5	3.05	3.45	5.48
15	3	1.13	30.25	7.53	5.61	10.56
9	4	0.49	30.25	7.53	11.91	21.36
10	5	1.76	30.25	7.53	22.15	31.92
18	6	1.13	30.25	7.53	4	15.94
2	7	1.5	21.5	3.05	1.2	1.88
8	8	1.5	39	12	6.7	19.86
7	9	0.75	39	12	11.68	31.92
19	10	1.13	30.25	7.53	5.48	18.27
6	11	1.5	21.5	12	10.08	30.92
20	12	1.13	30.25	7.53	6	17.89
14	13	1.13	30.25	15.05	26.07	31.92
5	14	0.75	21.5	12	19.84	31.75
17	15	1.13	30.25	7.53	3.95	21.48
3	16	0.75	39	3.05	1.1	1.79
11	17	1.13	15.53	7.53	4.58	18.08
4	18	1.5	39	3.05	5.44	27.94
16	19	1.13	30.25	7.53	10.62	20.2
12	20	1.13	44.97	7.53	2.97	11.32

Una vez que se obtuvieron los datos correspondientes a las respuestas de interés, que en este caso fue RESPUESTA 1: Tiempo (min) de tratamiento para disminuir la concentración de fluoruros en el agua hasta 1.5 mg/L y RESPUESTA 2: Tiempo de tratamiento (min) para disminuir la concentración de fluoruros en el agua hasta 0.7 mg/L, se procedió a realizar el análisis mediante la metodología de superficie de respuesta.

10.4. RESPUESTA 1: Tiempo (min) de tratamiento para disminuir la concentración de fluoruros en el agua hasta 1.5 mg/L

La mejor solución fue un modelo cuadrático, a través del análisis de varianza se obtuvo un valor de la probabilidad del modelo menor a 0.0129, indicando que el modelo fue significativo. Los términos del modelo que tienen una probabilidad de F < 0.05 fueron C (concentración de fluoruros) y A² (corriente elevada al cuadrado), siendo los más significativos en el modelo. El valor de R² del modelo fue de 0.805 y una desviación estándar de 4.37. El análisis de residuos indico que el modelo es válido y se puede emplear para navegar en el espacio designado con confianza.

Se obtuvo la ecuación siguiente:

Tiempo1 = 4.89479 - 51.42113 (A) +1.03264 (B) +2.80848 (C) +0.43314 (AB) -1.25363 (AC) -0.042873 (BC) +21.61990 (A²) -0.021499 (B²) +0.081289 (C²)

Donde A= Corriente aplicada, B= Temperatura del agua y C= Concentración inicial de fluoruros contenidos en el agua

10.5. Variación del tiempo de tratamiento en relación a la concentración inicial de fluoruros en el agua

En la serie de Figuras 23 se muestra el efecto que se obtuvo en cuanto al tiempo de tratamiento del agua por electrocoagulación, con respecto a la variación en la concentración inicial de fluoruros hasta obtener un valor de 1.5 mg/L de éstos en el agua. El Tiempo 1 es el tiempo necesario para disminuir la concentración de fluoruros hasta 1.5 mg/L. Las figuras muestran el comportamiento de la celda electroquímica cuando los valores de concentración inicial de fluoruros en agua fueron de 3.05 mg/L (Figura 23-A), un valor intermedio de 7.53 mg/L (Figura 23-B) y un valor alto de 12.0 mg/L (Figura 23-C).

En la Figura 23-A se observa que el Tiempo 1 de tratamiento se incrementó conforme fue aumentando la corriente y la temperatura, observándose mayores incrementos de tiempo 1 para aumentos de los niveles de la corriente, comparados con los incrementos en la temperatura. Para valores de corriente mayores a 1 A se tiene incrementos de Tiempo 1 más acentuados que para cambios de temperatura en el intervalo de 21.5 °C a 39 °C. Los menores valores de Tiempo 1 fueron observados a temperatura de 39 °C y mayor valor de corriente (1.5 A).

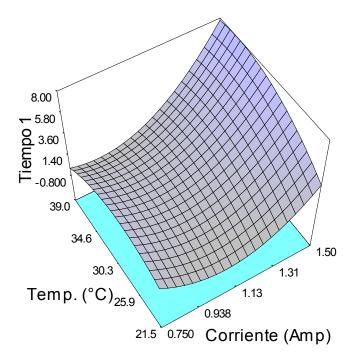


Figura 23-A. Comportamiento del sistema de electrocoagulación a 3.05 mg/L de fluoruros.

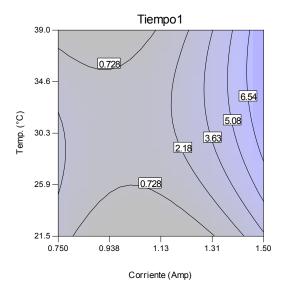


Figura 23-Aa. Curvas de nivel que muestran el comportamiento del sistema de electrocoagulación a 3.05 mg/L de fluoruros.

Se observan dos condiciones en las cuales se obtiene el menor tiempo de retención para disminuir la concentración de fluoruros hasta 1.5 mg/L: una cuando la corriente es cercana a 1.0 A y la temperatura del agua es de 26 °C y otra a una corriente cercana a 1.0 A y 36 °C.

Cuando se incrementa la concentración de fluoruros en el agua a 7.53 mg/L (Figura 23-B) se observa una modificación en la superficie de respuesta, es decir que el menor Tiempo 1 es obtenido a 27 °C y 1.15 A. El Tiempo1 es mayor (3.2min) que el obtenido a una concentración menor de fluoruros en el agua (0.5 min). El resultado obtenido es adecuado debido a que a mayor concentración de fluoruros en el agua es necesario mayor tiempo de proceso para obtener niveles de fluoruros en el agua permitidos por la Norma Mexicana (1.5mg/L). Las condiciones de proceso para disminuir la concentración de fluoruros de 7.53mg/L a 1.5mg/L requieren mayores valores de corriente y temperatura para obtener el menor tiempo de electrocoagulación, también se observa que a menores valores de corriente (0.755 A) es necesario mayor Tiempo 1 y que a valores de corriente alta (1.5 A) no se disminuye la concentración de fluoruros.

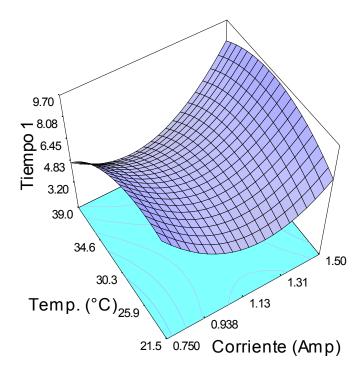


Figura 23-B. Comportamiento del sistema de electrocoagulación a 7.53 mg/L de fluoruros

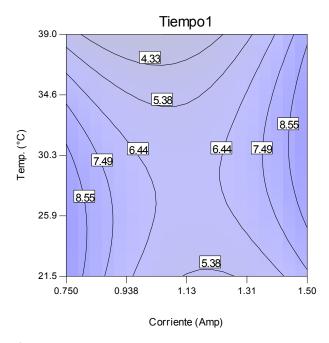


Figura 23-Ba. Curvas de nivel que muestran el comportamiento del sistema de electrocoagulación a 7.53 mg/L de fluoruros.

Una vez más se observan dos condiciones diferentes en las que se obtiene un menor tiempo de tratamiento para disminuir la concentración de fluoruros a 1.5 mg/L: corriente 1.2 A y temperatura 22 °C; además de corriente cercana a 1.0 A y temperatura de 34 °C. Bajo estas condiciones, el menor tiempo de retención fue de 5.38 min.

Por otra parte, la superficie de respuesta obtenida para agua que contenía 12.0 mg/L de fluoruros (Figura 23-C y 23-Ca) indicó que las condiciones de electrocoagulación para obtener los menores valores de Tiempo1 fueron a 1.2A y temperatura de 39 °C. Estas condiciones son mayores comparadas con las obtenidas para menores concentraciones de fluoruros (3.05 y 7.53 mg/L). Es adecuado inferir que para mayor concentración de fluoruros es necesario mayor intensidad de corriente y temperatura de proceso. Pero esta afirmación no es correcta debido a que para esta misma concentración de fluoruros (12.0 mg/L) a mayor intensidad de corriente 1.5 A los valores de Tiempo 1 son mayores y solo se observa una disminución para mayores valores de temperatura. Este comportamiento también es observado para las anteriores concentraciones de flúor en el agua, es decir que incrementos de la intensidad de corriente a 1.5 A no promueva la remoción de los fluoruros del agua, esto posiblemente se debe a la limitante en la corriente para la reacción del electrodo como resultado del transporte de masa. Esto es debido a que los reactivos no son oxidados o reducidos tan rápido como lo propicia la superficie del electrodo. El transporte puede ocurrir por difusión, convección y migración, incluso en la mayoría de las situaciones prácticas, predomina la convección (Pletcher y Weinberg, 1992).

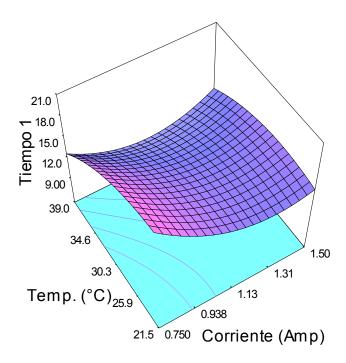


Figura 23-C. Comportamiento del sistema de electrocoagulación a 12.0 mg/L de fluoruros.

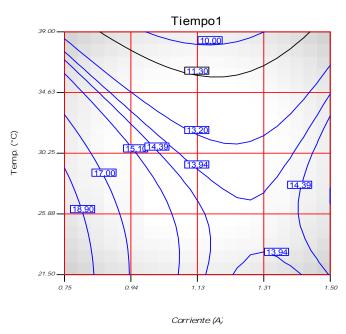


Figura 23-Ca. Curvas de nivel que muestran el comportamiento del sistema de electrocoagulación a 12.0 mg/L de fluoruros.

Por los resultados anteriores se podría estimar que a la intensidad de corriente aplicada de 1.11 A se tiene los menores tiempos de remoción de fluoruros del agua para mayores concentraciones de flúor que 7.53 mg/L. Por lo que graficando el tiempo de remoción 1 manteniendo constante la corriente de 1.11 A, teniendo como variables la temperatura de electrocoagulación y variación de la concentración de fluoruros se puede observar en la Figura 23-D que aumentos de la concentración de sales de flúor requiere mayor Tiempo 1 de proceso para poder remover los fluoruros. Cuando la temperatura de proceso es mayor a 39 °C se pueden observar menores valores de Tiempo 1. Este resultado se debe a que a mayor temperatura, la solubilidad de las sales en solución disminuye, formando agregados y aumentando el tamaño de los flóculos y una menor parte se sedimenta.

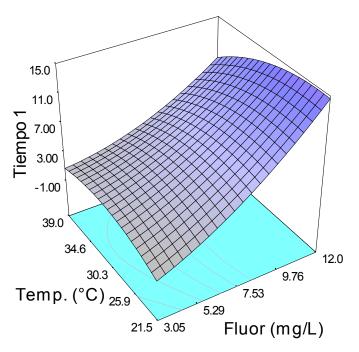


Figura 23-D. Comportamiento del sistema de electrocoagulación a una corriente fija de 1.11 A.

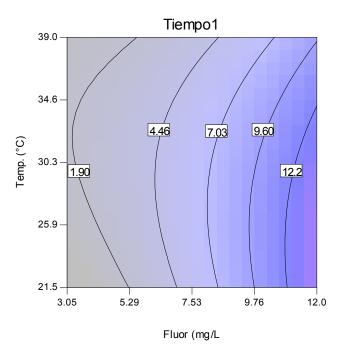


Figura 23-Da. Curvas de nivel que muestran el comportamiento del sistema de electrocoagulación a una corriente fija de 1.11 A.

En la Figura 23-Da se observa que un agua con una concentración de fluoruros de 5.29 mg/L, cuando es tratada por electrocoagulación a condiciones de 1.11 A y el agua tiene una temperatura de 30 a 34 °C, requiere un tiempo de tratamiento de 1.9 min. Por criterios de economía en tiempo, se busca obtener las condiciones bajo las cuales se pueda obtener el menor tiempo de retención del agua en la celda electroquímica.

A continuación se presenta (Cuadro 11), el tiempo de tratamiento requerido a condiciones de temperatura fija de 40 °C, variando la corriente y la concentración de fluoruros. Los valores presentados son resultados optimizados.

Se seleccionó como temperatura constante aquella de 40 °C, por ser la temperatura que presenta el agua de Aguascalientes, procedente de la toma domiciliaria de la red de distribución de agua para consumo humano.

Cuadro 11. Tiempo necesario para disminuir fluoruros a 1.5 mg/L en agua para uso y consumo humano a 40 $^{\circ}\text{C}$

	CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS					
CORRIENTE	12mg/L	10mg/L	8 mg/L	6 mg/L	4 mg/L	2 mg/L
(A)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)
0.1	31.9	26.4	21.6	17.3	13.8	10.9
0.2	27.7	22.4	17.8	13.8	10.5	7.86
0.3	23.8	18.8	14.5	10.7	7.69	5.28
0.4	20.4	15.7	11.6	8.10	5.29	3.13
0.5	17.5	13.0	9.09	5.89	3.33	1.42
0.6	14.9	10.7	7.06	4.10	1.79	0.135
0.7	12.8	8.82	5.46	2.75	0.693	-0.715
0.8	11.2	7.4	4.29	1.83	0.024	-1.13
0.9	9.92	6.41	3.55	1.35	-0.211	-1.12
1	9.11	5.85	3.25	1.29	-0.014	-0.669

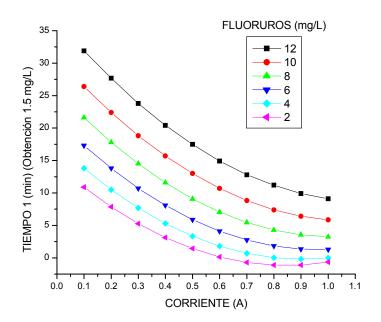


Figura 24. Tiempo necesario para disminuir fluoruros a 1.5 mg/L en agua para uso y consumo humano a temperatura constante de 40°C.

En general, se observó que para cada una de las concentraciones de fluoruros, a medida que se fue incrementando la intensidad de la corriente aplicada, el tiempo de tratamiento fue disminuyendo. Por otra parte, a corriente constante, el tiempo de tratamiento fue disminuyendo, conforme la fue haciendo la concentraciónde fluoruros, observando similares resultados para

menor concentración de fluoruros (Figura 24). Debido a las condiciones actuales de suministro de agua en Aguascalientes, en las que por lo general la temperatura promedio se encuentra en 40 °C, teniendo la concentración de sales de fluoruros entre de 4.0 a 12.0 mg/L, se tendría que estimar la corriente necesaria para producir la electrocoagulación para retirar el exceso de fluoruros en el agua y disminuir a 1.5 mg/L. Teniendo estos parámetros seleccionados para hacer factible el proceso de electrocoagulación, se buscan las condiciones del sistema que permitan minimizar los costos y produzcan mayor rendimiento de agua con niveles de fluoruros dentro de los límites permisibles que establece la Norma Mexicana. Por los resultados obtenidos, se puede indicar que cuando la intensidad de la corriente está entre 1.0 a 1.1 A, se tiene un Tiempo 1 de aproximadamente 10 min para la concentración de 12mg/L y un Tiempo 1 < 10 min para las concentraciones < 12.0 mg/L de fluoruros contenidos en agua.

A condiciones de corriente constante de 0.5 A, el tiempo de retención se incrementó conforme aumentó la concentración de fluoruros en el agua. En la Figura 25 se muestra el tiempo de tratamiento por electrocoagulación para disminuir la concentración de fluoruros hasta 1.5 mg/L cuando varía la temperatura del agua. Dentro del intervalo de concentraciones estudiadas, se registraron los menores tiempos para disminuir la concentración de fluoruros a una temperatura de 35 y 40 °C.

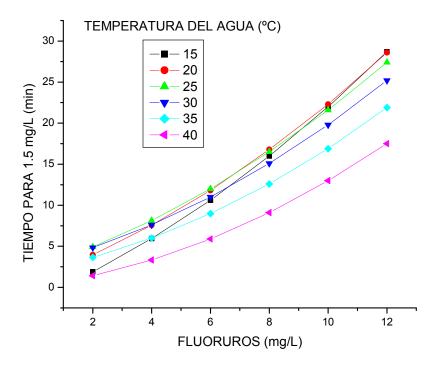


Figura 25. Tiempo de tratamiento para disminuir fluoruros en agua hasta 1.5 mg/L a diferentes temperaturas y corriente constante de 0.5 A

Cuando la concentración de fluoruros fue de 2.0 mg/L y la temperatura del agua se encontró en un intervalo de 15 a 40 °C, el tiempo de retención fue igual o menor a 5 min. A una concentración de 4.0 mg/L y una temperatura del agua de 15 a 40 °C, el tiempo de tratamiento para disminuir los fluoruros hasta una concentración de 1.5 mg/L fue menor a 10 min.

10.6. RESPUESTA 2. Tiempo (min) de tratamiento para disminuir la concentración de fluoruros en el agua hasta 0.7 mg/L

El modelo que explicó mejor los datos fue un modelo cuadrático. Como resultado del análisis de varianza se obtuvo que el valor de F del modelo es 0.0047, con un valor de R² de 0.845, desviación estándar de 5.80, el análisis de residuos indica que no se tiene desviaciones de la normalidad por lo que el modelo tiene un buen ajuste a los resultados experimentales. El factor concentración de flúor fue un término significativo en el modelo con un valor de

probabilidad > F menor que 0.0001. La superficie obtenida por el modelo se puede utilizar con confianza y navegar en el espacio designado.

Tiempo2 = -11.96928 -47.56861* Corriente+0.80121* Temp+8.74767 * Conc Fluor +0.70552* Corriente*Temp-2.63985* Corriente * Conc Fluor-0.10618* Temp * Conc Fluor+22.86464 * Corriente²-0.013141* Temp²-0.028019* Conc Fluor²

10.7. Variación del tiempo de tratamiento 2 en relación a la concentración inicial de fluoruros en el agua.

En la Figura 26a y 26b se observa el comportamiento de la disminución de fluoruros para una concentración de 3.05 mg/L. De forma similar a los resultados obtenidos para la concentración residual de 1.5 mg/L, cuando se incrementa la corriente y se procesa a temperaturas cercanas a 39°C el Tiempo 2 de proceso tiene valores de 23 min. A menores valores de temperatura y corriente se obtiene el menor Tiempo 2.

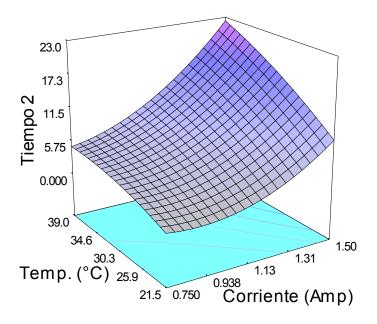


Figura 26a. Comportamiento del sistema de electrocoagulación a 3.05 mg/L de fluoruros para disminuir a 0.7 mg/L.

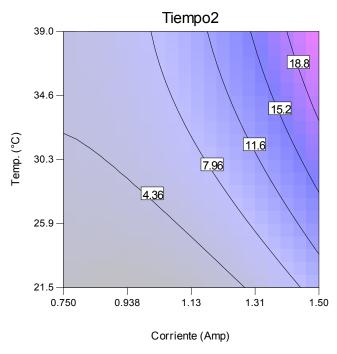


Figura 26b. Contornos de nivel del comportamiento del sistema de electrocoagulación a concentración fija de 3.05 mg/L de fluoruros para disminuir a 0.7 mg/L.

Cuando se tiene en el agua mayores concentraciones de fluoruros como 7.40mg/L (Figura 27a y 27b), el comportamiento es un poco similar al obtenido para 3.05mg/L, con la diferencia que se tiene un área de valores mínimos de Tiempo 2 para mayores valores de 39°C y corriente entre 0.9 y 1.0 A. Mayor intensidad de corriente (1.5A) se incrementa el Tiempo 2 para disminuir las sales de flúor. A temperatura de 39°C, alta corriente 1.5 A se tiene el mayor Tiempo 2. Este comportamiento probablemente se deba a la corriente limitante, una ves que los reactivos no son oxidados o reducidos tan rápido como lo propicia la superficie del electrodo, manteniendo en solución los compuestos de Flúor por la rápida generación de hidrogeno en el cátodo de aluminio y grupos hidróxido de aluminio en el ánodo, como primero se forman iones de aluminio, probablemente los iones se mantengan en floculación y los grupos hidroxilo con el hidrogeno generado en exceso se neutralicen formando agua, no dando lugar a formar el hidróxido de aluminio que atraparía los iones o sales de flúor. Lo que indica que se tiene una limitante en la corriente para la generación de los componentes que flocularan con las sales de flúor disminuyendo el Tiempo 2 de remoción a 0.5mg/L.

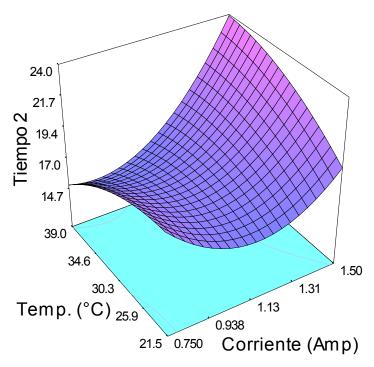


Figura 27a. Comportamiento del sistema de electrocoagulación a concentración constante de 7.40 mg/L de fluoruros para disminuir a 0.7 mg/L.

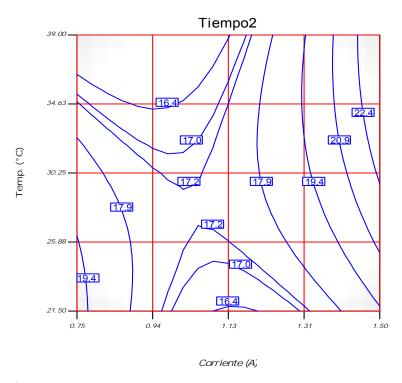


Figura 27b. Contornos de nivel del comportamiento del sistema de electrocoagulación a concentración fija de 7.40 mg/L de fluoruros para disminuir a 0.7 mg/L.

Cuando el agua contiene 12.0 mg/L de sales de flúor (Figura 26a y 26b), el efecto de la temperatura y la corriente dentro del intervalo seleccionado no se observa una disminución alta en el Tiempo2 de respuesta (24 a 34 min), los menores valores de tiempo 2 son obtenidos a 39°C y 1.2 A. Por lo que se establece que por el proceso propuesto se tendría que realizar la electrocoagulación durante 30min en promedio para obtener la concentración residual de Flúor de 0.5mg/L, cuando se tenga una concentración de 12mg/L en el agua potable.

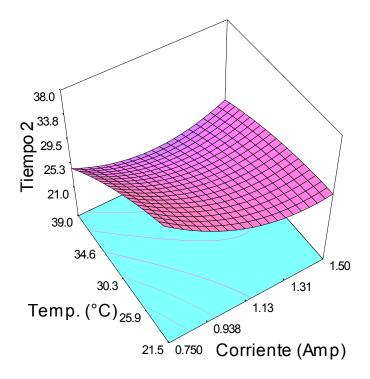


Figura 28a. Comportamiento del sistema de electrocoagulación a concentración constante de 12.0 mg/L de fluoruros para disminuirla a 0.7 mg/L.

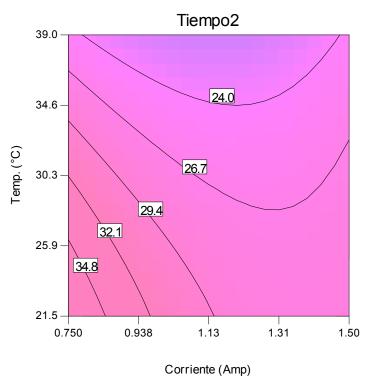


Figura 28b. Contornos de nivel para el tratamiento de electrocoagulación a concentración constante de12.0 mg/L de fluoruros para disminuirla a 0.7 mg/L.

Nuevamente si consideramos las condiciones de corriente de trabajo constantes a 1.1 A y realizamos un gráfico, variando la concentración de fluoruros en el agua, se puede observar en las Figuras 29 a y 29b que cuando se aumenta la concentración de fluoruros en el agua es necesario un mayor Tiempo 2 de proceso, para disminuir esta concentración. También se observa que a mayores temperaturas (39 °C) se disminuye el Tiempo 2 de proceso.

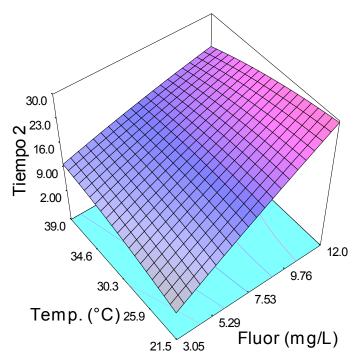


Figura 29 a. Comportamiento del sistema de electrocoagulación a corriente constante de 1.13 A para disminuir a 0.7 mg/L de fluoruros.

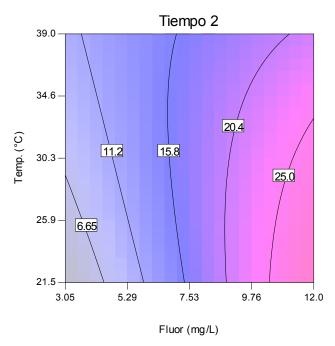


Figura 29b. Curvas de nivel que muestran el comportamiento del sistema de electrocoagulación a corriente constante de 1.13 A para disminuir a 0.7 mg/L de fluoruros.

Cuadro 12. Tiempo necesario para disminuir fluoruros a 0.7 mg/L en agua para uso y consumo humano a 40 °C

	CONCENTRACIÓN INICIAL DE FLUORUROS						
	12mg/L	10mg/L	8 mg/L	6 mg/L	4 mg/L	2 mg/L	
CORRIENTE	TIEMPO	TIEMPO	TIEMPO	TIEMPO	TIEMPO	TIEMPO	
(A)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	(min)	
0.1	44.2	36.9	29.4	21.8	13.8	5.71	
0.2	39.7	33.0	26.1	18.9	11.5	3.93	
0.3	35.8	29.6	23.2	16.6	9.69	2.61	
0.4	32.3	26.6	20.7	14.6	8.3	1.75	
0.5	29.2	24.1	18.7	13.2	7.37	1.35	
0.6	26.6	22.0	17.2	12.2	6.9	1.4	
0.7	24.5	20.4	16.1	11.6	6.88	1.91	
0.8	22.8	19.3	15.5	11.5	7.32	2.87	
0.9	21.6	18.6	15.4	11.9	8.21	4.3	
1	20.9	18.4	15.7	12.7	9.57	6.18	

Considerando un promedio de 40°C en las condiciones de distribución del agua en el Estado Aguascalientes, se realizó un estudio a diferentes concentraciones de fluoruros (Cuadro 12 y Figura 30). Donde se observa que en general se tiene una relación inversa del tiempo electrocoagulación con respecto a la corriente aplicada independiente de la concentración de fluoruros. Es decir que para mayor intensidad de corriente menor es el tiempo de proceso, y a mayor concentración de sales de fluor, mayor será el tiempo necesario para disminuir estos niveles de fluoruros.

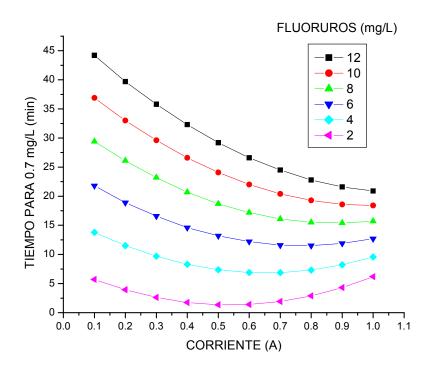


Figura 30. Tiempo necesario para disminuir fluoruros a 0.7 mg/L en agua para uso y consumo humano a 40°C

Cuando el agua presentó una temperatura de 40 °C, es necesario el tiempo de 44.2 min para disminuir el contenido de fluoruros hasta 0.7 mg/L, a una concentración inicial de 12 mg/L y aplicando una corriente de 0.1 A. Mientras que el menor tiempo se registró a una concentración inicial de fluoruros de 2 mg/L con una corriente de 0.5 y 0.6 A.

En la Figura 31 se muestra el tiempo necesario para tratar el agua por electrocoagulación hasta alcanzar una concentración de fluoruros de 0.7 mg/L, cuando se aplicó una intensidad de corriente constante de 0.5 A, la concentración de fluoruros en el agua varió de 2 a 12 mg/L y la temperatura del agua estuvo en un intervalo de 15 a 40 °C.

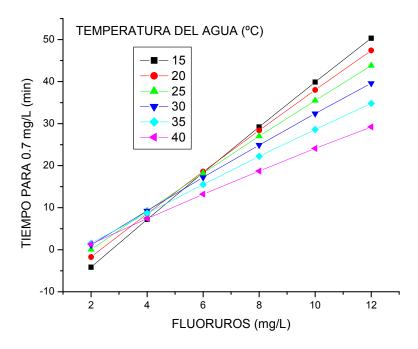


Figura 31. Tiempo de tratamiento para disminuir fluoruros en agua hasta 0.7 mg/L a diferentes temperaturas del agua y corriente constante de 0.5 A.

Se requirió un tiempo de retención igual o menor a 10 min cuando la concentración de fluoruros fue menor a 4.0 mg/L, independientemente de la temperatura del agua. A concentraciones iguales o mayores de 6.0 mg/L de fluoruros, se obtuvieron menores tiempos de retención a temperaturas de 35 y 40 °C.

10.8. Comportamiento del pH durante el tratamiento por electrocoagulación de agua sintética fluorurada

El agua sintética (solución de agua bidestilada a diferentes concentraciones de fluoruros) presentó, en promedio, un pH ligeramente ácido (6.45 ± 0.93) antes de ser procesada en el reactor de electrocoagulación. Después de 10 min de tratamiento se presentó el mayor incremento en el pH (2.06), pasando ahora a ser básico (8.51 ± 0.33) . A los 20 min de tratamiento, el pH promedio fue de 9.08 ± 0.72 . A los 30 min de tratamiento el pH fue de 8.98 ± 0.6 y a los 40 min el valor registrado fue de 9.28 ± 0.48 . En general, el

pH del agua mostró estar en relación directa con el tiempo de retención en la celda electroquímica (Figura 32).

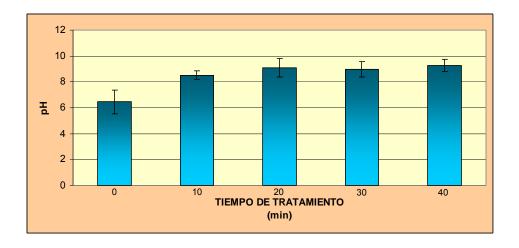


Figura 32. Incremento del pH del agua en relación al tiempo de retención durante el tratamiento por electrocoagulación

Los valores presentados son el promedio de 20 corridas a diferentes condiciones de intensidad de corriente, temperatura y concentración inicial de fluoruros, correspondientes al diseño estadístico de superficie de respuesta empleado en este trabajo de investigación.

10.9. Tratamiento del agua de Aguascalientes por electrocoagulación empleando una celda electroquímica de 7.0 L

Los resultados presentados a continuación se obtuvieron mediante electrocoagulación del agua de Aguascalientes, tomada directamente de la red de distribución de agua potable. Se empleó la celda electroquímica descrita en el apartado 10.1. Se aplicó el tratamiento a un volumen de agua de 7.0 L. Se seleccionó una distancia entre electrodos de 3.0 mm.

10.10. Efecto de la celda electroquímica sobre la concentración de fluoruros en las fuentes de agua para consumo humano del estado de Aguascalientes

Para realizar este análisis fue colectada muestras de agua de la red de distribución de agua potable en diferentes domicilios, antes de llegar al tanque de almacenamiento, en el Estado de Aguascalientes. Los lugares de colecta fueron los que se indican en el Cuadro 14. Se evaluó la concentración de Fluoruros, observándose que la mayor concentración estuvo presente en los municipios del norte (4.19 mg/L) seguida de los municipios del oriente. El agua que presentó una menor concentración de fluoruros fue la del poniente, la cual se encontró dentro de los niveles recomendados por la Norma Mexicana (1.5 mg/L).

Cuadro 13. Localización y concentración de fluoruros en agua de Aguascalientes

UBICACIÓN	[F¯] (mg/L)
Poniente de la Cd. de Ags.	2.3
Poniente de la Cd. de Ags.	1.4
Oriente de la Cd. de Ags.	3.74
Oriente de la Cd. de Ags.	2.82
Oriente de la Cd. de Ags.	3.75
Norte de la Ciudad de Ags.	4.19
Sur de la Cd. de Ags.	5.6
Municipio de Sn. Fco. De los Romo	2.64
Municipio de Jesús María	3.35

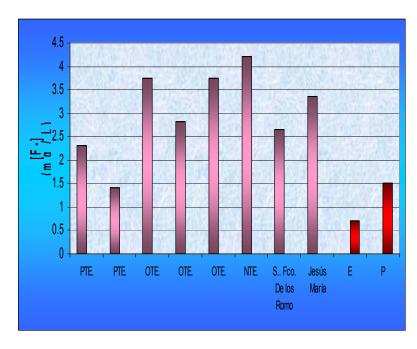


Figura 33. Concentración de fluoruros en el agua de la red de distribución para uso doméstico en Aguascalientes

Muestras de agua de los municipios de San Francisco De los Romo y Jesús María fueron tratadas por el proceso de electrocoagulación, obteniendo los siguientes resultados que se presentan en él Cuadro 14, donde se puede observar que cuando el tratamiento por electrocoagulación se efectuó acondiciones de temperatura = 39 °C, corriente $\cong 0.5^a$, concentración de fluoruros en agua = 2.42 mg/L y una distancia entre electrodos de 3mm, se pudo reducir el contenido de fluoruros a niveles menores que de 0.7mg/L con un tiempo de retención de 22 min, necesitando solo 2 min para obtener agua con una concentración de fluoruros dentro del valor establecido por la norma mexicana.

Cuadro 14. Tiempo de tratamiento por electrocoagulación del agua de Aguascalientes para disminuir fluoruros hasta 1.5 mg/L y 0.7 mg/L

CONDICIONES INICIALES					
Conc. De fluoruros	2.42 mg/L				
Temperatura del agua	39°C				
Corriente	0.49 A				
Dist. Entre electrodos	3 mm				

CONDICIONES FINALES				
Conc. De fluoruros	1.5 mg/L	2 min		
	0.7 mg/L	22 min		
Temperatura del agua	34.0°C			
Corriente	0.49 A			
Dist. Entre electrodos	3 mm			

La cinética de la reacción se presenta en la Figura 34, donde se puede observar que en menos de un minuto se puede obtener concentraciones menores a la indicada en la Norma Mexicana (1.5mg/L), pero para mayor seguridad se indica 2 min; de la misma forma, se observa un tiempo de retención de 20 min para disminuir a 0.7 mg/L, pero por seguridad se indica 22min.

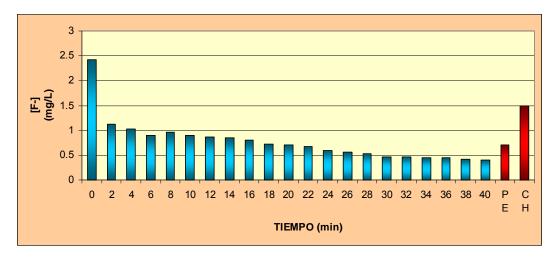


Figura 34. Cinética de remoción de fluoruros en agua de Aguascalientes tratada por electrocoagulación. P. E.: Límite máximo permitido de fluoruros contenidos en agua purificada y envasada, establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (0.7 mg/L). C. H.: Límite máximo permitido de fluoruros contenidos en agua para uso y consumo humano, establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (1.5 mg/L).

10.11. Incremento del pH del agua tratada por electrocoagulación

El agua de Aguascalientes tratada por electrocoagulación mostró, al igual que el agua fluorada preparada de manera sintética (Figura 35), una tendencia a incrementar el pH conforme fue aumentando el tiempo de retención. En la Figura 36 se muestra un ejemplo del comportamiento del pH en una muestra de agua de Aguascalientes tratada por electrocoagulación, bajo las condiciones mencionadas de corriente= 0.49 A, temperatura del agua = 39 °C, concentración de fluoruros antes de tratamiento = 2.42 mg/L, pH =7.06.

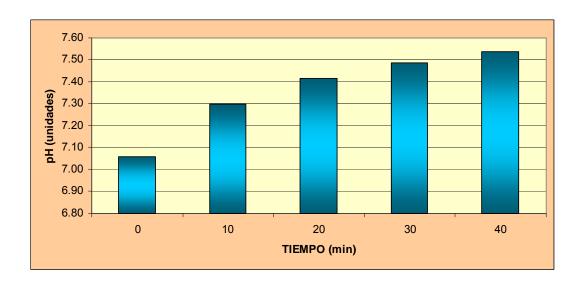


Figura 35. Incremento del pH del agua durante el proceso de electrocoagulación en agua sintética preparada con fluoruro de sodio en agua bidestilada.

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el tratamiento (Figura 36) fueron: corriente = 1.5 A, temperatura del agua = 21 °C, pH inicial = 7.16, dureza = 160 mg/L CaCO₃, volumen = 7.0 L, distancia entre electrodos = 3.0 mm.

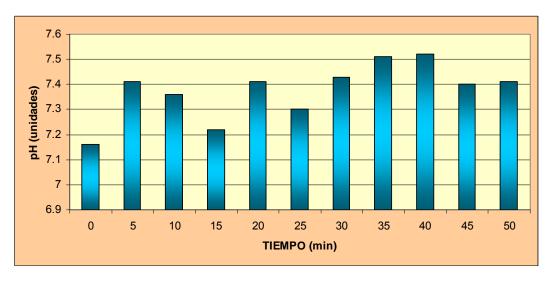


Figura 36. Modificación del pH en el agua de Aguascalientes tratada por electrocoagulación

10.12. Disminución de la dureza en el agua de Aguascalientes tratada por electrocoagulación

La Norma Oficial mexicana 127 (NOM-127-SSA1-1994), salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, establece como límites máximos permisibles de dureza en agua purificada y envasada 200 mg/L de CaCO₃ y para agua para uso y consumo humano el de 500 mg/L de CaCO₃. En la Figura --- se presenta la disminución en la dureza del agua de Aguascalientes, generada por el tratamiento de electrocoagulación. La dureza final se obtuvo a un tiempo de retención de 22 min bajo las siguientes condiciones de operación: corriente= 0.49 A, temperatura del agua = 39 °C, concentración de fluoruros antes de tratamiento = 2.42 mg/L y pH =7.06.

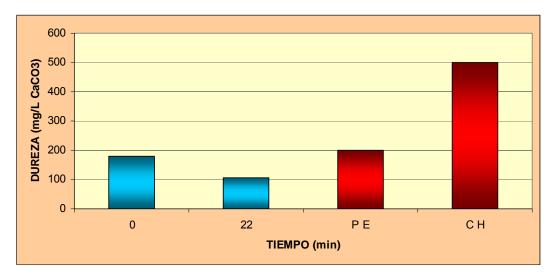


Figura 37. Disminución de la dureza del agua de Aguascalientes por electrocoagulación. P. E.: Límite máximo permitido de fluoruros contenidos en agua purificada y envasada, establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (0.7 mg/L). C. H.: Límite máximo permitido de fluoruros contenidos en agua para uso y consumo humano, establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (1.5 mg/L).

10.13. Análisis microscópico de los lodos producidos por electrocoagulación del agua de Aguascalientes

Por otra parte, el agua de extracción subterránea de Aguascalientes, tratada por electrocoagulación, presentó la formación de flóculos que sedimentaron rápidamente (5 a 10 min, dependiendo de las condiciones aplicadas) y que además se pudieron remover fácilmente. La concentración de aluminio en estos flóculos fue de 20.35%. El agua del estado de Aguascalientes tenía un pH de 7.06 y una dureza de 180 mg/L CaCO₃. Cuando dicha agua fue tratada bajo condiciones de corriente: 0.49 A, temperatura: 20 °C y concentración de fluoruros de 2.42 mg/L, hubo formación de flóculos blancos que, al ser desecados y vistos con el microscopio electrónico de barrido, mostraron una apariencia como la que se muestra en la Figura 38.

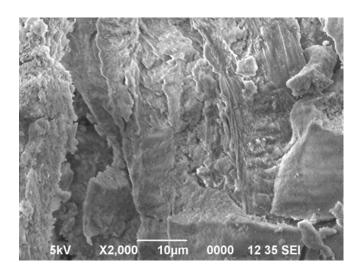


Figura 38. Micrografía SEM del material sedimentado producido por la electrocoagulación del agua de Aguascalientes.

En la Figura 39 se muestran los elementos químicos contenidos en el agua de Aguascalientes tratada por electrocoagulación bajo las condiciones de corriente aplicada, temperatura y concentración de fluoruros mencionadas anteriormente. Se observó que el aluminio, en este caso, representó un 20.35 % del peso de la muestra. Adicionalmente, con el tratamiento por electrocoagulación se disminuyó la dureza del agua subterránea del estado de Aguascalientes, desde una concentración inicial de 180.0 mg/L (CaCO₃) hasta obtener un agua blanda con 105.0 mg/L (CaCO₃) en un tiempo de 22 min, cuando se emplearon condiciones de corriente de 0.49 A y una temperatura del agua de 39° C. El pH se modificó de 7.06 a 7.53.

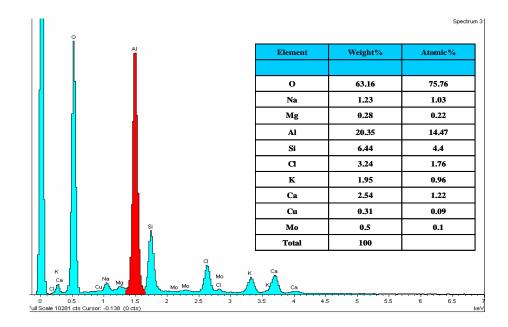


Figura 39. Elementos contenidos en el material sedimentado producido por electrocoagulación del agua de Aguascalientes.

10.14. Cuantificación del aluminio contenido en el agua de Aguascalientes tratada por electrocoagulación

Las muestras de agua de Aguascalientes, fueron evaluadas en cuanto a su contenido de aluminio por espectroscopia de absorción atómica, método analítico flama (3500-AI, APHA- AWWA- WPCF-1989), antes y después de ser tratadas por electrocoagulación como se describe a continuación:

10.14.1. Preparación de las soluciones

- A) HNO₃ 1.0 % INSTRA. Colocar 14.5 mL de HNO₃ conc. INSTRA y aforar a 1000 mL con agua desionizada.
- B) HNO_3 1.5% INSTRA. Colocar 22 mL de HNO_3 conc. INSTRA y aforar a 1000 mL con agua desionizada.

10.14.2. Preparación de solución patrón

Aforar con HNO₃ 1.0 % INSTRA

NOTA: (5:50 mL) significa adicionar 5 mL de la solución en particular en un matraz de 50 mL), es decir se van realizando diluciones

STD= Standar

SLM= Solución madre

SLI1= solución intermedia 1

SLI2 = solución inermedia 2

10.14.3. Controles de calidad para aluminio

Blanco: HNO₃ 1.0 % INSTRA

Blanco de reactivos: HNO₃ 1.0 % INSTRA + Manipulaciones (5 mL HNO₃

conc. INSTRA).

Estándar interno: Tomar 200 µL de SLM y colocar en matraz que contenga

100 mL de HNO₃ 1.0 % INSTRA. [2.0 mg/L] + manipulaciones.

Fortificado al azar: Tomar 200 µL de SLM y colocar en matraz que contenga

100 mL de muestra tomada al azar. [2.0 mg/L] + manipulaciones.

Duplicado: 100 mLde muestra + manipulaciones

Nota: Para cálculos utilizar factor de dilución para cada metal.

10. 14.4. Preparación de la curva estándar para aluminio

Puntos de la curva

Modo de preparación

1.0 [mg/L] = 0.5 mL SLM y aforar a 50 mL con HNO₃ 1.0 % ó 1.0 mL SLM y aforar a 100 mL

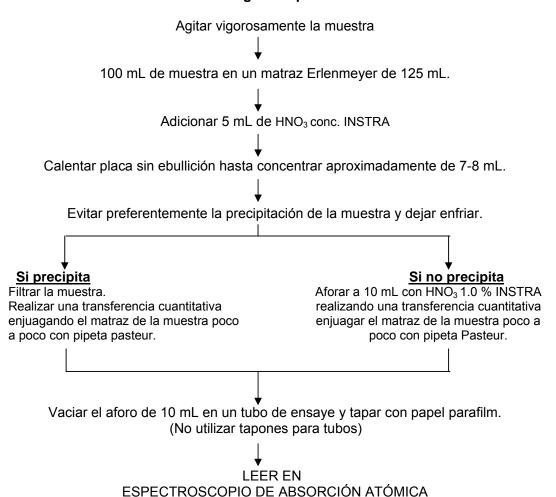
2.0 [mg/L] = 1.0 mL SLM y aforar a 50 mL con HNO₃ 1.0 % ó 2.0 mL SLM y aforar a 100 mL

4.0 [mg/L] = 2.0 mL SLM y aforar a 50 mL con HNO₃ 1.0 % ó 4.0 mL SLM y aforar a 100 mL

(C.C.P) 50 [mg/L] = 25 mL SLM y aforar a 50 mL con HNO_3 1.0 % ó 50 mL SLM y aforar a 100 mL

(C.C.P) = Concentración característica de prueba

10.14.5. Método de digestión para aluminio en flama



La Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1994, salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, establece como límite máximo permisibles de aluminio 0.2 mg/L. Se realizaron análisis de agua de Aguascalientes antes del tratamiento por elecrocoagulación, después del tratamiento y después de haber sido filtrada por un filtro de celulosa y dos filtros de carbón activado para remover los flóculos.

10.15. Calidad del agua de bebida empleando el ensayo de toxicidad aguda con *Daphnia magna*

La evaluación del bioensayo de toxicidad aguda a 48 h, empleando como biosensor al organismo Daphnia magna fue empleada en el agua de la ciudad de Aguascalientes, proveniente de la red de distribución de agua potable (Colonia Fátima, ubicada al Norte de la ciudad). La prueba se llevó a cabo con las muestras a una concentración del 100%, es decir con la concentración de fluoruros en las muestras de agua de 4.2 mg/L que es el nivel de fluoruros que contiene normalmente el agua de consumo. Los resultados observados fueron que todos los organismos murieron durante la prueba de toxicidad aguda, como ya fue mencionado que el límite máximo permisible de fluoruros en agua proveniente de la red de distribución es de 1.5 mg/L, según la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". De los resultados obtenidos se desprende la hipótesis de que: "La alta concentración de fluoruros en el agua provocó la muerte de los organismos Daphnia magna". Para comprobarla fue realizada las pruebas adicionales de Toxicidad Aguda y se determino el valor de CL₅₀ (Concentración de agua (o fluoruros) que produce la muerte al 50% de los organismos de prueba). El CMOE (Concentración mínima del agua (o fluoruros) donde se observan efectos adversos en los organismos de prueba). CNOE (Concentración de agua (o fluoruros) donde se observan efectos adversos en los organismos de prueba).

10.16. Evaluación de la toxicidad aguda con Daphnia magna

El agua procesada por electrocoagulación fue evaluada con los organismos *Daphnia magna* y los resultados de CL50, CMOE, CNOE son mostrados en los cuadros 30a, b, c, d y en la Figura 30 el efecto de las diluciones del agua con sales de flúor en la mortalidad de los organismos, obteniendo de este grafico el valor de CL50. Se observa que la concentración letal de CL50 fue de 1.2 mg/L y la concentración mínima del agua, a la cual se observó efecto letal en los organismos de prueba fue de 0.15mg/L (CMOE), y la concentración de agua a

la cual no se observó efecto letal en los organismos de prueba (CNOE) fue 0.075mg/L

Cuadro 15a, b, c, d. Determinación de indicadores de toxicidad

DILUCIONES	MORTALIDAD (PROMEDIO)
100	96.66
50	50
25	26.66
12.5	16.66
6.25	10
3.125	3.33
0	3.33

I. C.	CL50		
	% [F-] (mg/L)		
	49.94	1.20	
-95%	48.03	1.16	
95%	51.85	1.25	

СМОЕ					
%	[F-] (mg/L)				
6.25	0.15				

CNOE	
%	[F-] (mg/L)
3.125	0.075

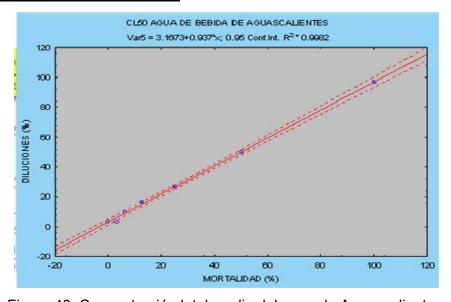


Figura 40. Concentración letal media del agua de Aguascalientes.

10.17. Escalando la celda electroquímica a un volumen de 20 litros

Implementó una celda electroquímica con una capacidad de 20 L. Se emplearon, al igual que en la celda electroquímica descrita en el apartado 10.1., electrodos de aluminio en placas paralelas. Se emplearon dos juegos de electrodos consistentes en 4 ánodos y cinco cátodos, con una distancia entre electrodos de 3 mm. Las dimensiones del contenedor plástico fueron: 26 cm de diámetro, 35 cm de altura.Como sistema de agitación se utilizó una bomba peristáltica Masterflex®, con manguera de precisión del No. 24. La fuente de poder fue Fuente de poder analógica, con modo operativo bipolar, marca KEPCO®, modelo BOP100-4M (Figura 14), con un voltímetro conectado en serie para verificar la corriente aplicada en el sistema. (Figura 41).



Figura 41. Sistema de electrocoagulación escalado a 20L.

10.18. Tratamiento de 20 L de agua de Aguascalientes por electrocoagulación

Empleando el reactor descrito, se realizó la electrocoagulación de un volumen de 2º L de agua procedente de la ciudad de Aguascalientes. El agua se colectó de la red de distribución de agua potable para uso doméstico. Se encontró que a condiciones de 0.5 A, 35 °C y 5.1 mg/L de fluoruros, la concentración de fluoruros disminuyó hasta 3.77 mg/L en un tiempo de 60.0 min. Es decir, se disminuyó la concentración de fluoruros a razón de 1.33 mg/L en 60 min. Si la concentración de fluoruros contenidos en el agua antes de la electrocoagulación fue de 5.1 mg/L y se empleó un volumen de 20.0 L, entonces este volumen de agua contenía 102.0 mg de fluoruros en total. Si la concentración de fluoruros después del tratamiento por electrocoagulación fue de 1.33 mg/L, entonces se disminuyeron en total 26.6 mg de fluoruros. Relacionando 26.6 mg de fluoruros disminuidos en un tiempo de 60.0 min, implica que se disminuyeron fluoruros a razón de 0.44 mg/min.

Por otra parte, cuando se realizó la electrocoagulación de un volumen de 20.0 L de agua de Aguascalientes, a condiciones de: 1 A, 35 °C y 3.9.0 mg/L de fluoruros, se obtuvo una disminución de 1.58 mg de fluoruros en 15 min. Lo cual implica que se disminuyeron 31.6 mg en 15 min, o bien, 2.10 mg/min.

Al comparar la disminución de fluoruros obtenida por electrocoagulación en un volumen de 20.0 L con aquella obtenida en el reactor de 7.0 L a condiciones similares, obtuvimos las tasas de disminución de fluoruros que se muestran en el cuadro 16.

Cuadro 16. Tasa de disminución de fluoruros en agua por electrocoagulación a diferentes condiciones

Volumen (L)	Ánodos (No.)	Corriente (A)	Temp.	[F ⁻] inicial (mg/L)	[F ⁻] final (mg/L)	Disminución de F ⁻ (mg)	Tiempo (min)	Tasa de disminución (mg F ⁻ /min)
20.0	4	0.5	35	5.1	3.77	26.6	60	0.44
7.0	4	0.5	35	6.0	0.7	37.1	15.5	2.39
7.0	4	0.5	40	6.0	0.7	37.1	13.2	2.81
20.0	4	1.0	35	3.9	2.32	31.6	15	2.10
7.0	4	1.0	40	4.0	0.7	31.6	9.57	2.41
20	8	1.0	40	8.14	4.66	69.6	60	1.16
7.0	4	1.0	40	6.0	0.7	37.1	12.7	2.92

Temp.: temperatura del agua

Se observa en el Cuadro 16 que, a condiciones de corriente y temperatura similares, pero a diferente volumen de agua tratada, la tasa de disminución de fluoruros fue mayor cuando se trató por electrocoagulación un volumen de agua de 7.0 L a una temperatura de 40 °C.

10.19. Relación área activa de los ánodos / volumen de agua

En el reactor de 7.0 L se emplearon 4 ánodos. Un ánodo presentó un área activa de $182.53~\text{cm}^2$, considerando las dos caras de la placa. El área activa, considerando los 4 ánodos fue de $730.12~\text{cm}^2$, es decir, $0.0730~\text{m}^2$. El volumen del reactor fue de $0.00869~\text{m}^3$, considerando un ancho de 17.2~cm, una longitud de 32.2~cm y una altura de 18.7~cm. La relación área de electrodos / volumen del reactor fue de $8.40~\text{m}^2/\text{m}^3$.

En el reactor de 20.0 L, se emplearon 8 ánodos, por lo que se tuvo un área activa de 0.146 m². El reactor tenía forma cilíndrica con un diámetro de 35.0cm y una altura de 20.0 cm, con un volumen de 0.01924 m³. La relación área activa de electrodos / volumen del reactor fue de 7.59 m²/m³.

10.20. Disminución de la dureza del agua por electrocoagulación

Adicionalmente a la disminución de fluoruros en el agua de Aguascalientes tratada por electrocoagulación, se disminuyó la dureza del agua. Un agua tratada a condiciones de corriente: 1 A, temperatura: 21 °C y una dureza de 190.0 mg/L de CaCO³, en un reactor de 20.0 L, disminuyó su dureza en un tiempo de tratamiento de 30.0 min hasta < 100.0 mg/L de CaCO³ (Figura 42).



Figura 42. Dureza del agua de Aguascalientes, antes y después del tratamiento por electrocoagulación.

10.21. Aumento en la temperatura del agua durante el proceso de electrocoagulación

EL agua de Aguascalientes, tratada por electrocoagulación a condiciones de 1.0 A y un tiempo de tratamiento de 30 min incrementó la temperatura en $1.0\pm0.2\,^{\circ}\text{C}$, independientemente de la temperatura del agua y de la concentración de fluoruros contenidos en el agua antes del tratamiento.

10.22. Cuantificación de la concentración de aluminio

Como el tratamiento del agua de Aguascalientes produjo lodos sedimentables, se adicionó a la celda electroquímica un filtro de celulosa y dos filtros de carbón activado para realizar la remoción de dichos lodos. Se realizaron análisis de agua para determinación de la concentración de aluminio en muestras de agua de varias fuentes. El análisis se llevó a cabo antes del tratamiento del agua, después del tratamiento del agua, incluyendo en la determinación los flóculos y después de haber sido pasado por un pre-filtro de sedimentos de polipropileno, un filtro de carbón granular y un filtro de carbón con tamaño de partícula de 5 µm para remover los flóculos. Los resultados se muestran en el Cuadro 17.

Cuadro 17. Concentración de aluminio antes y después del tratamiento por electrocoagulación

	Electrocoagulación				
Muestra	Antes	Después			
	Agua		Agua filtrada		
1	ND	1.583	ND		
2	ND	0.244	ND		
3	ND	ND			

ND = no detectado

Los controles de calidad para la determinación de aluminio por absorción atómica fueron: a) un coeficiente de correlación = 0.9998 y b) un porcentaje de recuperación del estándar = 70%.

Después de un tratamiento de 30 min, el agua aumenta su turbidez. Luego de ser pasada por los filtros, se clarifica nuevamente y tiene sabor agradable.

10.23. Comparación entre el tratamiento por electrocoagulación y el tratamiento por ósmosis inversa

El agua de Aguascalientes fue sometida a tratamiento mediante un sistema de ósmosis inversa (Figura 43) (Reverse Osmosis System®, de Global Water Tecnologies Group), consistente en:

- Filtro de polipropileno
- Pre- filtro de carbón granular
- 🌞 Filtro de carbón de tamaño de partícula de 5 μm
- 🌞 Pos- filtro de carbón activado de 5 μm
- Membrana de ósmosis inversa FILMTEC de 75 GDP
- Lámpara de luz ultravioleta

Parámetros técnicos principales:

- Voltaje y fuente de poder: 230V/50 60 Hz
- Poder total: 18 W (incluyendo bomba)
- 🌞 Salida de agua purificada: 18 L/día.
- Temperatura del agua: 25°C
- Temperatura ambiente permitida: 5 40 °C

Presión del agua: 0.1 – 0.3 Mpa



Figura 43. Sistema de ósmosis inversa para el tratamiento de agua para bebida.

Los resultados obtenidos por tratamiento del agua con el sistema de electrocoagulación fueron similares a los obtenidos por el tratamiento del agua mediante ósmosis inversa en cuanto a la concentración de fluoruros contenidos en el agua y en dureza.



CONCLUSIONES

- La alta concentración de fluoruros contenidos en el agua de extracción subterránea destinada para uso y consumo humano, se puede disminuir empleando el tratamiento de electrocoagulación, hasta concentraciones de 1.5 mg/L o 0.7 mg/L, los cuales son valores máximos permitidos en agua para uso y consumo humano y para agua purificada y envasada, respectivamente, establecidos por la norma oficial mexicana127.
- La corriente aplicada en el sistema de electrocoagulación y la concentración inicial de fluoruros en el agua, son variables importantes para lograr una disminución de fluoruros hasta valores que se encuentren dentro de la norma oficial mexicana 127, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- El tiempo de tratamiento por electrocoagulación, al que ha de someterse el agua, se modificó de manera inversa en relación a la corriente aplicada al sistema. Es decir, cuando se aplicó una intensidad de corriente eléctrica mayor, el tiempo de tratamiento para disminuir la concentración de fluoruros hasta valores dentro de los límites permitidos en el agua, fue menor.

- El tiempo de tratamiento por electrocoagulación, se modificó de manera directa en relación a la concentración de fluoruros contenidos en el agua.
- El tiempo de tratamiento por electrocoagulación disminuyó cuando la temperatura del agua estuvo entre 35 y 40 °C.
- Con el empleo del sistema de electrocoagulación filtración para el tratamiento de agua de bebida, se obtiene agua de similar calidad en cuanto a concentración de fluoruros contenidos y dureza que un sistema de ósmosis inversa.
- El empleo del sistema electrocoagulación filtración para el tratamiento de agua de bebida, puede contribuir a reducir la prevalencia de padecimientos cuya etiología sea un consumo excesivo de fluoruros en el agua.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alarcón-Herrera, M. T., Martín- Domínguez, I. M., Trejo-Vázquez, R. y Rodríguez Dosal, S. 2001. Well water fluoride, dental fluorosis and bone fractures in the Guadiana Valley of México. Fluoride. 34(2)134-139.

Aldaco, R., Irabien, A. y Luis, P. 2005. Fluidized bed reactor for fluoride removal. Chemical Engineering Journal. 107. 113-117.

Allard, Bert. 1995. Groundwater in Trace elements in natural waters. CRC Press. Pag 151 – 172.

Amira, S. and Mulè, F. 2005. Effects of sodium fluoride on the mechanical activity in mouse gastric preparations. Canadian Journal of Physiology and Pharmacology. 83 (4): 367-373.

Amor, Z., Bariou, B., Mameri, N., Taky, M., Nicolas, S. and Elmidaoui, A. 2001. Fluoride renoval from brackish water by electrodialysis. Desalination. 133. 215-223.

Angelillo, I. F., Torre, I., Nobille, C. G. A. and Villari, P. 1999. Caries and fluorosis prevalence in communities with different concentrations of fluoride in the water. Caries Research. 33(2):114-122.

Anumalla, S., Ramamurthy, B., Gosselin, D. C. and Burbach, M. 2005. Ground water monitoring using smart sensors. International Conference on Electro Information technology.

APHA, AWNA, WPCF. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed., American Public Health Association. Washington D. C. pp. 8-20, 8-23.

Arbab, Ch. R. and Foray, H. 2005. Dental fluorosis: etiological diagnosis. Archives Pediatrics. 12(3). 284-287.

Assefa, G., Shifera, G., Melaku, Z. and Haimanot, R. T. 2004. Clinical and radiological prevalence of skeletal fluorosis among retired employees of Wonji-Soa sugar estate in Ethiopia. East African Medical Journal. 81(12). 638-640.

Bhattacharyya, D., Romans, J. D. and Grietes R. B. 1972. Precipitate coflotation of Orthophosphate and fluoride. AIChE Journal. 18(5):1024-1029.

Bouaziz, H., Ketata, S., Jammoussi, K., Boudawara, T., Ayedi, F., Ellouze, F. and Zeghal, N. 2006. Effects of sodium fluoride on hepatic toxicity in adult mice and their suckling pups. Pesticide Biochemistry and Physiology. Article in press.

Browne, D., Whelton, H. and O'Mullane, D. 2005. Fluoride metabolism and fluorosis. J. Dent. 33(3). 177-186.

Bhupesh, M. 1991. India: Defluoridation Battle. The Lancet. May 18, 1991. 337, 8751. Academic Research Library. Pp. 1213.

Canizares, P., Martinez, F., Lobato, J. and Rodrigo, M. A. 2006. Electrochemically assisted coagulation of wastes polluted with Eriochrome Black T Chemistry Research, 45 (10): 3474-3480.

Cao, J., Zhao, Y., Li, Y., Deng, H. J., Yi, J. and Liu, J. W. 2006. Fluoride levels in various black tea commodities: Measurement and safety evaluation. Food and Chemical Toxicology. Article in press.

Castillo D. 2003. Calidad del agua subterránea en el Municipio de Aguascalientes. Comisión Nacional del Agua.

Castillo- Morales, G. 2004. Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. Gabriela Castillo ed. México. IMTA. pp. 193.

Centro Nacional de Vigilancia Epidemiológica y Control de Enfermedades de la Secretaría de Salud, México, 1999

CETESB, 1991. Agua-Teste de Toxicidade com D. similis Clauss 1876 (Cladocera, crustacea), metodo de essaio, L5. 018.

Cicek, E., Aydin, G., Akdogan, M. and Okutan, H. 2005. Effects of chronic ingestion of sodium fluoride on myocardium in a second generation of rats. Human & Experimental Toxicology. 24: 79-87.

Chandrashekar, J., Anuradha, K.P. 2004. Prevalence of dental fluorosis in rural areas of Davangere, India. International Dental Journal. Volume 54(5):235-239.

Comisión Nacional del Agua (CNA). 2001. Programa Nacional Hidráulico 2001-2006. Comisión Nacional del Agua. México, D. F.

Comisión Nacional del Agua (CNA). 2003. Programa de reuso del agua en el Estado de Aguascalientes. México, D. F.

Comité Técnico de Aguas Subterráneas (COTAS). 2002. Plan de manejo del acuífero interestatal Ojocaliente – Aguascalientes – Encarnación de Díaz.

Cuéllar-Luna, L. y García- Melián, M. 2003. El fluoruro en aguas de consumo y su asociación con variables geológicas y geográficas de Cuba. Revista Panamericana de Salud Pública. 14(5):341-349.

De la Cruz-Cardoso, D., Celada-Cervantes, N., Sánchez-Barrón, I., Hernández-Cantoral, M. y Martínez-Jiménez, I. 2006. Ingesta fe fluoruro por alimentos y bebidas en niños de 4 a 72 meses. Revista ADM. LXIII (2):69-73.

De Victorica-Almeida, J. L. 2002. Estudio de tres procesos para la reducción del contenido de fluoruros en aguas de abastecimiento público y su efecto sobre la remoción de arsénico. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún, México.

Dharmagunawardhane, H A, Dissanayake, C B.1993. Fluoride problems in Sri Lanka. Environmental Management and Health. Bradford. 4(2):9-8.

Díaz-Barriga, F., Navarro-Quezada, A., Grijalva, M. I., Grimaldo, M., Loyola-Rodríguez, J. P. y Desgracias-Ortiz, M. 1997. Endemic Fluorosis in México. Fluoride. 30:233-239.

Dimoglo, A., Akbulut, H. Y., Cihan, F. and Karpuzcu, M. 2004. Petro chemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. Clean Technology Environmental Policy. 6: 288 – 295.

Drondina, R. V. and Drako, I. V. 1994. Electrochemical technology of fluorine removal from underground and waste waters. Journal of Hazardous Materials 37: 91 – 100.

Edwards, F. G., Fendley, D. L. and Lunsford, J. V. 2006. Electrolytic treatment of an industrial wastewater from a hosiery plant. Water Environmental Research. 78 (4): 435-441.

Emamjomeh, M. M Sivakumar. M. 2006. and An batch empirical model for defluoridation by monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process. Journal of Hazardous Materials, 131 (1-3): 118-125.

Enriquez, P. F., Leiva-Guzmán, Manuel, A., López-Sanhueza, M. V., López-Correa, M. A., Molina-Paredes, M. X., Mora-Tapia, A. M., Olmedo-Castro, M. I., Pardo-Luksic, R., Peñaloza-Cabrera, R., Rodríguez-Ortega, L., Sabando-Gómez, C. y Vila-Pinto, I. 2006. Manual de evaluación de Calidad del Agua. Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA). Santiago de Chile. pp. 93.

Eren, E., Östurk, M., Mumcu, E. F. and Canatan, D. 2005. Fluorosis and its haematological effects. Toxicology and Industrial Helth. 21: 255-258.

Fair, G. M., Geyer, J. C. and Okun, D. A. 2002. Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales. Vol. II. 17a. Reimpesión. Ed. Limusa. Pp. 764.

Ghorai, S. and Pant, K.K. 2005. Equilibrium kinetics and Breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. Separation and Purification Technology. 42(3). 265-271.

Grijalva-Haro, M. I., Barba-Leyva, M. E. y Laborín-Álvarez, A. 2001. Ingestión y excreción de fluoruros en niños de Hermosillo, Sonora, México. Salud Pública de México. 43(2).

Grzmil, B. and Wronkowski, J. 2006. Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater. Desalination. 189. 261-268.

Gutiérrez, M.C. y Crespi, M. 2001. Reciclado de aguas residuales textiles decoloradas con técnicas electroquímicas. Boletín INTEXTER. 120:31 -35.

Haettich, B., Lebreton, C., Prier, A., Kaplan, G. 1991. L'imagerie par resonance magnetique des fluoroses et fractures de contrainte dues au fluor. Revue du Rhumatisme et des Maladies Osteo-Articulaires. 58 (11):803-808.

Haven, M. 1980. Atomic Absortion Specroscopy. En Laboratory Instrumentation. 2nd ed. Harper & Row. Publishers. Philadelphia, USA. pp. 50-60.

Heikens, A., Sumarti, S., Van Bergen, M., Widianarko, B., Fokkert, L., Van Leeuwen, K. and Seinen, W. 2005. The impact of hyperacid Ijen Crater Lake: risks of excess fluoride to human health. Science Total Environment. 346(1-3). 56-59.

Hernández-Montoya, V., Bueno-López, J. I., Sánchez-Ruelas, A.M., García-Servín, J., Trejo-Vázquez, R., Bonilla-Petriciolet, A. y Márquez-Algara, C. 2003. Fluorosis y Caries dental en niños de 9 a 11 años del estado de Aguascalientes, México. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 19(4):197-204.

Hinrichsen, 1998

Holt, P. K. 2002. Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering. University of Sidney. Pp. 221.

Holt, P. K., Barton, G. W. and Mitchell, C. A. 2004. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. Chemosphere. Article in press.

Hurtado-Jiménez, R. y Gardea-Torresdey, J. 2005. Estimation of exposure to fluoride in Los Altos de Jalisco, México. Salud Pública Mex. 47(1). 58-63.

Ibanez, J. G., Singh, M. M. and Szafran, Z. 1998. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: color removal of simulated wastewater by electrocoagulation – electroflotation. Journal of Chemical Education. 75 (8): 1040 – 1041.

Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). 2000. Anuario Estadístico del Estado de Aguascalientes. México.

Jiang, J. Q. 1986. Study on the anodic pasivation of the electrocoagulation in water treatment process. Water Treatment. 3:344 – 352.

Jiang, J. Q., Graham, N., André, C., Kelsall, G. H. and Brandon, N. 2002. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. Water Research. 36:4064 – 4078.

Jiménez-Cisneros, B. E. 2005. La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. México. Limusa. Colegio de Ingenieros Ambientales en México, A. C., Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISCA. Pp. 926.

Kasisi, I. E., Kiwanga, R. and Tarimo, S. 2002. Ground water quality in Tanzania. Groundwater and human development. Bocanegra, E - Martínez, D - Massone, H Eds. ISBN 987-544-063-9.

Kettunen, R. y Keskitalo, P. 2000. Combination of membrane technology and limestone filtration to control drinking water quality. Desalination. 131(1-3):271-283.

Kubota, K., Lee, D. H., Tsuchiva, M., Young, C. S., Everett, E. T., Martínez-Mier, E. A., Snead, M. L., Nguven, L., Urano, F., and Bartlett, J. D. 2005. Fluoride induces endoplasmic reticulum stress in ameloblasts responsible for

dental enamel formation. Journal of Biological Chemistry. 280(24). 223194-23202.

Lalonde, J. P. 1976. Fluorine- an indicator of mineral deposits. CIM Bulletin. 69(769) 110-112.

Lalumandier, J.A. and Jones, J. A. 1999. Fluoride concentrations in drinking water

American Water Works Association. Journal. 91(10):42-51. ABI/INFORM Trade & Industry.

Laurent, P., Barbeau, B., Prévost, M. and Servais, P. 2003. A bench-scale evaluation of different treatment options to produce bio-stable drinking water. Journal of environmental Engineering and Science. 2(4):237-246.

Lawler, D. F., and Williams, D.H. 1984. Equalization/Neutralization modeling. An application to fluoride removal. Water Research. 18(11). 1411-1419.

Liu, X.-H., Li, S.-H., Huo, L.-X., Liu, Q.-B., Zhou, M.-R., Pan, J.-Y., Zhang, X.-K. 2005. Analysis of fluorosis associated with drinking brick tea in Hulunbuir city, inner Mongoli. Chinese Journal of Endemiology. 24(1):47-49.

Llamas-Viramontes, J. y Avelar-González, F. J. 2000. Monitoreo de pesticidas organoclorados, metales, fluoruros y cianuros en agua potable de pozos considerados de alto riesgo en 10 municipios del estado de Aguascalientes.

Loyola-Rodríguez, J.P., Pozos-Guillén, A. y Hernández-Guerrero, J.C. 1998. Bebidas embotelladas como fuentes adicionales de exposición a flúor. Salud pública. 40(5).

Maguire, A., Zohouri, F. V., Mathers, J. C., Steen, I. N., Hindmarch, P. N., and Moynihan, P. J. 2005. Bioavailability of fluoride in drinking water: a human experimental study. Journal of Dental Research. 84(11):989-993.

Mameri, N., Yeddou, A. R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H. and Bariou, B. 1998. Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. Water Research. 32(5):1604-1612.

Martínez-Mier, E.A., Soto-Rojas, A.E., Ureña-Cirett, J.L., Katz, B.P., Stookey, G.K., Dunipace, A.J. 2004. Dental fluorosis and altitude: a preliminary study. Oral Health Preventive Dentistry. 2(1):39-48.

Matsunaga, H., Kanno, Ch., Yamada, H., Takahashi, Y. and Suzuki, T. M. 2005. Fluorometric determination of fluoride ion by reagent tablets containing 3-hydroxy-2"-sulfoflavone and zirconium (IV) ethylenediamine tetraacetate. Talanta. 68. 1000-1004.

Method 4500-F- C. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. Washington, D. C. 20th edition.

Method 340.2. Potentiometric, Ion Selective Electrode. 1983. Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Waste. Environmental Prortection Agency. U.S.

Millet, Pierre. 1996. Electric Potential Distribution in an electrochemical cell. Journal of Chemical Education. 73 (10): 956 – 958.

Mills, D. 2000. A new process for electrocoagulation. Journal of American Water Works Association. 92 (6): 34-43.

Nielson, K. and Smith, D. W. 2005. Ozone – enhanced electroflocculation in municipal wastewater treatment. Journal of Environmental Engineering Science. 4: 65 – 76.

Ndiaye, P. I., Moulin, P., Domínguez, L., Millet, J. C. and Charbit, F. 2005. Removal of fluoride from electronic industrial effluent by membrane separation. Desalination. 173(1). 25-32.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calida y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. 1996. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación. Pp. 41-50.

NORMA Oficial Mexicana NOM-041-SSA1-1993, Bienes y servicios. Agua purificada envasada. Especificaciones sanitarias.

Norma Mexicana NMX-AA-077-SCFI-2001. Análisis de aguas – determinación de fluoruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

NORMA MEXICANA NMX-AA-087-1995-SCFI. Análisis de Agua – Evaluación de Toxicidad Aguda con *Daphnia magna* Straus (Crustacea – Cladocera) – Método de Prueba. 17pp.

Norma Mexicana NMX-AA-072-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba.

Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C. and Matsuda, H. 2004. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. Journal of Colloid and Interface Science. 279(2): 341-350.

Ornitsan, E., Chashchin, M. V. And Zibarev E. V. 2004. Features of occupational fluorosis course. Medi. Tr. Prom. Ekol. 12. 27-29.

Parthasarathy, N., Buffle, J. and Haerdi, W. 1986. Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of waste waters. Water Research. 20(4). 443-448.

Pletcher, D. and Weinberg, N. H. 1992. The green potential of electrochemistry. Part 1. The fundamentals. Chemical Engineering N. Y. 99(8): 98-103.

Pérez- Gallegos, J. G. 2003. Prevalencia de fluorosis y caries dental en poblaciones infantiles con diferentes niveles de exposición a hidrofluoruros. Tesis de Maestría en Ciencias, área Toxicología. Universidad Autónoma de Aguascalientes. Pp. 91.

Rao, Nagendra, C.R. "Fluoride And Environment- A Review" in Martin J. Bunch, V. Madha Suresh and T. Vasantha Kumaran, eds., Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health, Chennai, India, 15-17 December, 2003. Chennai: Department of Geography, University of Madras and Faculty of Environmental Studies, York University. Pp. 386 – 399.

Refsnes, M., Schwarze, P. E., Holme, J.A. and LaÊg, M. 2003. Fluoride-induced apoptosis in human epithelial lung cells (A549 cells): role of different G protein-linked signal systems. Human & Experimental Toxicology. 22: 111 -123.

Ríos, G. B., Almeraya, F. and Herrera, M. T. 2005. Electrode passivation in the electrode process. Portugaliae Electrochimica Acta. 23:17-34.

Rwenyonyi, C. M., Bjorvatn, K., Birkeland, J.M. y Haugejorden, O. 1999. Altitude as a risk indicator of dental fluorosis in children residing in areas with o,5 and 2.5 mg fluoride per litre in drinking water. Caries Research. 33(4):267-274.

Saha, S. 1993. Treatment of aqueous effluent for fluoride removal. Water Research. 27(8). 1347-1350.

Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (SARH). 1987. Sinopsis geohidrológica del estado de Aguascalientes. Directorios Industriales. México.

Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE). 1999. Proyecto de rehabilitación del Río San Pedro, Aguascalientes. México.

SEMARNAP. 2000. La Gestión Ambiental en México. Dirección General de Comunicación Social. Secretaría del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca. México.

SEMARNAT. 2002. Informe de la situación del Medio Ambiente en México. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. México.

Shen, F., Chen, X., Gao, P. and Chen, G. 2003. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. Chemical Engineering Science. 58. 987-993.

Sinha, R.K. 1997. Fluorosis - A case study from the Sambher Salt Lake region in Jaipur, Rajasthan, India. Environmentalist. 17(4):259-262.

Sivakumar, M. and Emamjomeh, M. M. 2006. Speciation and Mechanisms of Defluoridation by an Electrochemical Method. The IASTED Conference on Advanced Technology in the Environmental Field. Lanzarote, Canary Islands, Spain.

Sivakumar, M. and Emamjomeh, M. M. 2006. Speciation and Mechanisms of Defluoridation by an Electrochemical Method. From Proceeding (501) Advanced Technology in the Environmental Field - 2006.

Smith, S. A. 2002. Gestión de la calidad de las fuentes de agua subterráneas en Calidad y tratamiento del agua. Manual de suministros de agua comunitaria. American Water Works Association. 5ª. Ed. McGraw Hill. Pp 1231.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005. 21st edition American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washigton DC. USA. Método 3111D, absorción atómica para determinación de aluminio en agua. Pp. 3-1 to 3-22.

Susheela, A. K. 1999. Fluorosis management programe in India. Current Sciences. 77:1250-1256.

Sy, M.H., Toure-Fall, A., Diop-Sall, N., Dangou, J.M. and Laye Seye, S.I. 2000. Concomitant sickle cell disease and skeletal fluorosis. (Drépanocytose associée à une fluorose osseuse). Revue du Rhumatisme. 67 (7):548-551.

Trejo- Vázquez, R. y Bonilla-Petriciolet, A. 2001. Exposición a fluoruros del agua potable en la Ciudad de Aguascalientes, México. Pan Am J Public Health 10(2), 2001.

Trussell, R. R. 2006. Water treatment: the past 30 years. Journal of AWWA. 98(3):100-108.

US EPA. 1991. Environmental Protection Agency. Methods for measuring the acute toxicity of effluent and receiving water to freshwater and marine organisms. 4th ed. Weber, C. I, ed., EPA-600/4-90-027.

Vieira, A. P., Mousny, M., Maia, R., Hancock, R., Everett, E. T. And Grynpas, M. D. 2005. Assessment of teeth as biomarkers for skeletal fluoride exposure. Osteoporoses. Article in press.

Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A. S. and Gjessing, E. T. 1984. Electrocoagulation of potable water. Water research. 18 (11): 1355 – 1360.

Wang, A.-W., Ye, F., Huang, N.-B., Duan, B.-H., Li, R.-C., Li, G.-K., Li, H.-Y., Li, R.-X., Yang, C.-Z., Zhao, X.-Y., Duan, X.-Y. 2005. Epidemiological investigation of endemic fluorosis of the hot spring type in Eryuan County, Yunnan Province. Chinese Journal of Endemiology. 24(2):205-206.

WHO. 2002. Environmental Health Criteria 227. Fluorides. World Health Organization. Geneva.

Yildiz, M. and Oral, B. 2006. The effect of pregnancy and lactation on bone mineral density in fluoride-exposed rats. Toxicology and Industrial Health. 22: 217-222.

Zavaleta, M., Valera, A., Rivas, E., Mendoza, A and Tinoco, S. 1998. Efecto del campo magnético en el tratamiento de aguas duras. Tecnia. 8(1). 69-76).

Zhao, W., Zhu, H., Yu, Z., Auki, K., Misumi, J. and Zhang, X. 1998. Long-Term effects of various iodine and fluorine doses on the thyroid and fluorosis in mice. Endocrine Regulations. 32:63-70.

REFERENCIAS ELECTRÓNICAS

Adabache-Ortiz, A., Silva –Briano, M. y Galván-de la Rosa, R. 2007. El microscopio electrónico de barrido como instrumento útil para la ciencia. Universidad Autónoma de Aguascalientes. 4 pp. http://www.amemi.org/Docs/simposia_materiales/carteles/151_El_Microscopio_electronico_de_barrido_un_instrumento_%C3%BAt.pdf. Consultado el 27 de Junio de 2009).

Determinación del contenido de fluoruro en preparados farmacéuticos, mediante Potenciometría con electrodo selectivo de iones. http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/manchi/tercero/5/5.html. Obtenida de la red en Agosto, 2006.

Espectroscopia de Absorción atómica. http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_absorci%C3%B3n_at%C3%B3 mica. Consultado el 27 de Junio de 2009

Microscopio electrónico de barrido. http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio electronico de barrido. Consultado 27/Junio/2009.

Microscopio electrónico de barrido. Imagen tomada de http://www.itma.es/esp/03/equipamiento/idi/equipamientometal5.html.

Microscopio electrónico de barrido (SEM). http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf. Consultado el 27 de Junio de 2009.

Ósmosis inversa http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93smosis#.C3.93smosis_inversa. Consultado 27 de Junio de 2009).

Ósmosis inversa http://www.quimicaorganica.net/tratamiento-agua/osmosis-inversa/osmosis-inversa.htm. Consultado 27 de Junio de 2009.

Ósmosis inversa http://www.textoscientificos.com/quimica/osmosis/inversa. Consultado 27 de Junio de 2009.

Ubicación del estado de Aguascalientes http://www.aguascalientes.gob.mx/estado/ubica.aspx. Consultado Junio 2008.



IMPACTO DE LA INVESTIGACIÓN

Impacto social

Los resultados obtenidos del presente trabajo de investigación tendrán un efecto que reviste gran importancia en cuanto a las medidas profilácticas y mejora a la salud de la población del estado de Aguascalientes, especialmente en la población infantil, disminuyendo la incidencia de enfermedades asociadas con el consumo de niveles altos de fluoruros en el agua de bebida.

Impacto académico

Los conocimientos y herramientas obtenidas mediante mi preparación académica de Doctorado en Ciencias y Tecnología Avanzada serán de suma importancia en la formación de estudiantes dentro del marco del método científico. De la misma forma, se afianzarán los conocimientos y estrategias de enseñanza en las áreas de química, física, matemáticas, educación tecnológica y biología, principalmente; materias que son parte medular en la currícula de Educación Telesecundaria, sistema al cual me encuentro adscrita.

Impacto cuantitativo

Con la implementación de la nueva metodología de electrocoagulaciónflotación en el tratamiento del agua de bebida para la disminución de concentraciones de fluoruros, se reducirán los costos por concepto de tratamiento de agua proveniente de mantos acuíferos. Esta tecnología podría

tener efecto significativo no solamente en el estado de Aguascalientes, sino también en los 17 estados del país y en otros 22 países que tienen como fuente principal y mayoritaria de abastecimiento de agua potable aquélla de extracción subterránea.



ANEXOS

ANEXO A.

** NORMA OFICIAL MEXICANA. NOM-014-SSA1-1993
"PROCEDIMIENTOS SANITARIOS PARA EL MUESTREO DE AGUA
PARA USO Y CONSUMO HUMANO EN SISTEMAS DE
ABASTECIMIENTO DE AGUA PUBLICOS Y PRIVADOS"

Muestreo.- Las actividades desarrolladas para obtener volúmenes de agua en un sitio determinado del sistema de abastecimiento, de tal manera que sean representativos, con el propósito de evaluar características físicas, químicas, y/o bacteriológicas.

Sistema de abastecimiento.- El conjunto intercomunicado o interconectado de fuentes, obras de captación, plantas cloradoras, plantas potabilizadoras, tanques de almacenamiento y regulación, cárcamos de bombeo, líneas de conducción y red de distribución.

Material, Reactivos y Equipo de Muestreo

Para análisis físico-químico.- Envases de plástico o vidrio inertes al agua de 2 L de capacidad como mínimo, con tapones del mismo material que proporcionen cierre hermético.

- Termómetro con escala de -10 a 110°C.
- Potenciómetro o comparador visual para determinación de pH.

- Comparador visual para determinación de cloro residual.
- Hielera con bolsas refrigerantes o bolsas con hielo.
- Agua destilada o desionizada.
- Solución de hipoclorito de sodio con una concentración de 100 mg/l.
- Torundas de algodón

Procedimiento para Toma de Muestra

Para análisis físico-químico

En bomba de mano o grifo del sistema de distribución o pozo profundo

- ❖ Debe dejarse correr el agua aproximadamente por 3 min o hasta asegurarse que el agua que contenían las tuberías ha sido vaciada totalmente.
- ❖ El muestreo debe realizarse cuidadosamente, evitando que se contaminen el tapón, boca e interior del envase; se requiere tomar un poco del agua que se va a analizar, se cierra el envase y agitar fuertemente para enjuagar, desechando esa agua; se efectúa esta operación dos o tres veces, procediendo enseguida a tomar la muestra.
- En captación de un cuerpo de agua superficial, tanque de almacenamiento, pozo somero o fuente similar, debe manejarse el envase siguiendo las indicaciones anteriores.

Manejo de Muestras

❖ Las muestras deben colocarse en hielera con bolsas refrigerantes o bolsas de hielo para su transporte al laboratorio, de preferencia a una temperatura entre los 4 y 10°C, cuidando de no congelar las muestras.

El periodo máximo que debe transcurrir entre la toma de muestra y el análisis es:

Para análisis físico-químico, el periodo depende de la preservación empleada para cada parámetro como se indica en el apéndice "A" Normativo.

Identificación y Control de Muestras

Para la identificación de las muestras deben etiquetarse los frascos y envases con la siguiente información:

- Número de registro para identificar la muestra
- Fecha y hora de muestreo
- Para el control de la muestra debe llevarse un registro con los datos indicados en la etiqueta del frasco o envase, así como la siguiente información:
- Identificación del punto o sito de muestreo
- Temperatura ambiente y temperatura del agua
- ♣ pH
- Cloro residual,
- Tipo de análisis a efectuar
- Técnica de preservación empleada
- Observaciones relativas a la toma de muestra
- Nombre de la persona que realiza el muestreo

Selección de Puntos de Muestreo

La selección de puntos de muestreo debe considerarse individualmente para cada sistema de abastecimiento. Sin embargo, existen criterios que deben tomarse en cuenta para ello. Estos criterios son:

Los puntos de muestreo deben ser representativos de las diferentes fuentes de agua que abastecen el sistema.

Los puntos de muestreo deben ser representativos de los lugares más susceptibles de contaminación:

- Puntos muertos
- Zonas de baja presión
- Zonas con antecedentes de problemas de contaminación
- Zonas con fugas frecuentes
- Zonas densamente pobladas y con alcantarillado insuficiente
- Tanques de almacenamiento abiertos y carentes de protección
- Zonas periféricas del sistema más alejadas de las instalaciones de tratamiento

Debe haber una distribución uniforme de los puntos de muestreo a lo largo del sistema.

Los puntos se localizarán dependiendo del tipo de sistemas de distribución y en proporción al número de ramales.

Debe haber como mínimo un punto de muestreo inmediatamente a la salida de las plantas de tratamiento, en su caso.

DETERMINACIÓN	MATERIAL DE ENVASE	VOLUMEN MINIMO (mL)	PRESERVACIÓN	TIEMPO MÁXIMO ALMACENA- MIENTO
Alcalinidad total	p,v	200	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	14 d
Arsénico	p,v	200	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	14 d
Bario	p,v	100	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	28 d
Boro	р	100	No requiere	180 d
Cianuros	p,v	1000	Adicionar NaOH a pH>12; refrigerar de 4 a 10° C en la oscuridad.	14 d
Cloro residual	p,v		Analizar inmediatamente	
Cloruros	p,v	200	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	48 h
Color	p,v	100	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	48 h
Conductividad	p,v	200	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	28 d
Dióxido de carbono	p,v	100	Analizar inmediatamente	
Dureza total	p,v	100	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	14 d
Fenoles	p,v	300	Adicionar h2so4 a pH<2 y refrigerar de 4 a 10° C	28 d
Fluoruros	p,v	300	Refrigerar de 4 a 10° C Enjuagar el envase con	28 d
Fosfatos	V	100	ácido nútrico 1:1.	48 h
Magnesio	p,v	100	Refrigerar de 4 a 10° C Refrigerar de 4 a 10° C Enjuagar el envase con	28 d
Metales en general	p,v	1000	HNO3 1 + 1; adicionar HNO3 a pH<2; para metales disueltos, filtrar inmediatamente y adicionar HNO3 a pH<2	180 d
Nitratos	p,v	100	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	48 h
М.	G. G. M.			161

Nitritos	p,v	100	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	48 h
Nitrógeno amoniacal	p,v	500	Adicionar H2SO4 a pH<2 y refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad Adicionar H2SO4 a pH<2	28 d
Nitrógeno orgánico	p,v	500	refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	28 d
Olor			Detectar inmediatamente	
Oxígeno consumido en medio ácido	p,v	300	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	48 h
рН	p,v		Analizar inmediatamente	
Plaguicidas	S	1000	Refrigerar de 4 a 10° C; adicionar 1000 mg/l; de ácido ascórbico, si se detecta cloro residual. Extraidos los plaguicidas con solventes el tiempo de almacenamiento máximo será 40 d{ias.	7 d
Sabor			Detectar inmediatamente	
Sodio	p,v	100	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	28 d
Sólidos	p,v	1000	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	7 d
Sulfatos	p,v	100	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	28 d
Sustancias activas al azul metileno	p,v	200	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	48 h
Temperatura	p,v		Determinar inmediatamente	
Trihalometanos	s	25	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	
Turbiedad	p,v	100	Refrigerar de 4 a 10° C y en la oscuridad	48 h

p plástico

pH = potencial de hidrógeno. s = vidrio enjuagado con solventes orgánicos; interior de la tapa del envase recubierta con teflón. v = vidrio

ANEXO B

MÉTODO POTENCIOMÉTRICO PARA DETECCIÓN DE FLUORUROS EN AGUA

Fundamento

La técnica conocida con el nombre de potenciometría directa, consiste en la medida de la actividad (o concentración) de una especie química, en este caso fluoruros, midiendo directamente el potencial con el que está directamente relacionada, mediante una función logarítmica conocida como ecuación de Nernst. La aplicación más conocida de las potenciometrías directas es la utilización de lo que se conoce con el nombre de Electrodos Selectivos de lones (ISE por sus siglas en inglés). Podemos decir que un electrodo selectivo de iones, consiste en una membrana que responde más o menos selectivamente a un ión determinado, y que está en contacto, por una parte, con la disolución del ión a determinar, y por otra, generalmente, con una disolución del mismo ión a una actividad fija, la cual está a su vez en contacto con un electrodo de referencia apropiado. La modificación del transporte de materia debido a la presencia de la membrana puede dar lugar a diferencias de potencial electrostático, estos potenciales de membrana son función de la composición de las soluciones y pueden por tanto, relacionarse con las actividades de los iones de las mismas. Quizás el sensor para fluoruros, sea el electrodo selectivo de estado sólido más común; está basado en la utilización de un cristal de fluoruro de lantano impurificado con europio (II). En este caso, la impurificación (o dopaje) consiste en añadir pequeñas cantidades de Eu (II) en vez de La (III). La solución de relleno interna del electrodo consiste en NaF y NaCl 0.1M. Su fundamento consiste en que el ión fluoruro en solución está selectivamente absorbido en las dos caras del cristal; por lo que los iones F pueden moverse a través del cristal de LaF₃. Al impurificar el LaF₃ con EuF₂ se producen lagunas reticulares de aniones en el cristal. Esto provoca que un ión F de un sitio adyacente a un hueco, puede saltar a éste, dejando a su vez un nuevo hueco en el sitio que ocupaba. Así el fluoruro puede migrar de un lado a

otro de la membrana y establecer una diferencia de potencial entre las caras del cristal, necesaria para el funcionamiento del electrodo.

La respuesta del electrodo de ion F⁻ viene dada por la ecuación:

$$E = K - 0.059 \log [F^-]$$

Puede apreciarse que variando la concentración de los fluoruros, la representación gráfica de E en función de log [F⁻] es una línea recta de pendiente 59 mV.

La respuesta del electrodo del ión F es casi Nernstiana (cumple la ecuación de Nernst) para un intervalo de concentración comprendido entre aproximadamente 10⁻⁶ y 1M (NMX-AA-077-SCFI-2001, http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/manchi/tercero/5/5.html).

El único ión que interfiere directamente con las medidas de fluoruro es el ión hidroxilo y esta interferencia es importante a valores de pH superiores a ocho. A pH menor de cinco, los iones hidrógeno también interfieren en las determinaciones de fluoruro total; en este caso se forma fluoruro de hidrógeno no disociado frente al cual el electrodo no tiene respuesta (NMX-AA-077-SCFI-2001). La muestra debe encontrarse dentro de valores de pH de 5 a 9. Los cationes polivalentes de Si⁺⁴, Fe⁺³ y Al⁺³ interfieren formando complejos con los fluoruros. El grado de interferencia depende de la concentración de los cationes que forman los complejos, la concentración de los fluoruros y el pH de la muestra. La adición de un buffer de pH 5.0 que contenga un agente quelante fuerte, forma complejos preferentemente con Al (interferencia más común), silicio e hierro y elimina el problema del pH (Método 340.2 EPA, 1998).

Toma, conservación y almacén de muestras de agua potable

Las botellas de polietileno empleadas en la toma de muestras, se lavaron con ácido clorhídrico al 10%, enjuagadas con agua y secadas a temperatura ambiente. Todo el material reusable se dejó remojando toda la noche, se lavó detergente libre de fosfatos (extran®), se enjuagó con agua y se

dejó por 4h en una mezcla de una parte de ácido nítrico, dos partes de ácido clorhídrico y nueve partes de agua (1+2+9), para luego enjuagarse con agua y secarse.

Se tomó un mínimo de 300 mL de muestra en envases de polietileno. Se mantuvieron en refrigeración a 4°C. El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis fue de 28 días. Las muestras procesadas se rotularon con los siguientes datos:

- Identificación de la muestra
- Fecha del análisis
- Procedimiento cronológico utilizado
- Cantidad de muestra utilizada

Calibración del electrodo selectivo para fluoruros

Se realizó la calibración del sensor para fluoruros antes de iniciar los análisis, siguiendo las instrucciones específicas del fabricante del equipo. Se prepararon una serie de 5 estándares a partir de la solución patrón de fluoruro de sodio a una concentración de 1000 ppm. La concentración de los estándares fue de 0.5, 1.0, 5.0, 10 y 15 mg/L. A cada estándar se le agregaron 20mL de solución amortiguadora de fluoruros (TISAB) y agua destilada para aforar a 50mL. Las soluciones se mezclaron con un agitador magnético. Se sumergió el electrodo selectivo para fluoruros en cada solución patrón y se procedió a tomar la lectura en mV. Los electrodos permanecieron en la solución estándar por 3 min o hasta que la lectura se estabilizó. Se realizaron tres repeticiones de cada medición. Con los resultados se realizó una gráfica semilogarítmica ubicando en el eje de las abscisas el logaritmo de la concentración de fluoruros (mg/L) y en el eje de las ordenadas el potencial medido de cada solución estándar, expresado en mV. Se graficó el potencial menor en la parte inferior del eje de las ordenadas.

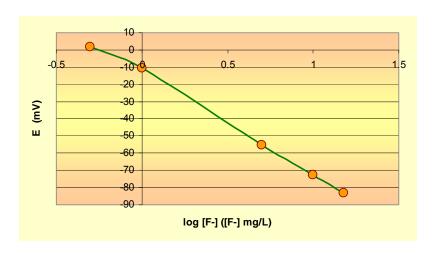
Análisis de muestras de agua

Se añadió una gota (0,05mL) de arsenito de sodio por cada 0,1mg de cloro contenido en la muestra, en caso de trabajar con muestras que contenían cloro residual. Se mezcló por agitación con barra magnética. Se tomó una

alícuota de 2mL de cada muestra. Se ajustó la temperatura de la muestra y la de los estándares a temperatura ambiente (25°C). Se añadieron 20mL de solución amortiguadora con una pipeta volumétrica y 28mL de agua destilada, para obtener un volumen total de 50mL. Se mezcló cada solución usando un agitador magnético. Se sumergió el electrodo selectivo para fluoruros en la solución, para realizar la medición del potencial, permaneciendo en ella por 3min o hasta que la lectura se estabilizara. Se retiró el electrodo para lavarlo con agua y secarlo. Se realizó esta operación entre cada lectura. El secado se hizo suavemente para no dañar al electrodo.

Mediciones con el electrodo. El electrodo se encontró inmerso en las soluciones estándar o en las soluciones de muestra para determinar el potencial desarrollado mientras se realizaba el agitado de la solución con la barra magnética. El método 4500-F⁻ C para electrodo ión selectivo recomienda no agitar antes de introducir el electrodo en las soluciones, ya que se puede encontrar aire atrapado alrededor del cristal, dando lugar a lecturas erróneas o provocar fluctuaciones. También recomienda dejar que los electrodos permanezcan en la solución por 3min, o hasta que la lectura sea constante, antes de tomar la lectura final en milivoltios. Se enjuagó el electrodo con agua destilada y se secó suavemente entre cada lectura.

Cálculos. Se realizó una gráfica con los valores de la curva de calibración.

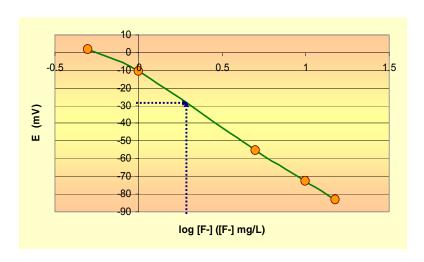


Curva de calibración para el electrodo selectivo de fluoruros

Variando la [F⁻], la representación gráfica del potencial (E) en función de log [F⁻] es una línea recta de pendiente 59mV. En la gráfica se muestra una linea con una pendiente igual a -58.92mV.

Se obtuvo el coeficiente de correlación de los puntos, el cual fue mayor a 0,997.

Se calculó la concentración de la muestra por interpolación de la gráfica de la curva de calibración y se obtuvo la ecuación de la recta.



Cálculo de la concentración de fluoruros en una muestra por interpolación

Se presenta una muestra cuyo valor promedio del potencial fue igual a -29.23mV. Conociendo el valor del potencial se obtuvo el valor correspondiente en el eje de las abscisas, obteniendo el valor del log de la concentración de la muestra problema. Se transformó este valor para reportar los resultados del análisis en mg/L con la precisión correspondiente.

Interferencias

Son interferencias la turbiedad y el color. También los cationes polivalentes de Si (IV), Fe (III) y Al (III) interfieren formando complejos estables del ión fluoruro. Los iones hidroxilo interfieren con el electrodo. El grado de interferencia depende de la concentración de los cationes complejos, de la concentración del ión fluoruro y del pH de la muestra.

El cloro residual debe eliminarse. Concentraciones de arsenito de sodio mayor o iguales a 1,3mg/L dan un error de entre 0,1mg/L de F⁻ a 1,0mg/L de F⁻.

Valores de pH extremos generan interferencias, por lo que la muestra deberá estar a un pH entre 5 y 8 (EPA, 1998).

SUSTANCIAS QUE GENERAN ERROR EN LA MEDICIÓN DE FLUORUROS POR EL MÉTODO POTENCIOMÉTRICO

SUSTANCIA	CONCENTRACIÓN (mg/L)	TIPO DE ERROR
Alcalinidad (CaCO₃)	7 000	+
Aluminio (Al ⁺³⁾	3.0	+
Cloruros (Cl ⁻)	20 000	
Cloro	5 000	
Hierro	200	
Hexametafosfato (NaPO ₃) ₆	50 000	-
Fosfatos (PO ₄) ⁻³	50 000	
Sulfatos (SO ₄) ⁻²	50 000	-

⁽⁺⁾ error positivo, (-) error negativo

ANEXO C

DETERMINACIÓN DE pH EN AGUA

Conceptualmente, el pH en fase acuosa se define como el logaritmo negativo de la actividad del ion hidronio (protón hidratado, H+): pH = -log aH+. De esta definición no puede inferirse directamente el procedimiento de medición de esta magnitud debido a que no es posible determinar de manera experimental la actividad de iones individuales. Por acuerdo internacional se define la diferencia de pH entre dos disoluciones X y P de manera "operacional", esto es, con base en la operación o procedimiento para realizar experimentalmente la determinación. Para ello, se mide la fuerza electromotriz (fem), E, de las dos celdas siguientes, con el mismo electrodo de referencia, el mismo puente salino de KCI y en las mismas condiciones de temperatura y de presión del gas hidrógeno:

- (I) Electrodo de referencia | KCI, C ≥ 3,5 m °Disolución X | H2 | Pt fem = E(X)
- (II) Electrodo de referencia | KCI, $c \ge 3.5$ m °Disolución P | H2 | Pt fem = E(P) El símbolo " ° " representa una unión líquida y " | " representa una interfase. El pH de la disolución X, pH(X), se relaciona por definición con el de la disolución patrón de referencia, pH(P), mediante la relación(1):

$$pH(X) = pH(P) + \frac{E(P) - E(X)}{(RT/F)\ln 10}$$

Donde:

E(X), E(P) es la fuerza electromotriz de las celdas (I) y (II) respectivamente, expresada en volt;

R es la constante universal de los gases = 8,314 33 J mol-1 K-1;

T es la temperatura absoluta = $[t(^{\circ}C) + 273,15]$ K, y

F es la constante de Faraday = 96 487 C mol-1.

Puesto que el coeficiente (RT/F) tiene la dimensión de diferencia de potencial, pH es un número puro (¡no es una concentración!). Esta definición presupone que el potencial de unión líquida es el mismo entre el puente salino

y cualesquiera de las disoluciones X y P, o sea que el potencial residual de unión líquida, es igual a cero y que la respuesta del electrodo indicador (electrodo de hidrógeno) obedece la ley de Nernst. Con base en esta definición, el pH de una disolución problema X, pH(X), se determina sin ambigüedad después de asignar un valor de pH, para cada temperatura, a una o varias disoluciones patrón de referencia. Ello se realiza mediante una celda sin unión líquida e involucra un convenio relativo a un cálculo de coeficiente de actividad iónica. Con base en la definición "operacional" anterior, cada país establece su escala de pH por selección de una o varias disoluciones patrón primario de pH. Las escalas más comúnmente utilizadas son las del NIST en E. U. (National Institute of Standards and Technology) que utiliza siete patrones primarios y la escala de la British Standards en el Reino Unido que se basa solamente en el biftalato de potasio como único patrón de referencia de pH. La determinación rutinaria del pH se realiza de manera electrométrica con el electrodo de vidrio comercial en lugar del electrodo de hidrógeno considerado en las celdas (I) y (II) y un electrodo de referencia comercial. A una temperatura especificada, la determinación del pH proporciona un valor característico relacionado con el nivel de acidez intrínseca de la disolución examinada. Por el procedimiento de asignación del valor de pH a las disoluciones patrón, pH(P), se puede considerar que el pH de una disolución es un número representativo de la actividad del ión hidronio y en disoluciones cuyas concentraciones en electrólitos sean más pequeñas que 0,01 M, el valor del pH difiere poco del logaritmo del valor numérico de la concentración de protones hidratados, expresada en mol L-1.

Principio

El método se fundamenta en la existencia de una diferencia de potencial entre las dos caras de una membrana de vidrio, expuestas a disoluciones acuosas que difieren en su valor de pH. En primera aproximación, a temperatura constante, la magnitud de esta diferencia de potencial es directamente proporcional a la diferencia de pH entre dichas disoluciones. En este método, se efectúa la determinación electrométrica del pH con base en la

definición operacional antes expuesta. Sin embargo, en lugar de utilizar el electrodo de hidrógeno, se utiliza el electrodo de membrana de vidrio y un electrodo de referencia comercial. Debido a que el electrodo de vidrio y los electrodos de referencia comerciales tienen un comportamiento imperfecto, es preciso calibrar el dispositivo de determinación del pH con dos disoluciones patrón. Para ello, se sumergen los electrodos sucesivamente en dos disoluciones patrón operacional de pH, P1 y P2, a la misma temperatura que la disolución problema y seleccionadas de forma que el pH esperado para la disolución problema, pH(X), satisfaga la relación:

pH(P1) < pH(X) < pH(P2):

Electrodo de referencia || Disolución P1 || Electrodo de vidrio (fem = E(P1))

Electrodo de referencia || Disolución P2 || Electrodo de vidrio (fem = E(P2))

La calibración consiste en efectuar los ajustes apropiados del medidor de pH para que las lecturas proporcionadas por dicho equipo, sean las mismas que los valores de Ph asignados a los patrones operacionales utilizados. Este procedimiento de calibración permite compensar las deficiencias de respuesta del electrodo de vidrio. Para determinar el pH de la disolución problema, se sumergen los mismos electrodos ya calibrados en dicha disolución:

Electrodo de referencia comercial || Disolución X || Electrodo de vidrio (fem = E(X))

El medidor de pH correctamente calibrado permite obtener el valor de pH por lectura directa asumiendo:

- Que existe una relación lineal entre pH y E en el intervalo de pH definido por P1 y P2,
- Que el potencial de unión líquida es el mismo para las disoluciones patrón operacional de pH y la disolución problema. En estas condiciones, la relación entre el valor de pH de la disolución problema y el de las disoluciones patrón es:

$$pH(X) = pH(P_1) + \frac{E(X) - E(P_1)}{E(P_2) - E(P_1)} (pH(P_2) - pH(P_1))$$

Esta relación que corresponde a una determinación del pH de la disolución problema por interpolación entre los valores de las disoluciones patrón utilizadas, no requiere que la respuesta del electrodo de vidrio obedezca la ley de Nernst. Sin embargo, se recomienda que la eficiencia electromotriz del electrodo no sea menor que el 95%.

La determinación de pH para análisis de agua se realizó de acuerdo al método de prueba establecido en la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2000.

Se realizaron las mediciones de pH con el potenciómetro CORNING® modelo 450 de la siguiente manera:

Calibración del electrodo

- 1. Se comprobó el nivel de la solución de llenado del electrodo.
- Se sumergió el electrodo en diferentes soluciones amortiguadoras (pH 4, 7 y 10), enjuagando con agua destilada entre cada medición, con la finalidad de calibrarlo.
- 3. Se procedió a la medición del pH de las muestras de agua.

ANEXO D

DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA

Se determinó la dureza total en el agua antes y después del tratamiento por electrocoagulación con la finalidad de evaluar si dicho tratamiento disminuía la concentración de carbonatos contenidos en el agua.

Se procedió conforme a la Norma Oficial Mexicana para determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas (NMX-AA-072-SCFI-2001). Este método especifica el procedimiento para determinación de dureza en agua por titulación. La dureza se entiende como la capacidad de un agua para precipitar al jabón y esto está basado en la presencia de sales de los iones calcio y magnesio. La dureza es la responsable de la formación de incrustaciones en recipientes y tuberías, lo que genera fallas y pérdidas de eficiencia en diferentes procesos industriales como las unidades de transferencia de calor. El término dureza se aplicó en principio por representar al agua en la que era difícil (duro) de lavar y se refiere al consumo de jabón para lavado, en la mayoría de las aguas alcalinas esta necesidad de consumo de jabón está directamente relacionada con el contenido de calcio y magnesio. El método se basa en la formación de complejos por la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético con los iones calcio y magnesio. El método consiste en una valoración empleando un indicador visual de punto final, el negro de eriocromo T, que es de color rojo en la presencia de calcio y magnesio y vira a azul cuando estos se encuentran acomplejados o ausentes.

La dureza total del agua se evaluó mediante el kit Titrets® K-4585 de CHEMetrics. Este método de prueba para la determinación de dureza total por titulación emplea ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el cual en solución alcalina un complejo soluble quelado con iones de calcio y magnesio. La calmagita se utiliza como indicador. Los resultados se expresan como carbonato de calcio (CaCO₃).

Procedimiento de la prueba

1. Se colocaron 25 mL de la muestra de agua en un vaso.

- 2. Se rompió de manera gentil la punta de la ampolleta de vidrio en el anillo blanco, cerca del extremo con el tubo flexible de plástico.
- 3. Se colocó la ampolleta en el porta- ampolleta, atravesando el tubo flexible por el orificio pequeño del extremo.
- 4. Se sujetó el porta-ampolleta conteniendo la ampolleta en forma horizontal, presionando la barra de control firme y brevemente para absorber una pequeña cantidad de muestra dentro de la ampolleta. El contenido se transformó a color azul.
- 5. Se presionó nuevamente la barra de control varias veces, mezclando el contenido de la ampolleta cada vez que se absorbió un poco más de muestra, hasta lograr que el color azul se tornara a rosa.
- 6. Cuando el color del líquido de la ampolleta cambió a rosa, se removió la ampolleta del porta-ampolleta. Se sostuvo la ampolleta en forma vertical y se leyó la escala impresa en el cristal de la ampolleta. Los resultados se expresaron en ppm (mg/L) de carbonato de calcio (CaCO3).

ANEXO E

PRUEBA DE TOXICIDAD AGUDA

(Daphnia magna)

Los biensayos de toxicidad son pruebas de laboratorio destinados a caracterizar el efecto tóxico de un compuesto químico o una matriz compleja, sobre un grupo de individuos de una o varias especies. Estos son expuestos a condiciones controladas de laboratorio en diferentes concentraciones de la solución o matriz en estudio.

De manera general, los compuestos químicos provocan efectos adversos en los organismos, dependiendo fundamentalmente:

- a). La concentración de el o los compuestos tóxicos que se encuentran en el medio.
- b). El grado de exposición de los individuos a los compuestos tóxicos.
- c). El tiempo de exposición de los individuos a los compuestos tóxicos.
- d). sensibilidad de cada organismo a los compuestos tóxicos.
- e). La biodisponibilidad de estos compuestos en la solución o matriz.

Estos ensayos constituyen una herramienta eficaz para estudios focalizados en el efecto de los contaminantes sobre determinadas poblaciones y comunidades.

Bioensayos de Toxicidad Aguda

Los bioensayos de toxicidad aguda son aquellos que cuantifican la alteración causada por alguna sustancia tóxica o una matriz compleja como agua dulce o agua de mar, sobre los organismos de una especie en un tiempo breve de exposición (24 a 72). Esta alteración es observada sobre un parámetro que dé cuenta del compromiso vital del organismo, ya sea mortalidad, inmovilidad o alteración de la tasa de crecimiento.

Los principales parámetros de medición de la respuesta de toxicidad de los organismos de las sustancias o matrices a los que están siendo expuestos,

corresponden genéricamente a la determinación del CEn (concentración efectiva en el medio a la cual se reduce un parámetro fisiológico vital en un porcentaje n comparado con el de su valor control, ya sea tasas de crecimiento, movilidad, etc.). El más frecuentemente utilizado es CE50 (concentración efectiva 50). Para ensayos agudos se puede estimar por ejemplo CL50 (concentración a la cual se produce un 50 % de mortalidad para un ensayo determinado, DL50 (dosis que produce un 50% de mortalidad). Para ensayos agudos también se determina el LOEC (concentración más baja que genera algún efecto y el NOEC (concentración más alta que no origina efectos sobre la especie estudiada.

Las técnicas y las condiciones en que se realizan los bioensayos pueden variar de un laboratorio a otro, sin embargo con algunas especies se ha logrado llegar a una estandarización internacional de protocolos y técnicas para llevarla a cabo. Mundialmente se encuentran reconocidas varias organizaciones que han desarrollado guías de aplicaciones de bioensayos, como por ejemplo, la OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development) en Europa y la EPA (Environmentgal Protection Agency) en los Estados Unidos.

Entre los bioensayos estandarizados asociados al medio dulceacuícola encontraos bioensayos de toxicidad aguda con organismos del género Daphnia a 48 h.

El uso de bioensayos para evaluar la toxicidad sobre especies del medio acuático, permite la caracterización y el monitoreo de efectos tóxicos agudos y crónicos de los contaminantes sobre los organismos vivos de las aguas receptoras, ya sean estas de residuos industriales líquidos, residuos domiciliarios, mineros u otros. Además, su evaluación permite fijar criterios y normas estándares de calidad y también establecer programas de vigilancia que permitan obtener información continua acerca de la calidad de los efluentes, cursos de aguas y cuerpos de agua en general.

Procedimiento para la Prueba de Toxicidad Aguda

Para el desarrollo de pruebas de toxicidad aguda con *Daphnia magna* se emplea neonatos (< 24 horas de nacidos) expuestos a diferentes concentraciones de una muestra o de un agente tóxico durante un periodo de 48 horas. Como resultado de dicha exposición es posible determinar la concentración de la muestra o compuesto problema, que produce la muerte al 50% de la población de neonatos expuestos (concentración letal media ó CL50), con un nivel de confiabilidad del 95%.

Cuando no hay un conocimiento de la toxicidad de las muestras es recomendable llevar a cabo una prueba preliminar en la cual se prepara un amplio número de concentraciones sin réplicas (por ejemplo: 0.001, 0.01, 0.1, 1.0, 10.0 y 100.0%). Para la prueba se colocan 30mL de cada una de las diluciones en los vasos de prueba, se transfieren 10 neonatos y a las 24 horas se registra el número de organismos muertos. Con esta información podrá establecerse el intervalo de concentración en el cual se puede esperar el 0 y 100 % de mortalidad. Este intervalo se utiliza como guía para la preparación de las diluciones en las pruebas definitivas.

Para la preparación de las diluciones de las muestras se utiliza como medio de dilución agua dura reconstituida (180 y 160 mg/L) de carbonato de calcio, sin ningún suplemento. En la preparación del agua se deben determinar los parámetros de cultivo y mantenimiento de los organismos de prueba.

Preparación de las soluciones de prueba: muestras ambientales (efluentes y aguas superficiales). Para preparar las diluciones de la muestra se recomienda utilizar un factor de dilución de 0.5, el cual permite cubrir un amplio intervalo de dilución (por ejemplo: 3.125, 6.25, 12.5, 25, 50 y 100 %). Si se observa un amplio porcentaje de mortalidad durante las primeras horas del bioensayo, es necesario realizar más diluciones de la muestra y repetir el bioensayo.

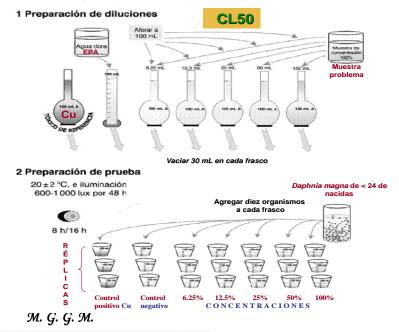
Las pruebas definitivas requieren por lo menos cinco diluciones, por lo que es necesario preparar un mínimo de 100 mL por dilución este volumen será suficiente para el llenado de las tres réplicas (100 mL en cada uno de los

frascos) de cada concentración. Como recipientes se pueden usar vasos de polietileno o de vidrio de 150 a 200 mL.

Además de las diferentes concentraciones de las muestras, se debe preparar junto con las respectivas réplicas un control negativo con agua dura reconstituida sin muestra problema y un control positivo con muestra de referencia (Cr, Pb, Cd, Hg... etc) en la concentración que, según la carta control previamente elaborada, corresponda a al CL50.

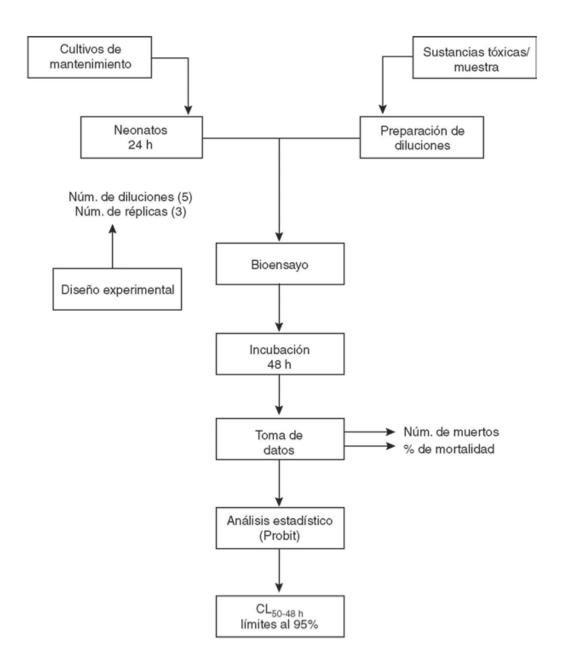
Una vez preparadas cada una de las soluciones, se transfieren 10 neonatos de menos de 24 h. de nacidos, a cada uno de los recipientes. Para realizar este procedimiento se puede utilizar una pipeta despuntada. Terminada la transferencia, se cubren los vasos con papel parafilm o papel alumnio y se colocan en una cámara bioclimática bajo condiciones controladas de iluminación (600 a 1000 lux; 8 h. de oscuridad por 16 h. de luz) y temperatura $(20 \pm 2~^{\circ}\text{C})$, por un periodo de 48 horas.

Transcurriendo el tiempo establecido se revisa los frascos de prueba y se registra el número de organismos muertos en cada uno. La muerte se reconoce por la carencia de movilidad o la ausencia de ritmo cardiaco. Antes de efectuar las lecturas se agitan los recipientes en forma circular para reactivar el movimiento de los organismos que se posan en inmóviles en el fondo. Aquellos que no presenten movilidad pueden observarse con un microscopio estereoscópico para confirmar la ausencia de de ritmo cardiaco.



178

Protocolo de prueba con Daphnia magna



Expresión de los resultados.

Cálculo de la CL50

Para el cálculo de la CL50 y sus respectivos límites de confianza al 95 %, se utiliza un paquete estadístico, que permita estimar la CE50 o la CL50 ajustando los datos de mortalidad mediante una técnica de probabilidad para estimar los valores que siguen una distribución logarítmica de tolerancias. El porcentaje de organismos afectados o muertos por la acción tóxica de una sustancia se transforma en unidades probit. Esta transformación permite el ajuste a una línea de regresión, en la cual la concentración perteneciente al probit 0.5, corresponderá a la cantidad de sustancia capaz de generar el efecto estudiado en la mitad de la población.

Una de las restricciones del método es que para el cálculo de la CE50 0 CL50 deben obtenerse valores intermedios entre 0 y 100% de mortalidad.

Aceptabilidad de los resultados

La mortalidad en el control no debe de exceder del 10%.

La concentración final de oxígeno disuelto debe ser mayor de 2.0 mg/L.

La CL50 para el tóxico de referencia deberá estar dentro de los límites de confianza preestablecidos en la carta control. En caso de emplear un control positivo de concentración cercana a la CL50, los valores de mortalidad obtenidos deberán encontrarse cercanos al 50%. Se puede considerar aceptable el encontrar mortalidades entre el 33 y 57%.

ANEXO F

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)

Todos los elementos tienen la capacidad de absorber la radiación electromagnética a la misma longitud de onda que el elemento que emite la radiación. Esta propiedad elemental es la base de la espectrofotometría de absorción atómica (Haven, 1980).

La espectroscopia de absorción atómica (a menudo llamada AA) es un método instrumental de la Química analítica que determina una gran variedad de elementos al estado fundamental como analitos. Es un método instrumental que esta basado en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. La niebla atómica es desolvatada y expuesta a una energía, a una determinada longitud de onda emitida, ya sea por una Lámpara de Cátodo Hueco construida con el mismo analito a determinar o una Lámpara de Descarga de Electrones (EDL). Normalmente las curvas de calibración no cumplen la Ley de Beer-Lambert en su estricto rigor.



Equipo de Absorción Atómica (AA) asociado a un Generador de Hidruros

La temperatura de la llama es lo bastante baja para que la llama de por sí no excite los átomos de la muestra de su estado fundamental. El nebulizador \mathcal{M} . G. G. \mathcal{M} .

y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito es hecha por el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito.

Atomización con llama

En un atomizador con llama la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante mezclado con el gas combustible y se transforma en una llama donde se produce la atomización. El primer paso es la desolvatación en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego, la disociación de la mayoría de estas moléculas produce un gas atómico.

Tipo de llama empleada para determinación de aluminio en agua

Combustible	Oxidante	Temperatura	Vel. de Combustión
Acetileno	Óxido nitroso	2600-2800	285

Estructura de llama

Las regiones más importantes de la llama son la zona de combustión primaria secundaria y zona interzonal, esta última es la zona más rica en átomos libres y es la más ampliamente utilizada.

Perfiles de temperatura

La temperatura máxima se localiza aproximadamente 1 cm por encima de la zona de combustión primaria.

Atomizadores de llama

El aerosol formado por el flujo del gas oxidante, se mezcla con el combustible y se pasa a través de una zona de flectores que eliminan las gotitas que no sean muy finas. Como consecuencia de la acción de estas, la mayor parte de la muestra se recoge en el fondo de una cámara y se drena hacia un contenedor de desechos. El aerosol, el oxidante y el combustible se \mathcal{M} . G. G. \mathcal{M} .

queman en un mechero provisto de una ranura de 1 mm o 2 de ancho por 5 ó 10 mm de longitud. Estos mecheros proporcionan una llama relativamente estable y larga, estas propiedades aumentan la sensibilidad y la reproducibilidad.

Reguladores de combustibles y oxidantes

Los caudales de oxidante y combustible constituyen variables importantes que requieren un control preciso es deseable poder variar cada uno de ellos en un intervalo amplio para poder encontrar experimentalmente las condiciones óptimas para la atomización

Características del funcionamiento de los atomizadores de llama

Señal de salida

La señal del detector aumenta al máximo algunos segundos después de la ignicion y cae rápidamente a cero cuando los productos de atomización salen fuera.

Atomización en vapor frío

La técnica de vapor frío solamente aplicable a la determinación de mercurio ya que es el único elemento metálico que tiene una presión vapor apreciable a temperatura ambiente.

Fuentes de radiación

Los métodos analíticos basados en la absorción atómica son potencialmente muy específicos, ya que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0,002 a 0,0005 nm) y las energías de transición electrónica son específicas de cada elemento.

Lámpara de cátodo hueco

Este tipo de lámparas consiste en un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico cerradas herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón / argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo esta constituido con el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien, sirve de soporte para una capa de dicho metal. Una parte de estos átomos se excitan con la luz que pasa a través de ellos y, de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica, los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiendo de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes del vidrio. La configuración cilíndrica del cátodo tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo metálico, este diseño aumenta la probabilidad de que la redepositación sea en el cátodo y no sobre la pared del vidrio.

Instrumentos de haz sencillo

Consiste en una fuente de cátodo hueco, un contador o una fuente de alimentación de impulsos, un atomizador, un espectrofotómetro sencillo de red de difracción y un detector. El haz de luz proveniente de la fuente pasa directamente a través de todos los componentes del instrumento hasta llegar al detector.

Instrumentos de doble haz

Básicamente consta de las mismas partes que el sistema de haz sencillo, sólo que el haz que proviene de la fuente de cátodo hueco se divide mediante un contador reflejante y un divisor de haz, una mitad pasa a través de la llama y la otra es enviada por un paso óptico interno. Los dos haces se encuentran nuevamente en el mismo camino óptico mediante un espejo semiplateado o recombinador antes de entrar al monocromador.

Monocromadores

Existen diversas combinaciones y distribuciones de los componentes ópticos dentro de un monocromador que buscan optimizar la calidad del \mathcal{M} . \mathcal{G} . \mathcal{G} . \mathcal{M} .

espectro generado. Las más comunes son las denominadas, <u>prisma</u> de Nicoll o el de Litrow y Zcerny-Turner para sistemas convencionales con redes de difracción holográficas. También se están comenzando a utilizar monocromadores con redes Echelle.

Detectores

El detector es el dispositivo encargado de captar la señal óptica proveniente del monocromador y transformarlo en una señal electrónica capaz de ser convertida en un valor legible. El más común es el fotomultiplicador, tubo de vacío provisto de placas fotosensibles que recibe los fotones, los convierte en impulsos electrónicos y multiplica hasta obtener la suficiente intensidad eléctrica. En años reciente se están utilizando también los detectores de estado sólido CCD, de alta sensibilidad asociados a los monocromadores Echelle.

Interferencias

Se producen cuando la absorción o emisión de una especie interferente se solapa o aparece muy próxima a la absorción o emisión del analito, de modo que su resolución por el monocromador resulte imposible. Las interferencias químicas se producen como consecuencia de diversos procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito. Dado que las líneas de emisión de las fuentes de cátodo hueco son muy estrechas es rara la interferencia debida a la superposición de las líneas, para que exista esta interferencia la separación entre las dos líneas tiene que ser menor a 0,1 <u>Å</u>. Algunos instrumentos poseen Slit (rendija) y monocromadores muy finos que pueden discernir en 0,1 nm de diferencia. Algunas matrices presentan señal de ruido que se elimina con el background del instrumento permitiendo resultados reproducibles.

Formación de compuestos poco volátiles

El tipo más común de interferencia es el producido por aniones que forman compuestos de baja volatilidad con el analito y reducen así su velocidad de

atomización lo que origina resultados menores a los esperados. (Haven, 1980; http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_absorci%C3%B3n_at%C3%B3 mica).